www.ptcer.pl/mccm

MATERIAŁY CERAMICZNE /CERAMIC MATERIALS/, 63, 3, (2011), 519-523

Jednoetapowy proces syntezy i spiekania spinelu $MgAl_2O_4$ z zastosowaniem metody *Hot Isostatic Pressing*

Adam Witek*, Krzysztof Perkowski, Marcin Osuchowski, Irena Witosławska, Paulina Tymowicz-Grzyb, Gustaw Konopka, Artur Oziębło

Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych, Zakład Nanotechnologii, ul. Postępu 9, 02-676 Warszawa
*e-mail: a.witek@icimb.pl

Streszczenie

Przedstawiamy wstępne prace mające na celu otrzymanie spinelu magnezowo-glinowego o dobrych właściwościach optycznych w procesie jednoczesnej syntezy i spiekania w kapsułach, przy zastosowaniu metody prasowania izostatycznego na gorąco (HIP). Proces ten był prowadzony, zarówno z użyciem nanometrycznego proszku tlenku glinu i submikronowego proszku tlenku magnezu, w temperaturze 1750°C przy ciśnieniu 200 MPa. Przedstawiono szczegóły konstrukcyjne kapsuły zabezpieczającej przed niepożądanym kontaktem materiałów wsadowych z kapsułą kwarcową.

Słowa kluczowe: ceramika transparentna, spinel, $MgAl_2O_4$, HIP, proszek nanometryczny

***IN SITU* SYNTHESIS AND SINTERING OF THE $MgAl_2O_4$ SPINEL USING HOT ISOSTATIC PRESSING**

The preliminary results are reported on the *in situ* synthesis and sintering of aluminium-magnesium spinel with unique optical properties by using encapsulation enhanced hot isostatic pressing (HIP). The process has been provided at a temperature of 1750°C and under a pressure of 200 MPa, using alumina nanopowder and magnesia mikropowder. A method of capsule preparation, preventing undesirable contact of the precursors with silica capsule, is presented in detail.

Keywords: Transparent ceramics, Spinel, $MgAl_2O_4$, HIP, Nanopowder

1. Wprowadzenie

W ostatnich latach kluczowym zagadnieniem jest otrzymywanie dużych, przeświecalnych elementów ceramicznych. Ograniczenia metod syntezy monokryształów – ze względu na wysoką czystość surowców wyjściowych, długi czas procesu, ograniczenia wielkości wytwarzanych monokryształów, ściśle określone warunki procesu – przyczyniają się do zwrócenia większej uwagi na materiały polikrystaliczne i możliwość ich wykorzystania w procesie otrzymywania transparentnej ceramiki polikrystalicznej. Do tej grupy materiałów należy spinel $MgAl_2O_4$, który wykazuje szereg pożądanych cech takich jak wysoka odporność mechaniczna i chemiczna w podwyższonej temperaturze, wysoka twardość, dobre właściwości dielektryczne oraz optyczne w zakresie widzialnym do bliskiej podczerwieni [1]. Spinel magnezowo glinowy $MgAl_2O_4$ wykorzystywany jest do produkcji zaawansowanej ceramiki obejmującej elementy osłon detektorów podczerwieni, sensorów wilgoci, pancerzy oraz izolatorów [2, 3].

Ceramiczne elementy ze spinelu magnezowo-glinowego w większości przypadków wytwarzane są dwuetapowo. W pierwszym etapie wytwarzany jest spinel przy wykorzystaniu współstrącenia prekursorów tlenkowych z wodnych roztworów węglanów, azotanów i innych soli magnezu i glinu – tzw. metody mokre. Spinel może być również syntezowany w wyniku reakcji w fazie stałej pomiędzy tlenkiem glinu i magnezu w temperaturze do 1500°C [1].

W drugim etapie otrzymany spinel jest zazwyczaj rozdrabniany, dodawane są środki ułatwiające formowanie materiału w wybrane kształty, a następnie jest on spiekany w temperaturze powyżej 1600°C. Jednoczesna synteza i spiekanie spinelu w wybrany kształt, poprzez prowadzenie procesu w fazie stałej pomiędzy tlenkiem magnezu i glinu, nie prowadzi do uzyskania tworzyw całkowicie gęstych. W trakcie tworzenia nowej fazy spinelu następuje rozszerzalność materiału o około 5 % [4]. W celu uzyskania ceramiki o gęstości teoretycznej, wymagane jest uzyskanie materiału pozbawionego resztkowych porów i innych defektów strukturalnych.

Obecnie ocenia się, że aby materiał ceramiczny wykazywał transmisję optyczną zbliżoną do transmisji monokryształu, jego porowatość powinna być nie większa niż kilka setnych procenta w stosunku do objętości materiału [5]. Otrzymywanie gęstej ceramiki o tak niskiej porowatości może być realizowane dwiema metodami.

Jedną z tych metod jest spiekanie kształtek ceramicznych uformowanych z nanomateriału wyjściowego. Mate-

riał startowy w postaci nanoproszku poddany odpowiednio długotrwałemu procesowi spiekania gwarantuje wypełnienie porów w stopniu zapewniającym przezroczystość ceramiki. Niestety niepożądanym efektem ubocznym długotrwałego spiekania jest nadmierny rozrost ziaren, niekiedy do rozmiaru > 150 μm [6]. Oczywiście taki rozrost ziaren skutkuje także odpowiednim obniżeniem parametrów mechanicznych ceramiki spinelu magnezowo-glinowego.

Drugą metodą, która w konsekwencji pozwala na ograniczenie rozrostu ziarna, jest wstępne, krótkotrwałe spiekanie kształtek, celem otrzymania ceramiki o zamkniętej porowatości, a następnie finalne jej spieczenie z wykorzystaniem techniki izostatycznego prasowania na gorąco (*hot isostatic pressing* - HIP).

Ciśnienie odpowiedzialne za zmniejszanie się i zamykanie porów w procesie swobodnego spiekania w pierwszym przybliżeniu daje się wyrazić jako [7]:

$$p = \frac{2\gamma_{SV}}{r} \tag{1}$$

gdzie γ_{sv} jest energią powierzchniową porów o promieniu r.

Dla typowych energii powierzchniowych γ_{sv} = 1 [J/m^2] i promienia r = 100 [nm], ciśnienie p = 20 [MPa] jest o rząd wielkości mniejsze od typowych ciśnień używanych w procesie prasowania izostatycznego na gorąco, które wynoszą nawet 200 MPa. Tym samym użycie techniki HIP istotnie wspomaga proces spiekania, pozwalając na redukcję porowatości w znacznie krótszym czasie, co w konsekwencji zapobiega rozrostowi ziaren.

Metodą prasowania izostatycznego na gorąco otrzymano szereg przezroczystych próbek spinelu $MgAl_2O_4$ [8-10]. Użyto metodę, znaną w literaturze jako *HIP Post Sintering Method*, która posiada immanentne ograniczenia rzutujące na stan finalny otrzymywanych tworzyw ceramicznych. Proces spiekania odbywa się dwuetapowo. W pierwszym etapie, polegającym na spiekaniu swobodnym, następuje zamknięcie porów i odpowiedni rozrost ziaren. Ponadto zamykające się pory zatrzymują gaz atmosfery, w której odbywa się proces, pod warunkiem, że nie jest to spiekanie w próżni. Drugim etapem jest prasowanie izostatyczne na gorąco.

W przypadku spinelu $MgAl_2O_4$, gdzie wstępne spiekanie przebiega w temperaturze około 1700°C, spiekanie próżniowe może skutkować procesami redukcyjnymi i niedoborami tlenu w otrzymanej ceramice. Powtórne wygrzewanie w atmosferze powietrza przywraca skład stechiometryczny, skutkuje jednak znów rozrostem ziaren. Wstępne spiekanie w atmosferze powietrza z kolei powoduje zamknięcie w porach domieszki azotowej, która w procesie HIP może zostać przeniesiona do struktury materiału.

Od wyżej wymienionych wolna jest metoda zaproponowana w niniejszej pracy polegająca na jednoczesnej syntezie i spiekaniu spinelu $MgAl_2O_4$.

2. Część eksperymentalna

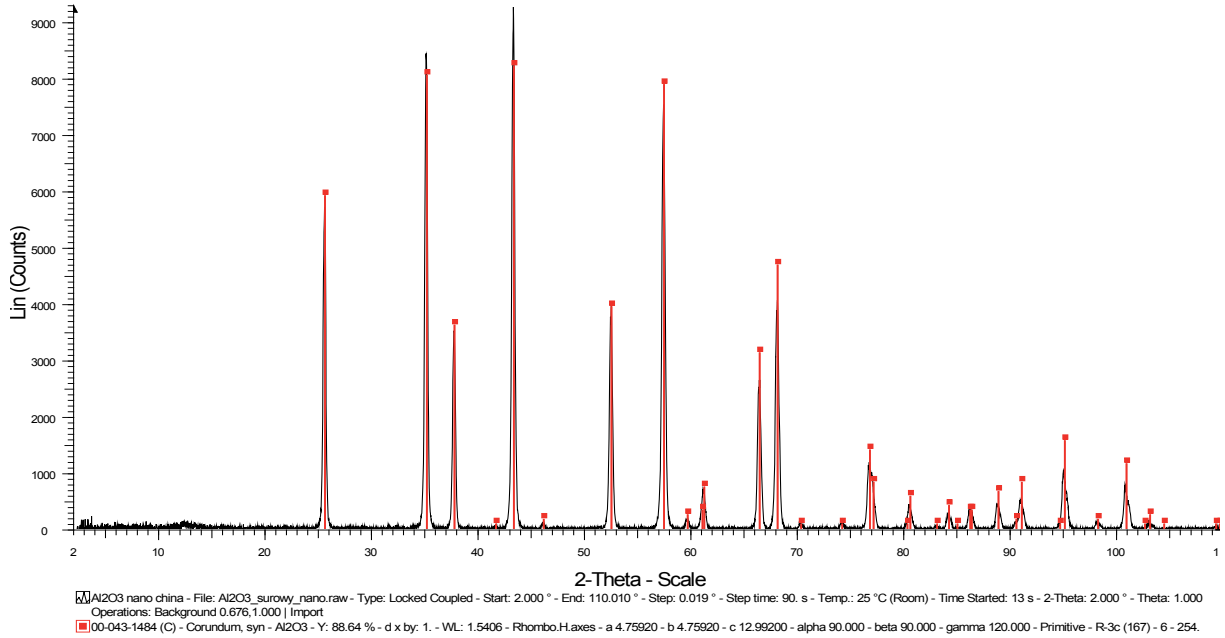
2.1. Charakterystyka materiałów

Materiałami wyjściowymi do procesu był nanoproszek tlenku glinu o czystości 99,99 % o symbolu TM-DAR firmy Taimei Chemicals CO. oraz tlenek magnezu o czystości 99,9 % firmy POCH SA.

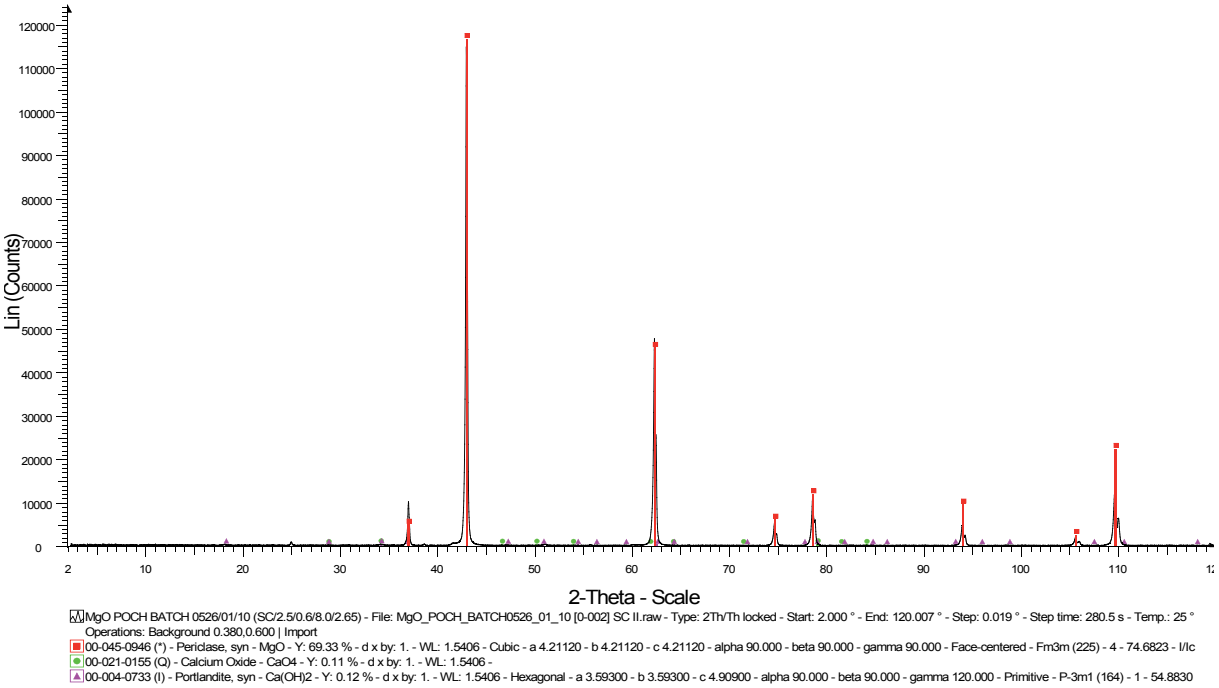
Dla obu materiałów wykonano analizę składu fazowego jakościowego przy użyciu dyfraktometru rentgenowskiego D8 Discover firmy Bruker AXS. Rejestrację danych przeprowadzono w zakresie kątowym 2-90°2Θ, stosując promieniowanie CuKα, krok 0,02° i czas zliczeń wynoszący dwie sekundy na krok.

Na Rys. 1 przedstawiono dyfraktogram tlenku glinu. Stwierdzono, że jedyną fazą krystaliczną, występującą w próbce, w koncentracji umożliwiającej wykrycie, jest korund (α-Al_2O_3).

Na Rys. 2 przedstawiono dyfraktogram tlenku magnezu. W badanej próbce stwierdzono obecność MgO w ilości 99,2 % oraz $Ca(OH)_2$ 0,8 %.



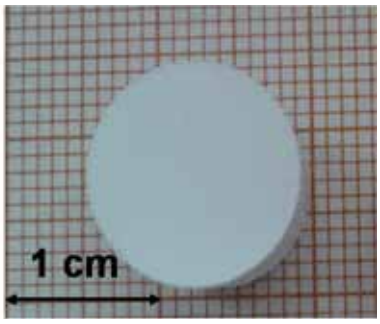
Rys. 1. Dyfraktogram tlenku glinu firmy TM-DAR.
Fig. 1. X-ray diffraction pattern of alumina powder TM-DAR.



Rys. 2. Dyfraktogram tlenku magnezu firmy POCH.
Fig. 2. X-ray diffraction pattern of magnesia powder POCH.

2.2. Przygotowanie próbek

Proszki tlenków glinu i magnezu zostały wymieszane w stosunku odpowiadającym stechiometrii spinelu $MgAl_2O_4$. Uzyskana w ten sposób mieszanina była następnie prasowana jednoosiowo w formie cylindrycznej pod ciśnieniem 100 MPa. W efekcie prasowania otrzymano zwarte pastylki o średnicy 1 cm i wysokości kilku milimetrów (Rys. 3).



Rys. 3. Wstępnie sprasowana mieszanina proszków MgO i Al_2O_3. Skład mieszaniny odpowiada stechiometrii spinelu $MgAl_2O_4$.
Fig. 3. Initially pressed mixture of MgO and Al_2O_3 powders. The mixture composition corresponds to stoichiometry of $MgAl_2O_4$.

Tak przygotowane pastylki zostały umieszczone w tulejkach z heksagonalnego azotku boru, które następnie zostały zaślepione z obu stron cylindrycznymi kształtkami z azotku boru. Całość została umieszczona w kapsule kwarcowej, którą wygrzewano w 600°C przy jednoczesnym zastosowaniu próżni dynamicznej. Po ośmiu godzinach desorpcji tlenu, azotu oraz H_2O z objętości próbki, kapsuła została zamknięta za pomocą palnika wodorowego, a następnie odcięta od układu próżniowego (Rys. 4). Tuleja z azotku boru miała za zadanie odizolować wsad od kontaktu z kapsułą kwarcową i uniemożliwić reakcję w fazie stałej pomiędzy kształtką mieszaniny MgO i Al_2O_3 a kwarcem.

2.3. Jednoetapowy proces syntezy i spiekania

Zamkniętą pod próżnia kapsułę umieszczono w komorze urządzenia do wysokotemperaturowego spiekania pod ciśnieniem produkcji firmy EPSI (Rys. 5).

Proces jednoczesnej syntezy i spiekania rozpoczęto od podniesienia ciśnienia w układzie do 1 MPa, a następnie zwiększano stopniowo temperaturę do 1350°C, czyli temperatury mięknięcia materiału, z którego została wykonana kapsuła. W następnym etapie zwiększono temperaturę do 1750°C i ciśnienie do 200 MPa. Warunki te były utrzymywane przez 60 minut. W trakcie procesu ciśnienie gazu roboczego (argon) zostało przeniesione, poprzez plastyczne w tych warunkach temperaturowych ściany kapsuły, na materiał wsadu. Mieszanina tlenków poddawana temperaturze i ciśnieniu ulegała reakcji w fazie stałej.

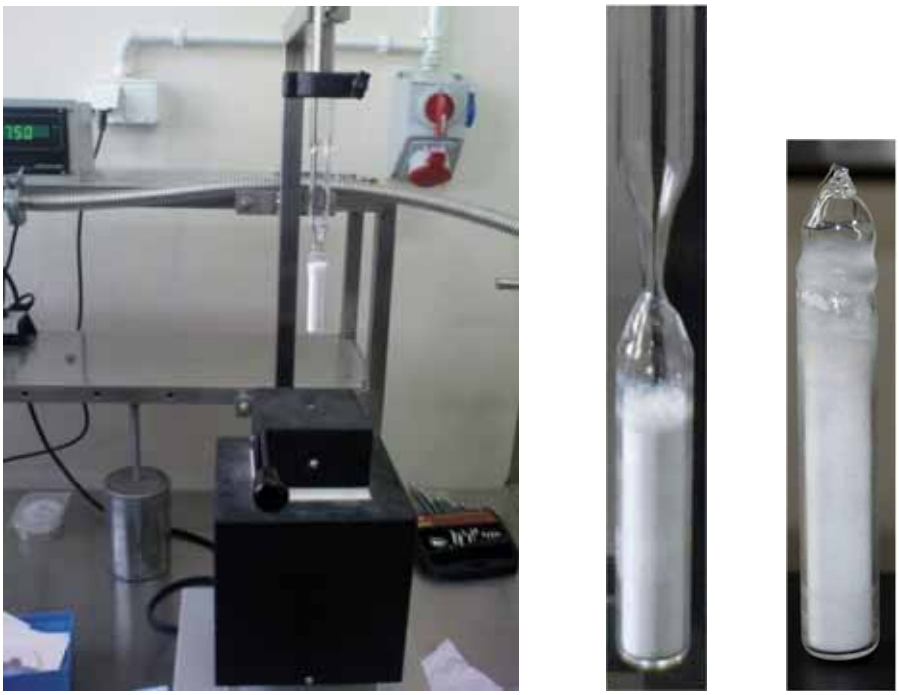
Po etapie przetrzymania w zadanych warunkach ciśnienia i temperatury, komora prasy izostatycznej na gorąco (HIP) została poddana chłodzeniu i redukcji ciśnienia. Szczegółowy przebieg zależności ciśnienia i temperatury w funkcji czasu został przedstawiony na Rys. 6.

Po zakończeniu procesu kapsułę, która zachowała szczelność rozpiłowano piłą diamentową i z tulei z azotku boru wyjęto wsad, posiadający postać dobrze spieczonej pastylki ceramicznej.

3. Analiza wyników

W celu identyfikacji materiału, otrzymanego w procesie jednoczesnej syntezy i spiekania spinelu glinowo magnezowego, przeprowadzono analizę rentgenowską ceramiki otrzymanej w tym procesie przy pomocy dyfraktometru D8 Discover.

Dyfraktogram zamieszczony na Rys. 7 wskazuje jednoznacznie, że otrzymana ceramika jest spinelem glinowo-



a) b) c)

Rys. 4. Układ próżniowy do desorpcji zanieczyszczeń: a) widok ogólny, b) kapsuła w trakcie desorpcji, c) kapsuła zamknięta.
Fig. 4. Vacuum system for desorption of contaminations: a) general view, b) a capsule during desorption, c) a closed capsule.

Rys. 5. Urządzenie do prasowani izostatycznego na gorąco (HIP) w Zakładzie Nanotechnologii ICiMB.
Fig. 5. Hot isostatic press in the Department of Nanotechnology in ICiMB.

magnezowym. Szczegółowa analiza pików charakterystycznych wskazuje na rozmiar krystalitów w tak otrzymanym spinelu na 50 nm, co koresponduje z rozmiarami krystalitów wyjściowego nanoproszku Al_2O_3.

Gęstość pozorna tak otrzymanej próbki spinelu, zmierzona metodą Archimedesa, wyniosła 3,44 g/cm^3, co wskazuje na zagęszczenie wynoszące 96,1 % gęstości teoretycznej.

4. Podsumowanie

Po raz pierwszy w Zakładzie Nanotechnologii Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych otrzymano spinel magnezowo-glinowy w jednoczesnym procesie syntezy i spiekania materiału. Stwierdzono, że proces wysokotemperaturowego spiekania pod ciśnieniem prowadzi do otrzymania litej nanoceramiki, a symultaniczne zastosowanie temperatury i ciśnienia zapobiega rozrostowi krystalitów. Jednak otrzymany materiał spinelu magnezowo–glinowego, ze względu na niedostateczną gęstość i resztkową porowatość, nie wykazywał oczekiwanych właściwości optycznych.

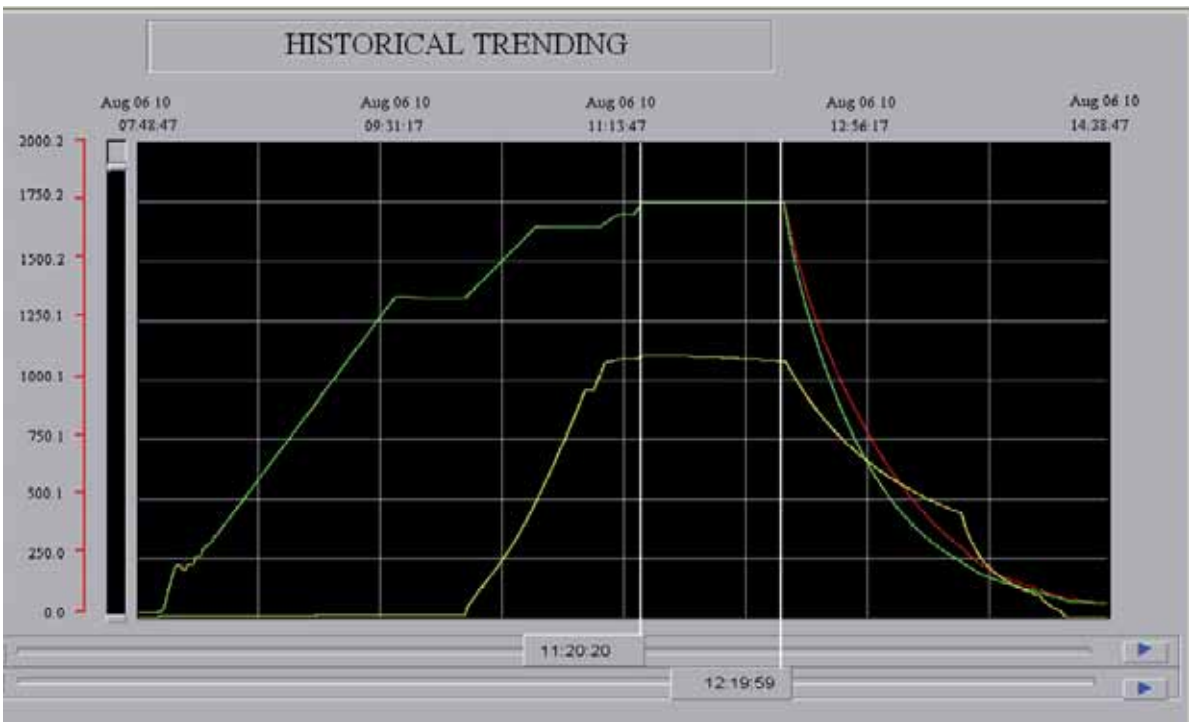
Otrzymanie przezroczystej nanoceramiki spinelu magnezowo-glinowego wymaga zarówno doboru surowców do syntezy, jak również optymalizacji warunków procesu prasowania izostatycznego na gorąco. W dalszych pracach prowadzonych w Zakładzie Nanotechnologii zagadnienie otrzymywania transparentnych materiałów ceramicznych będzie kontynuowane.

Podziękowania

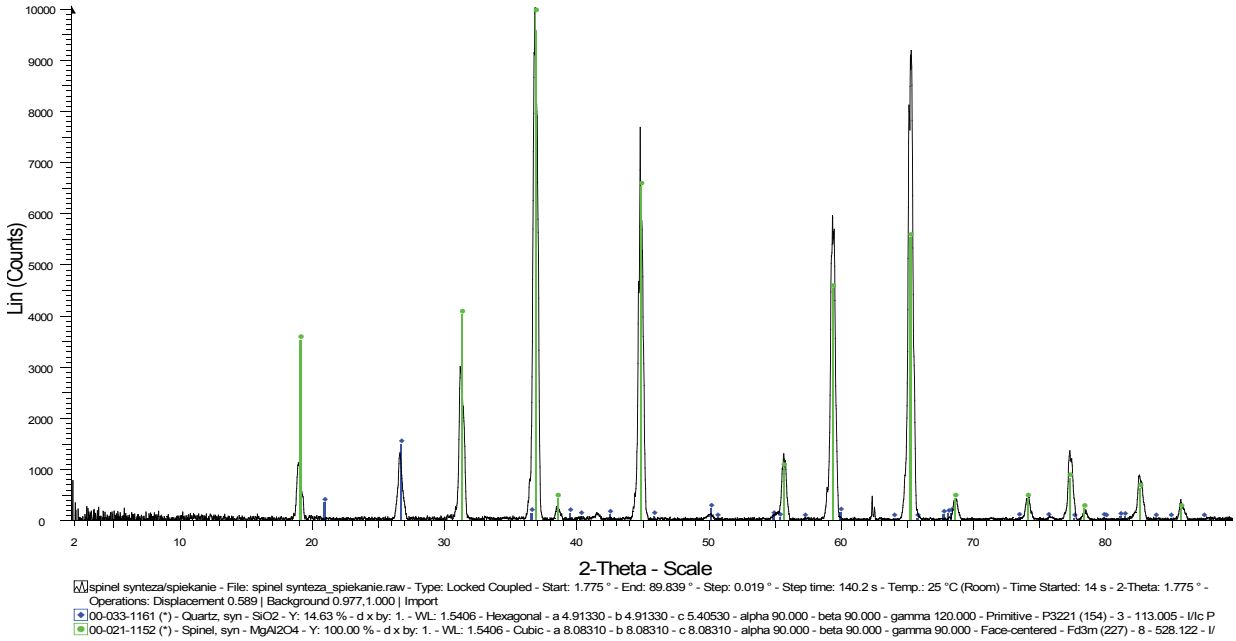
Praca została wykonana w ramach projektu rozwojowego Nr NR08-0006-10 /2010 pt: „Opracowanie technologii wytwarzania ceramicznych materiałów optycznych i laserowych nowej generacji".

Literatura

[1] Ganesh I., Reddy G.J., Sundararajan G., Olhero S. M.: „Influence of processing route on microstructure and mechanical properties of $MgAl_2O_4$ spinel", Ceram. Int., 36, (2010), 473–482.
[2] Ji-Guang L., Ikegami T., Jong-Heum L., Mori T.: „Fabrication of translucent magnesium aluminate spinel ceramics", J. Am. Ceram. Soc., 83, 11, (2000), 2866–2868.
[3] LaReoche A., Rzenburg K., Voyles J., Fehrenbacher L., Gilde G.: An economic comparison of hot pressing vs. pressureless sintering for transparent spinel armor, The Am. Ceram. Soc., John Wiley and Sons, Inc., 2008, 55–62.
[4] Nakagawa Z.E., Enomoto N., Yi I.s., Asano K.: Proc. of Unitecer'95 Congress, Tokyo, 1995, 379–386.
[5] Apetz R., Van Bruggen M.P.B.: „Transparent alumina : A light scattering Model", J. Am. Ceram. Soc., 86, (2003), 3, 480-486.



Rys. 6. Zależność czasowa ciśnienia i temperatury w procesie syntezy z jednoczesnym spiekaniem spinelu $MgAl_2O_4$.
Fig. 6. Temperature dependence of pressure and temperature in the process of simultaneous synthesis and sintering of spinel $MgAl_2O_4$.



Rys. 7. Dyfraktogram identyfikujący jednoznacznie próbkę powstałą w procesie jednoczesnej syntezy i spiekania jako spinel magnezowo–glinowy.
Fig. 7. X-ray diffraction patterns which indentifies unequivocally the sample formed during simultaneous synthesis and sintering as magnesium-aluminium spinel.

[6] Dericioglu A.F., Kagawa Y.: „Effect of grain boundary microcracking on the light transmittance of sintered transparent $MgAl_2O_4$", J. Eur. Ceram. Soc., 23, (6), 2003, 951-959.
[7] Lee Sang-Ho, Kupp E.R., Stevenson A.J., Anderson J.M., Messing G.L., Li X. i in.: „Hot Isostatic Pressing of transparent Nd:YAG Ceramics", J. Am. Ceram. Soc., 92, 7, (2009), 1456-1463.
[8] Gilde G., Patel P., Patterson P., Blodgett D., Duncan D., Hahn D.: „Evaluation of Hot Pressing and Hot Isostatic Pressing Parameters on the Optical Properties of Spinels", J. Am. Ceram. Soc., 88, 10, (2005), 2747-51.
[9] Tsukuma K.: „Transparent $MgAl_2O_4$ Spinel Produced by HIP Post-Sintering", J. Ceram. Soc. Jpn., 114, (2006), [10], 802-6.
[10] Shimada M., Endo T., Saito T., Sato T.: „Fabrication of Transparent Spinel Polycrystalline Materials", Matter. Lett., 28, (1996), 413-15.

♦

Otrzymano 12 września 2011, zaakceptowano 12 października 2011