

<https://doi.org/10.51301/ejsu.2024.i3.01>

## Influence of Thermal Annealing Conditions on the Processes of Phase Transformations in Aluminium-Magnesium Ceramics Doped with Scandium

K.K. Kadyrzhanov<sup>1\*</sup>, E. Nashekina<sup>1</sup>, A.L. Kozlovskiy<sup>1,2</sup>, D.I. Shlimas<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan

<sup>2</sup>Institute of Nuclear Physics, Almaty, Kazakhstan

\*Corresponding author: [kayrat.kadyrzhanov@mail.ru](mailto:kayrat.kadyrzhanov@mail.ru)

**Abstract.** In modern materials science, much attention is paid to the production of new types of ceramics that have increased resistance to external influences, as well as high strength parameters. At the same time, among the ceramics one can single out aluminum-magnesium spinel, which has a unique combination of properties that open up opportunities for its use as structural materials in the nuclear industry and aircraft construction, as well as metallurgy in the manufacture of crucibles for smelting metals. It should also be noted that recently special attention has been paid to research aimed at improving the properties of these ceramics by doping or alloying them, which makes it possible to change their properties and increase resistance to external influences. The purpose of this study is to study the effectiveness of scandium doping of aluminum-magnesium spinel ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) obtained using the method of mechanochemical solid-phase synthesis, on changing the dynamics of phase transformation processes. The choice of ceramics based on  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  spinel as objects of study is due to the great prospects for its use in structural materials science, due to the unique physicochemical and strength properties, and the addition of scandium to the composition of this ceramic makes it possible to increase resistance to external influences and increase crack resistance. Using the method of X-ray phase analysis, it was found that an increase in the annealing temperature of alumina-magnesium ceramics doped with scandium leads to an enrichment of the composition with the  $\gamma$ -phase of aluminum oxide, with the formation of a substitutional solid solution of the  $\text{MgAl}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$  type, and also to a decrease in the concentration of the  $\text{ScAlMgO}_4$  phase. At an annealing temperature of  $1500^\circ\text{C}$ , inclusions are formed in the composition of ceramics in the form of an  $\text{MgAl}$  intermetallic phase with a high degree of structural ordering of the crystal lattice (the deformation distortion factor is  $-0.35$  (compression strain)).

**Keywords:** aluminum-magnesium ceramics, phase transformations, impurity inclusions, structural deformations, X-ray phase analysis.

### 1. Введение

Как известно, алюмо-магниевые керамики со структурой шпинели типа  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  являются одним из типов композиционных материалов, которые комбинируют преимущества алюминия и магния, что позволяет создавать материал с уникальными свойствами, имеющий широкое применение в авиационной и космической промышленности. Они обычно имеют низкую плотность, что делает их привлекательными для применения в легком машиностроении и авиационной промышленности, где требуется высокая прочность при небольшом весе [1-3]. Они также обладают хорошими теплоизоляционными свойствами, что делает их полезными для применения в высокотемпературных условиях. Использование данных типов керамик позволяет изготавливать легкие и прочные компоненты для самолетов, ракет, спутников и других аэрокосмических систем. Они также обладают химической инертностью и отличной коррозионной стойкостью и могут выдерживать высокие температуры, что делает их полезными для широкого спектра применений. Так, к примеру, в электронике использование данных

типов керамик позволяет создавать компоненты для электронных устройств с высокой теплопроводностью и изоляционными свойствами [4,5]. Также они могут применяться в качестве изоляционных материалов, подложек для электронных компонентов и термостойких покрытий [6,7]. В медицине использовать их в качестве имплантатов и ортопедических протезов благодаря их биосовместимости и прочности [8,9].

Одним из способов повышения устойчивости керамик к внешним воздействиям является их допирование различными компонентами, в частности, скандием или его оксидом. Использование данного элемента, как правило, обусловлено возможностью формирования твердых фаз замещения, связанных с частичным замещением ионов алюминия и магния скандием, что в свою очередь приводит к изменению структурных параметров. Допирование скандием может влиять на механические, электрические и термические свойства алюмо-магниевых керамик [10]. Использование данного соединения в качестве допанта обусловлено возможностями инициализации процессов фазовых трансформаций, связанных с образованием

© 2024. K.K. Kadyrzhanov, E. Nashekina, A.L. Kozlovskiy, D.I. Shlimas

[kayrat.kadyrzhanov@mail.ru](mailto:kayrat.kadyrzhanov@mail.ru); [na6ekina.es@gmail.com](mailto:na6ekina.es@gmail.com); [kozlovskiy.a@inp.kz](mailto:kozlovskiy.a@inp.kz); [shlimas@mail.ru](mailto:shlimas@mail.ru)

Engineering Journal of Satbayev University. eISSN 2959-2348. Published by Satbayev University

This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), which permits unrestricted reuse, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

твердых растворов внедрения или замещения, что в последствии сказывается на изменении свойств керамических материалов. Так, к примеру, скандий может образовывать твердые растворы с алюминием и магнием, что приводит к укреплению структуры материала и снижению деформаций [11,12]. Допирование скандием может повысить термическую стабильность керамики. Скандий имеет высокую температуру плавления и низкую склонность к диффузии, что делает его эффективным стабилизатором структуры при высоких температурах [13-15]. В свою очередь увеличение устойчивости керамик к термическим воздействиям позволяет расширить спектр их практического применения, в том числе открывает возможности использования их в качестве конструкционных материалов ядерных реакторов нового поколения, эксплуатация которых подразумевает увеличение температуры активной зоны до температур порядка 700-1000°C. В этом случае повышение термической стабильности керамических материалов позволит не только сохранить возможность эксплуатации реакторов при данных температурных режимов, но и за счет высоких показателей устойчивости к радиационным повреждениям, увеличить срок эксплуатации, и как следствие, увеличению КПД выгорания ядерного топлива.

На основании вышесказанного цель данного исследования заключается в изучении эффективности допирования скандием алюмо-магниевого шпинели ( $MgAl_2O_4$ ) полученной с применением метода механохимического твердофазного синтеза, на изменение динамики процессов фазовых трансформаций и структурных характеристик. При этом использование данного метода синтеза, совмещенного с термическим отжигом образцов после перемалывания, используемого для стабилизации кристаллической структуры и инициализации процессов фазовых трансформаций в результате температурного воздействия, позволяет достаточно просто масштабировать данный метод синтеза от лабораторных до промышленных масштабов, что открывает возможности для внедрения данной технологии в промышленность. Однако, без предварительного детального изучения влияния термического отжига на процессы фазообразования алюмо-магниевого шпинели допированной оксидом скандия, и как следствие, инициированных фазовых трансформаций в зависимости от температуры отжига, внедрение в промышленность не осуществимо. Выбор керамик на основе  $MgAl_2O_4$  шпинели в качестве объектов исследования обусловлен большими перспективами ее использования в конструкционном материаловедении, за счет уникальных физико-химических и прочностных свойств, а добавление скандия в состав данной керамики позволяет увеличить устойчивость к внешним воздействиям и повысить трещиностойкость.

## 2. Материалы и методы

Образцы, использованные в данном исследовании, были получены методом механохимического твердофазного синтеза. Этап смешения компонентов  $Al_2O_3$ ,  $MgSO_4$ ,  $Sc_2O_3$  проводился в соответствии с заданными стехиометрическими соотношениями с массами 16.99 г, 4.08 г и 1.82 г соответственно. Все компоненты производства SigmaAldrich (MerckKGaA, Сент-Луис, Миссури, США) имели чистоту химреактивов 99.95%. Выбранное

соотношение компонент  $Al_2O_3$  и  $MgSO_4$ , равное 4 к 1, обусловлено возможностью получения шпинельной фазы  $MgAl_2O_4$ , обладающей высокой степенью структурного упорядочения, получаемых в результате термического спекания. Добавление оксида скандия ведет к ряду улучшений свойств  $MgAl_2O_4$ , как уже упоминалось выше.

Для синтеза керамик был применен метод механохимического перемалывания, совмещенного с термическим отжигом перемолотых исходных компонент в заданном стехиометрическом соотношении. Перемешивание проводилось в карбид-вольфрамовом стакане со скоростью 400 об/мин в течение 1 часа до получения однородной смеси. После этого образцы обжигали в муфельной печи ПМ-1700 (Русуниверсталь, г. Челябинск, Россия) при температуре от 1000°C до 1400°C с концентрацией 1.0% в течение 1 ч и при 1500°C в течение 30 минут, а затем охлаждали в печи в течение 24 часов. Выбор условий термического отжига обусловлен термофизическими параметрами используемых исходных компонент, а также термодинамических реакций синтеза, основанных на фазовых трансформациях, возникающих в результате термических реакций. Для механохимического перемешивания использовалась планетарная мельница PULVERISETTE 6 (Fritsch, Берлин, Германия), использование которой позволило получить однородные по составу порошки, которые в последствии подвергались термическому спеканию.

Фазовый анализ синтезированных керамик был изучен с применением метода порошковой рентгеновской дифракции, который был реализован с использованием рентгеновского дифрактометра D8 AdvanceECO (Bruker, Germany). Съемка рентгеновских дифрактограмм была выполнена в геометрии Брегг-Брентано в угловом диапазоне  $2\theta = 15-100^\circ$ , с шагом  $0.05^\circ$ , время набора в точке составляла 1 сек. В ходе проведенных экспериментов был получен набор рентгеновских дифрактограмм, отражающих изменение фазового состава полученных керамик в зависимости от концентраций допанта, а также условий термического отжига.

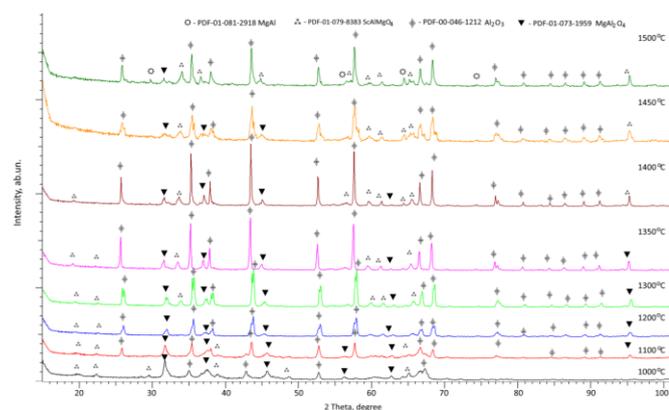
Определение фазового состава было выполнено путем оценки вкладов различных фаз в состав керамик, основанной на определении весовых соотношений дифракционных рефлексов для каждой установленной фазы с последующим установлением процентного вклада каждой фазы на дифрактограмме. Уточнение фаз было осуществлено с использованием базы данных PDF-2 (2016), для определения использовались эталонные значения фаз в составе которых могут присутствовать элементы соединений используемых реактивов для синтеза. Подбор фаз был осуществлен при условии совпадения положения дифракционных рефлексов эталонов с экспериментально полученными данными более 80-85% с учетом возможных деформационных искажений структуры, экспериментально полученных образцов, связанных с процессами частичного замещения или внедрения. Для уточнения фаз были использованы данные положения дифракционных рефлексов эталонов с экспериментально полученными данными более 80-85% с учетом возможных деформационных искажений структуры, экспериментально полученных образцов, связанных с процессами частичного замещения или внедрения. Для уточнения фаз были использованы данные положения дифракционных рефлексов, характерных для каждой фазы, установленные путем сравнительного анализа экспериментальных дифрактограмм с данными эталонных значений из базы данных PDF-2 (2016).

На основе полученных данных, применяя метод оценки структурных параметров, основанный на модели

Нельсона-Тейлора, были определены параметры кристаллической решетки, а также ее искажения в зависимости от условий получения и концентрации допанта. Степень структурного упорядочения (степень кристалличности) была определена путем вычисления соотношения вкладов дифракционных рефлексов и фонового излучения с последующим определением их соотношения и концентрации областей разупорядочения в составе керамик. Полученные зависимости изменения степени кристалличности от температуры отжига позволили определить кинетику структурных изменений, связанных с фазовыми трансформациями, возникающими при термическом воздействии.

### 3. Результаты и обсуждение

На рисунке 1 представлены результаты оценки фазового состава синтезированных керамик в зависимости от температуры отжига в диапазоне 1000-1500°C. Представленные рентгеновские дифрактограммы отражают зависимость изменения соотношения фазового состава при вариации температуры отжига, а также процессы фазовых трансформаций при постоянной концентрации допанта скандия (1 вес. %). Общий вид представленных рентгеновских дифрактограмм свидетельствует о том, что синтезированные керамики представляют собой поликристаллические структуры с достаточно высокой степенью кристалличности. При этом изменение формы и положения дифракционных рефлексов в исследуемых образцах при постоянной концентрации допанта скандия в зависимости от температуры отжига свидетельствует о процессах фазовых и структурных превращений, вызванных температурными эффектами, которые характерны для процессов спекания при высоких температурах отжига. Также оценка форм дифракционных рефлексов при вариации температуры отжига свидетельствует о том, что процессы фазовых превращений сопровождаются изменением степени структурного упорядочения, которое может быть обусловлено деформационными искажениями, возникающими при процессах фазообразования.



**Рисунок 1. Результаты рентгенофазового анализа исследуемых керамик в зависимости от температуры отжига в диапазоне 1000 – 1500°C при 1 % концентрации скандия**

Согласно данным рентгенофазового анализа в случае образцов керамик, отожженных при температуре 1000°C доминирующей фазой, содержание которой составляет более 40 вес. % является фаза ScAlMgO<sub>4</sub> с ромбическим

типом кристаллической решетки, пространственной сингонией R-3m(166), формирование которой обусловлено эффектом частичного замещения скандием алюминия или магния в структуре алюмомагниевого шпинели (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), содержание которой составляет не более 20 вес. %. Также на дифрактограмме наблюдается наличие характерных рефлексов для  $\gamma$  – фазы оксида алюминия (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), формирование которой связано с процессами фазовых трансформаций в алюмомагниевого шпинели при температурах синтеза от 1000°C. Формирование данной фазы происходит за счет возникновения нестехиометрии в составе с последующим выпадением фазы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> из алюмомагниевого шпинели с образованием твердых растворов.

При температуре отжига 1100°C наблюдается увеличение интенсивности рефлексов характерных для фаз шпинели MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и оксида алюминия Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, с частичным вытеснением фазы ScAlMgO<sub>4</sub>, уменьшение которой может быть обусловлено эффектами доминирования твердых растворов типа MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в составе керамик.

Увеличение температуры отжига до 1200°C приводит к увеличению вклада фазы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, в то время как содержание фаз ScAlMgO<sub>4</sub> и MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> имеет приблизительно равное соотношение. Аналогичная картина наблюдается и для случаев температурного отжига в диапазоне 1300 – 1450°C для которого согласно оценке рентгенофазового анализа увеличение температуры приводит к доминированию фазы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и вытеснением фазы ScAlMgO<sub>4</sub>, содержание которой варьируется от 30 до 20 вес. %. Соотношение же фаз твердого раствора MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> составляет примерно 1:2-1:2.5 с доминированием фазы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

При температуре 1500°C наблюдается появление новых дифракционных рефлексов при  $2\theta=27-28^\circ$  и  $2\theta=56-57^\circ$ , характерных для кубической фазы твердого раствора замещения MgAl с пространственной сингонией I-43m(217), содержание которой составляет более 15 вес. % в составе керамик. Образование данной фазы характерной для интерметаллидов кубического типа обусловлено процессами спекания при высоких температурах, приводящих к взаимной диффузии магния и алюминия с последующим образованием твердого раствора. При этом оценка деформационного фактора искажения кристаллической структуры для данной фазы в сравнении с эталонным значением параметров кристаллической решетки показала, что формирование данной структуры происходит с деформацией сжатия (деформационный фактор = -0.35), однако само искажение имеет малую величину, что свидетельствует о высокой степени упорядоченности твердого раствора.

На основе анализа вкладов различных фаз в состав керамик в зависимости от температуры спекания была построена фазовая диаграмма, характеризующая фазовые трансформации в керамиках при увеличении температуры отжига. Результаты изменения фазового состава представлены на рисунке 2. Основные фазовые трансформации в керамиках в широком температурном диапазоне связаны с вариацией соотношения фаз, а в случае максимальной температуры отжига (для данной серии экспериментов) происходит формирование интерметаллической фазы MgAl.

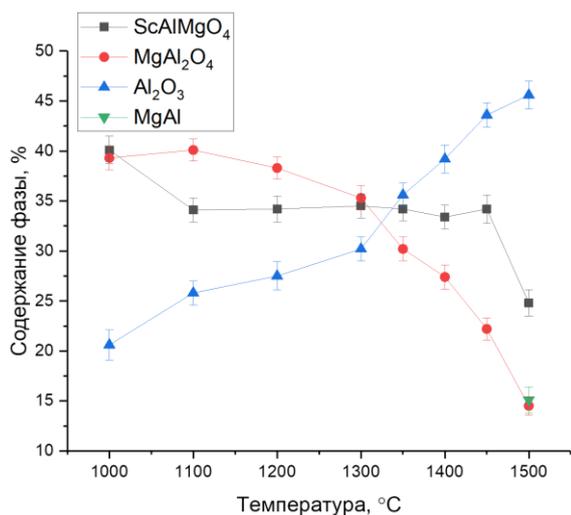


Рисунок 2. Диаграмма фазового состава керамик в зависимости от температуры отжига

На основе полученных данных фазового состава в зависимости от температуры термического отжига можно записать динамику фазовых трансформаций в виде:  $ScAlMgO_4/MgAl_2O_4/Al_2O_3 \rightarrow Al_2O_3/MgAl_2O_4/ScAlMgO_4/MgAl$ . При этом изменение температуры отжига приводит к перераспределению вкладов фаз в составе керамик, с последующим обогащением керамик фазой  $\gamma-Al_2O_3$  с образованием твердых растворов замещения типа  $Al_2O_3/MgAl_2O_4$ . Наблюдаемые изменения фазовые трансформации в керамиках в зависимости от температуры термического отжига свидетельствуют не только о влиянии скандия на процессы формирования многофазных керамик, однако при увеличении температуры отжига выше 1300°C наблюдается разложение основной фазы  $MgAl_2O_4$ , что приводит к формированию керамик со сложным многофазным составом.

В таблице 1 представлены данные структурных параметров (параметры и объем кристаллической решетки) для всех идентифицированных фаз в составе керамик в зависимости от температуры термического отжига.

Как видно из анализа данных структурных параметров, увеличение температуры отжига приводит к изменению параметров кристаллической решетки, что свидетельствует о процессах структурного упорядочения и частичной релаксации деформационных искажений кристаллической структуры, вызванной механохимическим перемалыванием. При этом увеличение температуры отжига выше 1300°C приводит к незначительному увеличению параметров кристаллической решетки для фаз  $ScAlMgO_4$  и  $MgAl_2O_4$ , что может быть связано с деформационными искажениями, вызванными частичным замещением ионов скандия, алюминия и магния в узлах и междоузлиях кристаллической решетки, а также образованием твердых растворов замещения, приводящих к структурным изменениям кристаллической решетки. В случае температур отжига выше 1400°C наблюдаемое изменение параметров кристаллической решетки, может быть связано с эффектами теплового расширения параметров, а также последующим изменением концентрации атомного соотношения элементов в составе керамик, вызванного процессами диффузионного перемешивания и образования твердых растворов.

Таблица 1. Данные структурных параметров алюмомагниевого керамик в зависимости от температуры отжига

| Температура отжига, °C | Структурные параметры                               |                                      |  |                                     |
|------------------------|---|--------------------------------------|--|-------------------------------------|
|                        | ScAlMgO <sub>4</sub>                                | MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>     | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                     | MgAl                                |
| 1000                   | a=3.23524 Å, c=25.003101 Å, V=226.64 Å <sup>3</sup> | a=7.96183 Å, V=504.71 Å <sup>3</sup> | a=4.77066 Å, c=13.00803 Å, V=256.39 Å <sup>3</sup> | -                                   |
| 1100                   | a=3.24602 Å, c=24.92947 Å, V=227.48 Å <sup>3</sup>  | a=7.93529 Å, c=499.68 Å <sup>3</sup> | a=4.74540 Å, c=12.98507 Å, V=253.23 Å <sup>3</sup> | -                                   |
| 1200                   | a=3.24029 Å, c=24.88548 Å, V=226.28 Å <sup>3</sup>  | a=7.98352 Å, V=508.84 Å <sup>3</sup> | a=4.72586 Å, c=12.94179 Å, V=250.31 Å <sup>3</sup> | -                                   |
| 1300                   | a=3.25998 Å, c=24.96843 Å, V=229.80 Å <sup>3</sup>  | a=7.99208 Å, V=510.48 Å <sup>3</sup> | a=4.73868 Å, c=12.90880 Å, V=247.43 Å <sup>3</sup> | -                                   |
| 1350                   | a=3.23633 Å, c=24.95374 Å, V=226.35 Å <sup>3</sup>  | a=8.01872 Å, V=515.60 Å <sup>3</sup> | a=4.73868 Å, c=12.98728 Å, V=252.56 Å <sup>3</sup> | -                                   |
| 1400                   | a=3.24712 Å, c=24.89992 Å, V=227.37 Å <sup>3</sup>  | a=8.03916 Å, V=519.56 Å <sup>3</sup> | a=4.73589 Å, c=12.96944 Å, V=251.92 Å <sup>3</sup> | -                                   |
| 1450                   | a=3.24139 Å, c=24.87551 Å, V=226.34 Å <sup>3</sup>  | a=8.02182 Å, V=516.20 Å <sup>3</sup> | a=4.72010 Å, c=12.93130 Å, V=249.50 Å <sup>3</sup> | -                                   |
| 1500                   | a=3.22701 Å, c=24.90048 Å, V=224.56 Å <sup>3</sup>  | a=8.02004 Å, V=515.91 Å <sup>3</sup> | a=4.73261 Å, c=12.95469 Å, V=251.28 Å <sup>3</sup> | a=10.405 Å, V=1126.5 Å <sup>3</sup> |

Вариация параметров кристаллической решетки, при изменении интенсивности и формы дифракционных рефлексов, характерной для структурных искажений, свидетельствует о процессах структурных и фазовых трансформаций, вызванных термическим нагревом. При этом вариация соотношения фаз в диапазоне температур от 1000 до 1400°C свидетельствует о том, что основные изменения в структуре алюмо-магниевого керамик, допированной скандием связаны с образованием твердых растворов замещения. В случае температур отжига 1500°C наблюдаемое формирование фазы MgAl обусловлено процессами фазовых трансформаций в структуре керамик.

На рисунке 3 приведены результаты оценки степени кристалличности, отражающие соотношение кристаллической и аморфной фаз в составе образцов. Наличие аморфных включений в случае, полученных с помощью механохимического твердофазного перемалывания образцов керамик, связано с несколькими факторами. Во-первых, при твердофазном перемалывании происходит деструктивное изменение кристаллических и химических связей за счет механического воздействия с последующим образованием разупорядоченных структур приводит к изменению локального окружения атомов, а также образованию сильноразупорядоченных твердых растворов замещения и внедрения. Их появление связано с замещением одних атомов другими. Во-вторых, образование аморфных включений или областей разупорядочения может быть связано с размерными эффектами, вызывающими образование сильно искаженных областей, находящихся в метастабильном состоянии, а также имеющие сильно разупорядоченную кристаллическую структуру. В этом случае, любые внешние воздействия могут привести к структурным изменениям, связанным как с упорядочением, путем снятия структурных искажений и напряжений, так и аморфизацией в результате деструктивного изменения структуры.

В свою очередь, термический отжиг приводит к изменению величин тепловых колебаний атомов, способному привести к частичному структурному упорядочению за счет увеличения подвижности атомов и, как следствие, формированию упорядоченных фаз, имеющих искаженную структуру, вызванную замещением атомов в узлах и междоузлиях, наличием вакансий, а также разницей в ионных радиусах элементов составляющих кристаллическую решетку той или иной фазы. В этом случае вариация температуры отжига приводит к изменению соотношения аморфной и кристаллической фаз в составе керамик, связанных с процессами структурного упорядочения. Однако, в этом случае увеличение температуры термического отжига может привести не только к структурному упорядочению, но и фазовым трансформациям, вызванным перераспределением элементов в составе, а также формированием твердых растворов.

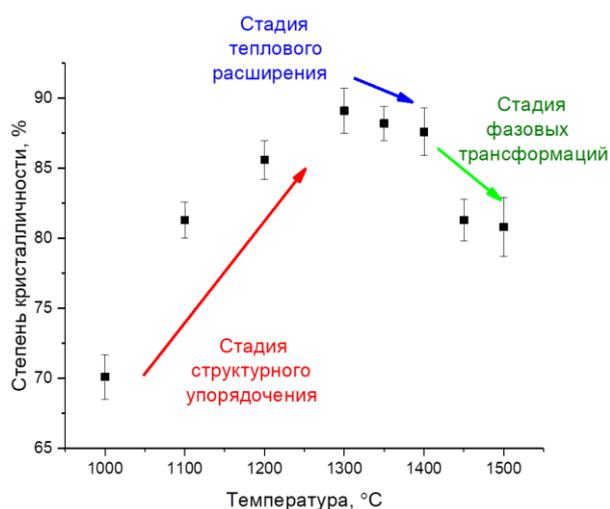


Рисунок 3. Зависимость изменения степени кристалличности от температуры термического отжига

Общий вид представленных данных изменений степени кристалличности керамик в зависимости от температуры термического отжига можно разделить на три основных стадии. Первая стадия изменения степени кристалличности характерна для диапазона температур 1000-1300°C и связана со структурным упорядочением, вызванным изменением тепловых колебаний атомов в кристаллической структуре, приводящих к их упорядочению и заполнению вакансионных позиций. О структурном упорядочении и снижении концентрации дефектных областей также свидетельствуют данные изменения параметров кристаллической решетки, представленные в таблице 1. В этом случае увеличение температуры отжига приводит к резкому увеличению величины степени кристалличности с 70% до 89%, что свидетельствует о переходе части аморфных включений в упорядоченное состояние. Анализируя данные изменения фазового состава и соотношения фаз с данными изменения степени кристалличности исследуемых керамик можно сделать вывод о том, что увеличение упорядочения может быть обусловлено с процессами фазовых трансформаций, которые заключаются в изменении соотношения фаз  $MgAl_2O_4$  и  $Al_2O_3$ , при которых вклад фазы  $Al_2O_3$  увеличивается при увеличении температуры отжига.

Вторая стадия характерна для диапазона температур 1300-1400°C для которой незначительное снижение степени кристалличности (не более 2%) связано с эффектами теплового расширения, а также процессами фазовых трансформаций, вызванных увеличением вклада фазы  $Al_2O_3$ , и изменению их соотношения в твердом растворе  $MgAl_2O_4/Al_2O_3 \rightarrow Al_2O_3/MgAl_2O_4$  с последующим доминированием фазы  $Al_2O_3$ .

Третья стадия изменения степени кристалличности в зависимости от температуры отжига характерна для диапазона температур 1400-1500°C, с связано с резким снижением степени кристалличности с 87 до 80%. Такое снижение может быть обусловлено эффектами формирования интерметаллидных включений типа  $MgAl$  в составе керамик, появление которых также связано с уменьшением вклада фазы  $ScAlMgO_4$  с 35% до 25%, из чего можно сделать вывод о том, что формирование фазы  $MgAl$  может быть обусловлено трансформацией кристаллической структуры с последующим вытеснением включений в виде упорядоченной фазы  $MgAl$  при высоких температурах отжига. При этом оценивая форму дифракционных рефлексов и их интенсивность можно сделать вывод о том, что при увеличении температуры отжига происходят процессы рекристаллизации, связанные с уменьшением размеров кристаллитов, и как следствие, изменений дислокационной плотности, что также может оказать влияние на степень кристалличности и структурного упорядочения.

Полученные данные изменений степени кристалличности исследуемых керамик в зависимости от температуры термического отжига показал, что формирование примесных включений в виде интерметаллидных частиц приводит к снижению структурного упорядочения, обусловленные не только фазовыми трансформациями, но и формированием дополнительных межфазных границ при вытеснении из основной фазы интерметаллидных включений. При этом формирование интерметаллидных включений  $MgAl$  при температуре 1500°C обусловлено эффектами фазовых трансформаций, связанных с частичным вытеснением данных включений из твердых растворов  $Al_2O_3/MgAl_2O_4$ , что приводит к возникновению дополнительных межфазных границ, которые в дальнейшем могут оказать положительное влияние на упрочнение керамик.

Резюмируя полученные результаты изменений фазовых трансформаций в алюмо-магниевого шпинели при добавлении оксида скандия в зависимости от температуры отжига можно сделать вывод о том, что при добавлении скандия в состав керамик происходит формирование фазы  $ScAlMgO_4$ , характерной для частичного замещения алюминия и магния скандием, что в свою очередь приводит к формированию двухфазных керамик, обладающих дополнительными межфазными границами в составе керамик, что способствует увеличению степени структурного упорядочения.

#### 4. Выводы

В данном исследовании приведены результаты исследований влияния фазовых трансформаций в алюмо-магниевого керамики допированной скандием полученной с применением метода механохимического твердофазного синтеза и последующего термического отжига.

В ходе исследований проведены работы по изучению фазовых трансформаций в алюмо-магниевого керамики допированной скандием в зависимости от температуры термического отжига, проводимого в изохронном режиме. В ходе анализа фазовых трансформаций в зависимости от температуры отжига алюмомагниевого керамики допированной скандием было установлено, что при температуре отжига 1000°C состав керамик представляет собой трехфазную структуру  $\text{ScAlMgO}_4/\text{MgAl}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$  с доминирующей фазой  $\text{ScAlMgO}_4$ . Установлена динамика степени кристалличности с описанием трех основных стадий (стадия структурного упорядочения, стадия теплового расширения и стадия фазовых превращений) в процессе отжига в диапазоне температур от 1000°C до 1500°C. Также по результатам проведенного исследования была построена диаграмма фазового состояния, описывающая динамику фазовых переходов  $\text{ScAlMgO}_4/\text{MgAl}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgAl}_2\text{O}_4/\text{ScAlMgO}_4/\text{MgAl}$  при отжиге в указанном диапазоне температур. С применением метода рентгенофазового анализа было установлено, что увеличение температуры отжига алюмомагниевого керамик допированных скандием приводит обогащению состава  $\gamma$  – фазой оксида алюминия, с образованием твердого раствора замещения типа  $\text{MgAl}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ , а также к снижению концентрации фазы  $\text{ScAlMgO}_4$ . При температуре отжига 1500°C в составе керамик наблюдается формирование включений в виде фазы интерметаллида  $\text{MgAl}$  с высокой степенью структурного упорядочения кристаллической решетки.

### Финансирование

Данное исследование выполнено в рамках программно-целевого финансирования Комитета науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан №BR18574135.

### References / Литература

- [1] Bajor, A.L., Chmielewski, M., Diduszko, R., Kisielowski, J., Lukasiewicz, T., Orlinski, K., Romaniec, M. & Szyrski, W. (2014). Czochralski growth and characterization of  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  single crystals. *Journal of crystal growth*, (401), 844-848. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2013.11.001>
- [2] Sack, R.O. (2014).  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  spinels: Formulation and calibration of the low-pressure thermodynamics of mixing. *American Journal of Science*, 314(4), 858-877. <https://doi.org/10.2475/04.2014.02>
- [3] Altuğ, G.S., Ozistek, T.D., Dilibal, S., Ozbek, S. (2015). Transparent armour systems and general applications. *MSI Turkish Defence Review*, 62-28
- [4] Aldinger, F. & Weberruß, V.A. (2010). Advanced Ceramics and Future Materials: An Introduction to Structures, Properties, Technologies, Methods. *John Wiley & Sons*
- [5] Basyrova, L., Balabanov, S., Belyaev, A., Drobotenko, V., Volokitina, A., Vitkin, V., Dymshits O., & Loiko, P. (2019). Synthesis, structure and spectroscopy of  $\text{Fe}^{2+}$ :  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  transparent ceramics. *Journal of Physics: Conference Series, IOP Publishing*, 1410(1), 012123. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1410/1/012123>
- [6] Egorov, S.V., Sorokin, A.A., Ilyakov, I.E., Shishkin, B.V., Parshin, V.V., Balabanov, S.S., Belyaev, A.V. (2018). Low loss  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  ceramics for terahertz windows. *EPJ Web of Conferences, EDP Sciences*, (187), 01004. <https://doi.org/10.1051/epjconf/201818701004>
- [7] Egorov, S.V., Bykov, Yu.V., Ereemeev, A.G., Sorokin, A.A., Serov, E.A., Parshin, V.V., Balabanov, S.S., Belyaev, A.V., Novikova, A.V. & Permin, D.A. (2017). Millimeter-wavelength radiation used to sinter radiotransparent  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  ceramics. *Radiophysics and Quantum Electronics*, 59(8-9), 690-697. <https://doi.org/10.1007/s11141-017-9736-8>
- [8] Magnani, G. & Brillante, A. (2005). Effect of the composition and sintering process on mechanical properties and residual stresses in zirconia-alumina composites. *Journal of the European Ceramic Society*, 25(15), 3383-3392. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2004.09.025>
- [9] Apel, E., Ritzberger, C., Courtois, N., Reveron, H., Chevalier, J., Schweiger, M., Rothbrust, F., Rheinberger, V.M., Höland, W. (2012). Introduction to a tough, strong and stable Ce-TZP/ $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  composite for biomedical applications. *Journal of the European Ceramic Society*, 32(11), 2697-2703. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.02.002>
- [10] Permin, D.A., Novikova, A.V., Balabanov, S.S., Gavrishchuk, E.M., Kurashkin, S.V. & Savikin, A.P. (2018). Self-propagating high-temperature synthesis and luminescent properties of ytterbium doped rare earth (Y, Sc, Lu) oxides nanopowders. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 347(1), 012008. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/347/1/012008>
- [11] Pakutinskiene, I., Mathur, S., Shen, H., Kudabiene, G., Jasaitis, D. & Kareiva, A. (2003). From precursors to ceramic materials. II. Synthesis and specific features of new garnet structure compounds. *Materials Science (Medziagotyra)*, 9(4), 374-378
- [12] Singh, M., Ohji, T. & Michaelis, A. (2016). Ceramics for Energy Conversion, Storage, and Distribution Systems. *John Wiley & Sons*. <https://doi.org/10.1002/9781119234531.ch21>
- [13] Chen, Y., Zuo, P., Guan, Y., Yusuf, M.H., Babcock, S.E., Kuech, T.F. & Evans, P.G. (2020). Reduction of Interface Reactions in the Low-Temperature Solid-Phase Epitaxy of  $\text{ScAlMgO}_4$  on  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0001). *Crystal Growth & Design*, 20(9), 6001-6007. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.0c00721>
- [14] Ozaki, T., Funato, M. & Kawakami, Y. (2015). InGaN-based visible light-emitting diodes on  $\text{ScAlMgO}_4$  (0001) substrates. *Applied Physics Express*, 8(6), 062101. <https://doi.org/10.7567/APEX.8.062101>
- [15] Fukuda, T., Shiraishi, Y., Nanto, T., Fujii, T., Sugiyama, K., Simura, R., Iechi, H. & Tadatomo, K. (2021). Growth of bulk single crystal  $\text{ScAlMgO}_4$  boules and GaN films on  $\text{ScAlMgO}_4$  substrates for GaN-based optical devices, high-power and high-frequency transistors. *Journal of Crystal Growth*, (574), 126286. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2021.126286>

## Скандий қосылған алюминий-магний керамикасындағы фазалық түрлендіру процестеріне термиялық күйдіру жағдайларының әсері

К.К. Кадыржанов<sup>1\*</sup>, Е. Нащекина<sup>1</sup>, А.Л. Козловский<sup>1,2</sup>, Д.И. Шлимас<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Астана, Қазақстан

<sup>2</sup>Ядролық физика институты, Алматы, Қазақстан

\*Корреспонденция үшін автор: [kayrat.kadyrzhanov@mail.ru](mailto:kayrat.kadyrzhanov@mail.ru)

**Андатпа.** Қазіргі материалтануда сыртқы әсерлерге төзімділігі жоғарылаған, сонымен қатар жоғары беріктік параметрлері бар керамиканың жаңа түрлерін өндіруге көп көңіл бөлінеді. Сонымен қатар, керамика арасында атом өнеркәсібінде және авиациялық құрылыста, сондай-ақ металлургия өндірісінде құрылымдық материалдар ретінде пайдалануға мүмкіндіктер ашатын қасиеттерінің бірегей үйлесімі бар алюминий-магний шпинельін бөліп көрсетуге болады. металдарды балқытуға арналған тигельдер. Сондай-ақ, соңғы кездері осы керамиканың қасиеттерін легирлеу немесе легирлеу арқылы жақсартуға бағытталған зерттеулерге ерекше көңіл бөлінетінін атап өткен жөн, бұл олардың қасиеттерін өзгертуге және сыртқы әсерлерге төзімділігін арттыруға мүмкіндік береді. Бұл зерттеудің мақсаты механикалық химиялық қатты фазалық синтез әдісін қолдану арқылы алынған алюминий-магний шпинельінің ( $MgAl_2O_4$ ) скандиялық қоспасының фазалық түрлену процестерінің динамикасын өзгертудегі тиімділігін зерттеу болып табылады. Зерттеу нысаны ретінде  $MgAl_2O_4$  шпинель негізіндегі керамикалық бұйымдарды таңдау оны құрылымдық материалтануда пайдаланудың үлкен болашағына, бірегей физика-химиялық және беріктік қасиеттеріне байланысты және осы керамиканың құрамына скандийдің қосылуы мүмкіндік береді. сыртқы әсерлерге төзімділікті арттыру және жарықшақтарға төзімділікті арттыру. Рентгендік фазалық талдау әдісін қолдана отырып, скандиймен легирленген глинозем-магний керамикасының күйдіру температурасының жоғарылауы композицияның алюминий оксидінің  $\gamma$ -фазасымен байытылуына әкеліп соғатыны анықталды.  $MgAl_2O_4/Al_2O_3$  типті қатты ерітінді, сонымен қатар  $ScAlMgO_4$  фазасының концентрациясының төмендеуіне дейін. Күйдіру температурасы  $1500^\circ C$  кезінде керамикалық құрамда кристалдық тордың құрылымдық реттілігінің жоғары дәрежесі бар  $MgAl$  интерметалл фазасы түріндегі қосындылар байқалады (деформацияның бұрмалану коэффициенті – 0.35 (қысылу деформациясы)).

**Негізгі сөздер:** алюминий-магний керамикасы, фазалық түрлендірулер, қоспа қосындылары, құрылымдық деформациялар, рентгендік фазалық талдау.

## Влияние условий термического отжига на процессы фазовых трансформаций в алюмо-магниево-скандиевых керамиках допированных скандием

К.К. Кадыржанов<sup>1\*</sup>, Е. Нащекина<sup>1</sup>, А.Л. Козловский<sup>1,2</sup>, Д.И. Шлимас<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан

<sup>2</sup>Институт ядерной физики, Алматы, Казахстан

\*Автор для корреспонденции: [kayrat.kadyrzhanov@mail.ru](mailto:kayrat.kadyrzhanov@mail.ru)

**Аннотация.** В современном материаловедении большое внимание уделяется получению новых типов керамик, обладающих повышенной устойчивостью к внешним воздействиям, а также обладающим высокими показателями прочностных параметров. При этом среди керамик можно выделить алюмо-магниево-скандиевую шпинель, которая обладает уникальным сочетанием свойств, открывающих возможности для использования ее в качестве конструктивных материалов в атомной промышленности и авиационной, а также металлургии при изготовлении тиглей для выплавки металлов. Также следует отметить, что в последнее время особое внимание уделяется исследованиям направленным на повышение свойств данных керамик путем их допирования или легирования, что позволяет изменить их свойства и повысить устойчивость к внешним воздействиям. Цель данного исследования заключается в изучении эффективности допирования скандием алюмо-магниево-скандиевой шпинели ( $MgAl_2O_4$ ) полученной с применением метода механохимического твердофазного синтеза, на изменение динамики процессов фазовых трансформаций. Выбор керамик на основе  $MgAl_2O_4$  шпинели в качестве объектов исследования обусловлен большими перспективами ее использования в конструктивном материаловедении, за счет уникальных физико-химических и прочностных свойств, а добавление скандия в состав данной керамики позволяет увеличить устойчивость к внешним воздействиям и повысить трещиностойкость. С применением метода рентгенофазового анализа было установлено, что увеличение температуры отжига алюмомагниево-скандиевых керамик допированных скандием приводит обогащению состава  $\gamma$  – фазой оксида алюминия, с обра-

зованием твердого раствора замещения типа  $\text{MgAl}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ , а также к снижению концентрации фазы  $\text{ScAlMgO}_4$ . При температуре отжига  $1500^\circ\text{C}$  в составе керамик наблюдается формирование включений в виде фазы интерметаллида  $\text{MgAl}$  с высокой степенью структурного упорядочения кристаллической решетки (деформационный фактор искажения составляет  $-0.35$  (деформация сжатия)).

**Ключевые слова:** *алюмо-магниево-скандиевые керамики, фазовые трансформации, примесные включения, структурные деформации, рентгенофазовый анализ.*

Received: 21 January 2024

Accepted: 15 June 2024

Available online: 30 June 2024