

06.5

Различия механизмов спекания нанопорошков α - и γ - Al_2O_3 при добавлении Bi_2O_3

© С.Ю. Прилипко, Л.В. Лоладзе, Г.К. Волкова, И.И. Брюханова, Г.Н. Головань, В.Н. Варюхин

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина, Донецк, Россия

E-mail: suprilipko@mail.ru

Поступило в Редакцию 8 сентября 2023 г.

В окончательной редакции 1 декабря 2023 г.

Принято к публикации 11 декабря 2023 г.

Экспериментально исследовано спекание компактов состава α - Al_2O_3 (96 mol.%)+ Bi_2O_3 (4 mol.%) и γ - Al_2O_3 (96 mol.%)+ Bi_2O_3 (4 mol.%), полученных при помощи холодного изостатического прессования давлением 1 GPa. Обнаружена существенная разница в характере спекания и конечном составе в зависимости от типа кристаллической решетки Al_2O_3 . Установлен немонотонный характер усадки при спекании α - Al_2O_3 с Bi_2O_3 при температуре в районе 1100°C.

Ключевые слова: оксид алюминия, оксид висмута, кристаллическая структура, спекание, холодное изостатическое прессование.

DOI: 10.61011/PJTF.2024.06.57306.19724

Одним из наиболее эффективных способов снижения температуры спекания керамики является применение составов, обеспечивающих жидкофазное спекание. Однако химическая и температурная стойкость Al_2O_3 существенно ограничивает выбор легирующих добавок, способных снизить температуру спекания этого материала [1], а тем более обеспечить жидкофазный механизм его спекания.

Система Al_2O_3 – Bi_2O_3 потенциально интересна своей низкой температурой плавления (эвтектическая температура составляет 820°C в системе $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ – Bi_2O_3 , а перитектическая — 1070°C с разложением $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ [2]) и, как следствие, возможностью жидкофазного спекания корундовой керамики. При этом особенности спекания таких составов мало исследованы.

Одной из причин недостаточного внимания к этой системе может быть то обстоятельство, что эвтектические температуры исследуемой системы значительно ниже традиционных температур спекания корундовой керамики, при которых более эффективны добавки MgO , MnO , SiO_2 , ZrO_2 , TiO_2 [1,3–5], хорошо зарекомендовавшие себя в течение многих лет. Однако рост интереса к получению керамики из нанопорошков, склонных к спеканию при значительно меньших температурах [6], приводит к необходимости поиска более легкоплавких добавок.

Цель настоящей работы состоит в исследовании особенностей спекания компактов, полученных холодным изостатическим прессованием (1 GPa) нанопорошков α - и γ - Al_2O_3 с добавкой Bi_2O_3 (4 mol.%).

Оксид алюминия получали химическим осаждением сульфата алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ раствором аммиака с последующим прокаливанием для удаления воды и роста частиц. Для получения γ - Al_2O_3 температура прокаливания составляла 900°C (2 h). Для увеличе-

ния размера частиц и одновременно трансформации γ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha$ - Al_2O_3 часть порошка дополнительно прокаливалась при 1000°C. Смешивание с Bi_2O_3 проводилось в планетарной мельнице с корундовыми мелющими телами в водной среде.

Дисперсный состав частиц определялся методом трансмиссионной электронной микроскопии на микроскопе JEM-200A. Структура полученных образцов исследовалась при помощи сканирующей электронной микроскопии на микроскопе JSM-6490LV. Рентгенофазовый анализ проводился на установке ДРОН-3 (отфильтрованное CuK_α -излучение). Усадка при спекании образцов регистрировалась при помощи dilatометра DIL 402 PC.

На рис. 1 приведены кривые усадки компактов из исходных нанопорошков α - Al_2O_3 и γ - Al_2O_3 с размерами частиц 50 и 10 nm соответственно, а также компактов из этих порошков с добавлением 4 mol.% Bi_2O_3 .

Температура начала усадки (t_1) для γ - Al_2O_3 составляет 800°C, что ниже, чем у α - Al_2O_3 (920°C). При наличии в составе 4 mol.% Bi_2O_3 характер спекания меняется. Температура начала усадки γ - Al_2O_3 – Bi_2O_3 снижается до 700°C, однако выше 1130°C усадка замедляется (t_2). Добавление Bi_2O_3 к нанопорошку α - Al_2O_3 приводит к другим изменениям кривой спекания: начало усадки остается прежним, однако выше 1100°C наблюдается увеличение размеров образца с максимумом при 1125°C (t_3). Такое расширение образца можно было бы связать с образованием алюмината висмута, поэтому для проверки такой возможности образцы обоих составов изостатически прессовались давлением 1 GPa и спекались с изотермической выдержкой при температуре, близкой к температуре пика (1150°C, 10 h). С целью фиксации высокотемпературного состава образцы быстро охлаждались до комнатной температуры после эксперимен-

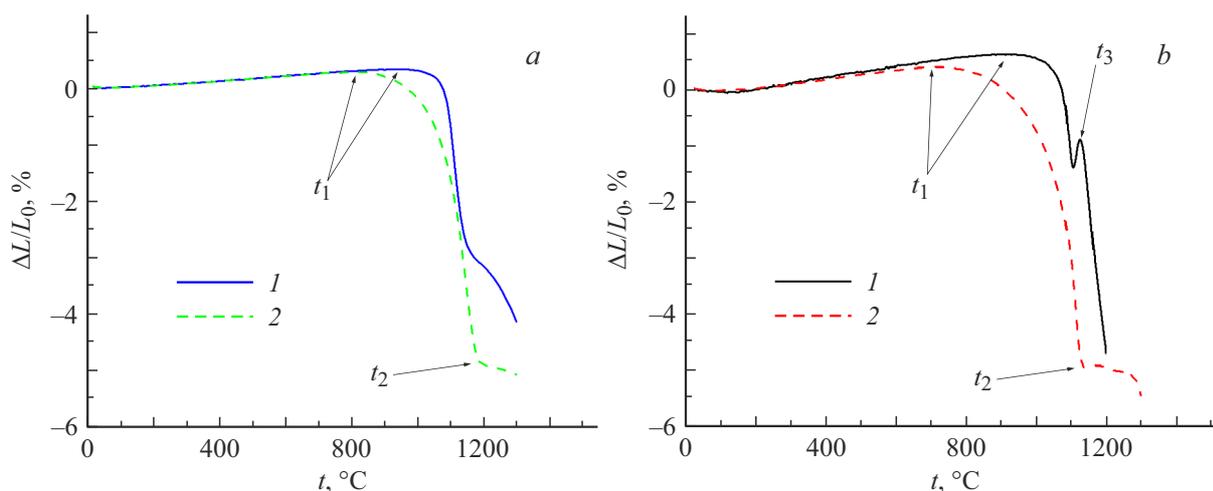


Рис. 1. Данные dilatометрических исследований спекания нанопорошков: *a* — α - Al_2O_3 (1), γ - Al_2O_3 (2); *b* — α - Al_2O_3 + 4 mol.% Bi_2O_3 (1), γ - Al_2O_3 + 4 mol.% Bi_2O_3 (2). Скорость подъема температуры $4^\circ\text{C}/\text{min}$.

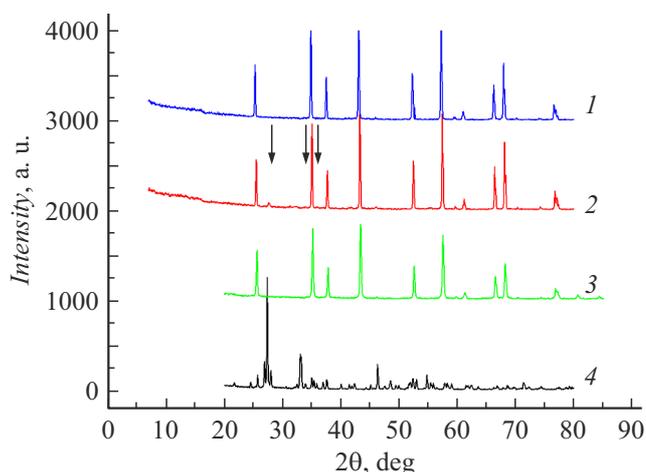


Рис. 2. Дифрактограммы после спекания компактов α - Al_2O_3 + 4 mol.% Bi_2O_3 (1), γ - Al_2O_3 + 4 mol.% Bi_2O_3 (2), а также исходных α - Al_2O_3 (3) и Bi_2O_3 (4). Стрелками обозначены рефлексы Bi_2O_3 , сохранившиеся при спекании.

та, однако рентгеновский анализ не выявил признаков образования новой фазы (рис. 2). Между тем обнаружена другая закономерность: в системе α - Al_2O_3 – Bi_2O_3 после спекания исчезли пики, связанные с Bi_2O_3 , а для системы γ - Al_2O_3 – Bi_2O_3 они сохранились. Исчезновение Bi_2O_3 при спекании не является непредвиденным из-за его склонности к испарению при высоких температурах, однако обращает на себя внимание избирательность этого процесса в зависимости от кристаллической структуры Al_2O_3 , с которым он спекается.

Следует отметить, что при выбранных режимах термообработки рентгенофазовый анализ не обнаружил образования алюмината висмута, который, согласно диаграмме состояния [2], получается в равновесных условиях при охлаждении расплава.

Плотности образцов до и после спекания

Состав образцов	Плотность ρ , g/cm^3	
	Исходные компакты	После спекания (1150°C, 10 h)
γ - Al_2O_3	1.65	1.94
α - Al_2O_3	1.83	2.03
γ - Al_2O_3 + 4 mol.% Bi_2O_3	1.70	1.98
α - Al_2O_3 + 4 mol.% Bi_2O_3	1.79	2.06

Как видно из рис. 3, микроструктура образцов после dilatометрических исследований характеризуется довольно высокой пористостью, что объясняется как невысокой температурой, так и отсутствием длительных изотермических выдержек. При этом на данной стадии спекания из нанопорошка γ - Al_2O_3 (рис. 3, *a*) получается структура с более крупными зернами. Также заметно присутствие более ярких включений Bi_2O_3 , которые не наблюдаются для образца, полученного из порошка α - Al_2O_3 (рис. 3, *b*).

Плотности образцов, полученные геометрическим методом, представлены в таблице.

Полученные результаты демонстрируют существенную разницу в процессах, происходящих при спекании нанопорошков в системе Al_2O_3 – Bi_2O_3 , в зависимости от кристаллической решетки используемого оксида алюминия. Установлено, что трудности при спекании нанопорошков в системе α - Al_2O_3 – Bi_2O_3 обусловлены резким расширением образца после начала усадки. Эта проблема отсутствует при использовании вместо α - Al_2O_3 нанопорошка γ - Al_2O_3 . Также обнаружено исчезновение Bi_2O_3 после прокаливания до 1400°C компактов α - Al_2O_3 с 4 mol.% Bi_2O_3 , что может быть объяснено его повышенной летучестью. При этом в образцах γ - Al_2O_3 – Bi_2O_3 с аналогичным исходным содержанием

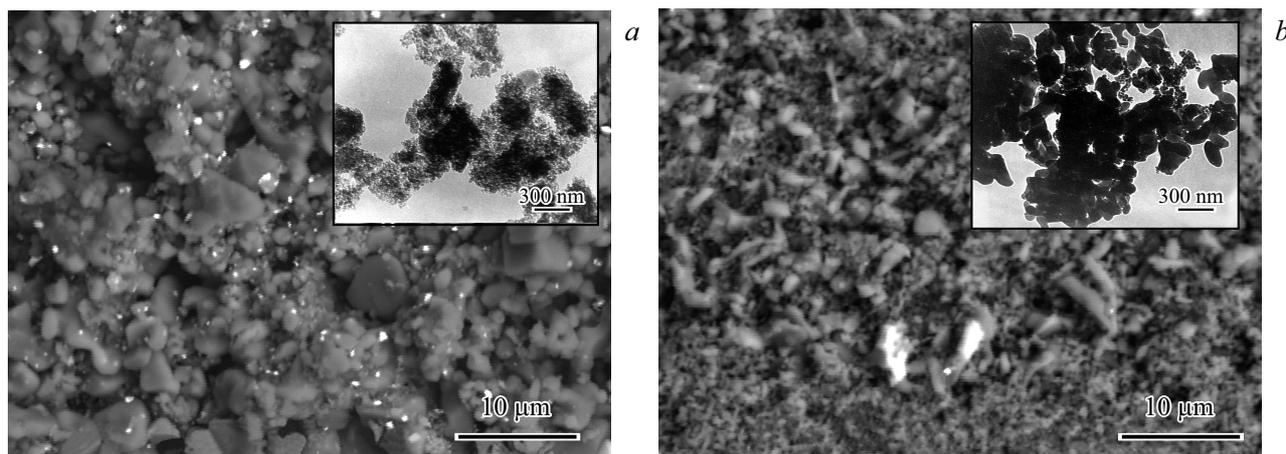


Рис. 3. Микрофотографии структуры образцов γ - $\text{Al}_2\text{O}_3 + 4 \text{ mol.}\% \text{ Bi}_2\text{O}_3$ (a), α - $\text{Al}_2\text{O}_3 + 4 \text{ mol.}\% \text{ Bi}_2\text{O}_3$ (b) после термообработки при 1300°C . На вставках — структуры исходных нанопорошков Al_2O_3 .

оксида висмута он сохранился после термообработки в тех же условиях.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] А.М. Абызов, Новые огнеупоры, № 1, 16 (2019). DOI: 10.17073/1683-4518-2019-1-16-23 [A.M. Abyzov, Refract. Ind. Ceram., **60** (1), 24 (2019). DOI: 10.1007/s11148-019-00304-2].
- [2] Е.И. Сперанская, В.М. Скориков, Г.М. Сафронов, Е.Н. Гайдук, Изв. АН СССР. Неорган. материалы, **6** (7), 1364 (1970). [E.I. Speranskaya, V.M. Skorikov, G.M. Safronov, E.N. Gaidukov, Inorg. Mater., **6** (7), 1201 (1970)].
- [3] Е.С. Лукин, Н.А. Попова, В.С. Глазачев, Л.Т. Павлюкова, Н.А. Куликов, Конструкции из композиционных материалов, **139** (3), 24 (2015).
- [4] S. Lartigue-Korinek, C. Legros, C. Carry, F. Herbst, J. Eur. Ceram. Soc., **26** (12), 2219 (2006). DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2005.04.006
- [5] А.А. Евтеев, Тр. ВИАМ, **38** (2), 12 (2016). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-2-12-12
- [6] J. Li, Y. Ye, J. Am. Ceram. Soc., **89** (1), 139 (2006). DOI: 10.1007/s10971-011-2446-3