

SAT-LCR-P-2-CT(R)-20

STUDYING THE EFFECT OF NANO-ADDITIVES IN THE LOW-TEMPERATURE SYNTHESIS OF CORUNDUM CERAMICS

Assoc. Prof. Adriana Georgieva, PhD

Chef Assistant Fila Yovkova, PhD

Department of Chemical Technology,

Prof. Dr. Assen Zlatarov University Bourgas

E-mail: adriana_georgieva79@yahoo.com

E-mail: fila_03@abv.bg

Chef Assistant Krasi Panayotova, PhD

Eng. Margarita Georgieva, PhD student

Department of Chemical Technology,

Prof. Dr. Assen Zlatarov University Bourgas

E-mail: krasi2502@gmail.com

E-mail: margaritageorgieva727@gmail.com

Abstract: The present work reports the preparation of finely porous corundum ceramics by the solid-phase diffusion spinning method at temperatures of 1300°C, 1450°C and 1500°C, which are relatively low for corundum materials, by specially introduced additives of 3 wt. 2 wt.% GnP or 20 wt.% G3 and nanosized Al₂O₃. Infrared spectroscopy, X-ray phase analysis and scanning electron microscopy were mainly used to characterize the initial powders and the resulting ceramics. It has been proved by X-ray phase analysis that the main crystalline phases in the synthesized ceramics, with compositions G1, A1 and C0, are Al₂O₃, Al₂TiO₅ and TiO₂, the main phase being corundum. The main functional groups in the compositions of the synthesized ceramic samples were identified using the Infrared spectroscopy, and their morphology and structure were investigated using SEM. The results indicate that the introduction of certain types and amounts of additives affect the spinning temperature and recrystallization processes. The lowered sintering temperature of the ceramics was mainly due to the introduction of TiO₂ additive (3 wt%) and high dispersity of the feedstocks. Using SEM, it was demonstrated that the introduced nano-additives initiated the preparation of a fine-grained and fine-porous structure with corundum grain size ranging from 0.2 to 2 µm.

Keywords: Corundum ceramics, Nano-additives, Low temperature synthesis

ВЪВЕДЕНИЕ

Корундовата керамика е важен представител на техническата керамика и се отличава с комплекс от ценни характеристики - високи физико-механични качества, отлична химична устойчивост, електроизолационни свойства, биокерамичен материал, наложили разнообразното ѝ приложение. При синтеза на оксидна керамика от голямо значение са: високата чистота, активност и фина дисперсност на изходните суровини и синтезираните съединения, използване на органични пластификатори при получаване на формовъчните маси, въвеждане на добавки за подобряване на спичането и свойствата, прецизен технологичен режим и др. (Герасимов, Е. и колектив, 2003). При получаването на керамични и композитни материали със специфични свойства, нанотехнологиите имат значителна роля за получаване на изходните компоненти във финнодисперсно състояние, което интензифицира процеса на синтез и води до подобряване на свойствата (Kim, W., Oh, H.S., Shon, I.J., 2015) (Meng, X.L., Xu, C.H., Xiao, G.C. et al., 2016) (Wu, W.W., Gui, J.Y., Sai, W. et al. 2017). С въвеждането на различни монодисперсни наноструктури като част от изходните суровини при получаването на такива материали, значително ще се понижат температурите на синтез (с около 40%), ще се осигури хомогенност на компонентите и микродобавките, което пък ще гарантира получаването на изделия със зададен химичен състав и подобрени или нови свойства (Georgieva, A. et all, 2022).

Във връзка с горе изложеното, целта на настоящата работа е получаване на корундова керамика и изследване влиянието на въведените различни добавки върху процеса на спичане, микроструктурата и някои физикомеханични характеристики.

МАТЕРИАЛИ И МЕТОДИ

Чрез метода на твърдофазно спичане при относително ниски температури от 1300°C, 1450°C и 1500°C е получена фино пореста корундова керамика, чрез добавяне на 3 мас. % TiO_2 и различни нано-добавки: графенови наноструктури в количество от 2 мас.% или 20 мас.% и 4 мас.% наноразмерен Al_2O_3 . За синтезирането на керамичните образци, като изходни суровини са използвани: високодисперсен прах от Al_2O_3 (Sigma Aldrich, чистота $\geq 99\%$) и добавки: два източника на графен - G3 (графен, за получаването на който е приложена комбинация от химическа и физическа (ултразвукова) обработка на оригиналния прекурсор на графит (чистота $\geq 99\%$) (Markovska, I., Yovkova, F., Georgiev, D., Mitkova, M., 2019)) и GnP (graphene nanoplatelets (Sigma Aldrich), и наноразмерен Al_2O_3 (Sigma-Aldrich, nanopowder <50 nm particles size (TEM)). При подготовката на шихтите е въведен и 3 мас. % TiO_2 (Sigma Aldrich, чистота >99%), като добавка, силно понижаваща температурата на спичане. В Таблица 1 са представени част от изходните състави на шихтите за синтез на корундови образци - G1, A1 и C0.

Таблица 1 Работни състави на шихти за синтез на корундови образци

№ Състав	Суровини, [мас. %]					Температура на изпичане на образците, [°C]
	Al_2O_3	наноразмерен Al_2O_3	G3	GnP	TiO_2	
G1	94	4	-	2	3	1300
A1	80	-	20	-	3	1450
C0	98	-	-	2	3	1500

Получаването на корундовите маси и керамика протича по следния начин: високодисперсните изходни суровини се претеглят и се хомогенизират на сухо. Към така приготвените прахове се прибавя 4 % поливинилов алкохол като пластифициращ материал и пробите се формуват полусухо с помощта на хидравлична преса при налягане 40 МПа. Режимът на сушене на образците е: 120°C - 70 min, 180°C - 50 min. Режимът на изпичане при пробите е: при 200°C - изотермична задръжка от 20 min, при 300°C - 20 min, при 400°C - 20 min, при 500°C - 30 min, при 800°C - 30 min, при 1100°C - 30 min, при 1300°C - 30 min, а при максималната температура от 1300°C, 1450°C, респ. 1500°C се провежда едночасова изотермична задръжка. След изтичане на задръжката пещта се изключва и образците се охлаждат свободно. Целта е максимално уплътняване на основа твърдофазно спичане с дифузионен характер и получаване на фино порести материали с добри физикомеханични характеристики.

Инфрачервена спектроскопия. FT-IR - изследванията бяха извършени на инфрачервен спектрофотометър Tensor 27 Fourier FT-IR (Bruker, Германия) в интервала 400 - 4000 cm^{-1} с разделителна способност 1 cm^{-1} . Измерванията са извършени при стайна температура. Пробата (0,3 mg) е таблетирена с KBr (100 mg) при налягане от 2 - 4 atm.

Рентгенопрахов анализ. Измерването на рентгеновата прахова дифракционна картина е извършено с помощта на автоматизирана рентгенова дифракционна система с компютърно управление D500 Siemens (Германия) при следния режим: 40 kV, 30 mA, монохроматично медно лъчение.

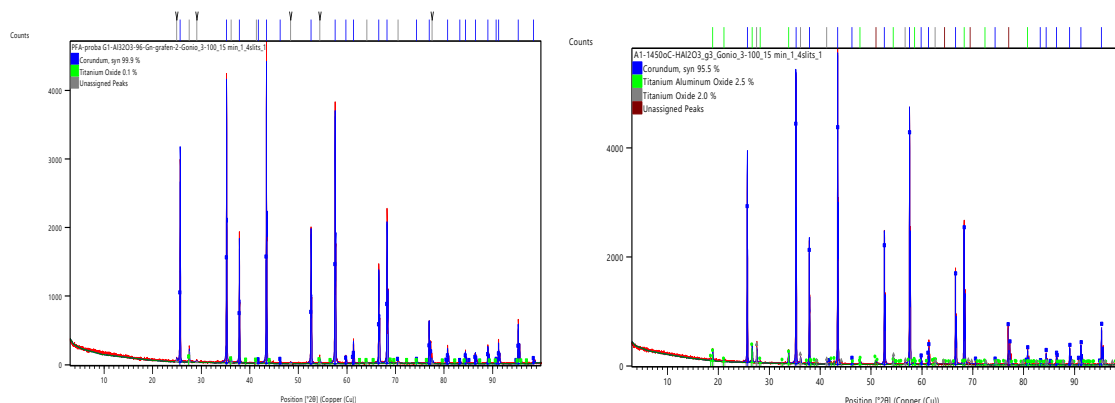
Сканираща електронна микроскопия. СЕМ анализът на получените керамични материали със изходен състав G1 и C0 е извършен със сканиращ електронен микроскоп Tabletop SEM HIROX SH-4000M, 30x - 60000x, SE&BSE детектор, напрежение 5 kV - 30 kV, разделителна способност 15 nm. Образците за анализ предварително са опроводени със злато. СЕМ анализа на получените керамични образци със състав A1 е проведен на сканиращ

електронен микроскоп JEOL - JSM 6390 с EDS анализатор INCA на Oxford instruments, при ускорящо напрежение 20kV. Предварително пробите са опроводени със злато на апарат JEOL JSF - 1200 за 40 секунди.

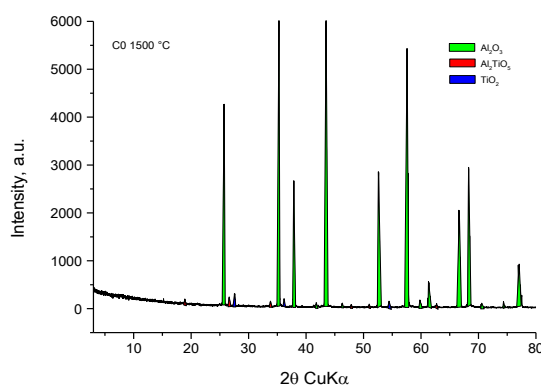
РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

Традиционно, изпичането на корундова керамика става при сравнително високи температури. Както дифузионният механизъм, така и рекристализационният процес, зависят от температурата и продължителността на изпичане, дисперсността на корунда, активността или кристалохимичното състояние на материала, началната плътност на суровото изделие, наличието на онечистващи или специално въведени добавки и газовата среда при изпичането (Герасимов, Е. и колектив, 2003).

В резултат на проведените изследвания е получена финопореста корундова керамика по метода на твърдофазно спичане с дифузионен характер при относително ниски за корундовите материали температури от 1300°C, 1450°C и 1500°C, чрез специално въведени добавки от: 3 мас. % TiO_2 , графенови наноструктури - 2 мас.% GnP или 20 мас.% G3 и наноразмерен Al_2O_3 . За охарактеризиране на изходните прахове и получената от тях керамика са използвани основно методите на ИЧС, РФА, СЕМ.



А) РФА на образец със състав G1 - 1300°C, Б) РФА на образец със състав A1 - 1450°C



В) РФА на образец със състав C0 - 1500°C

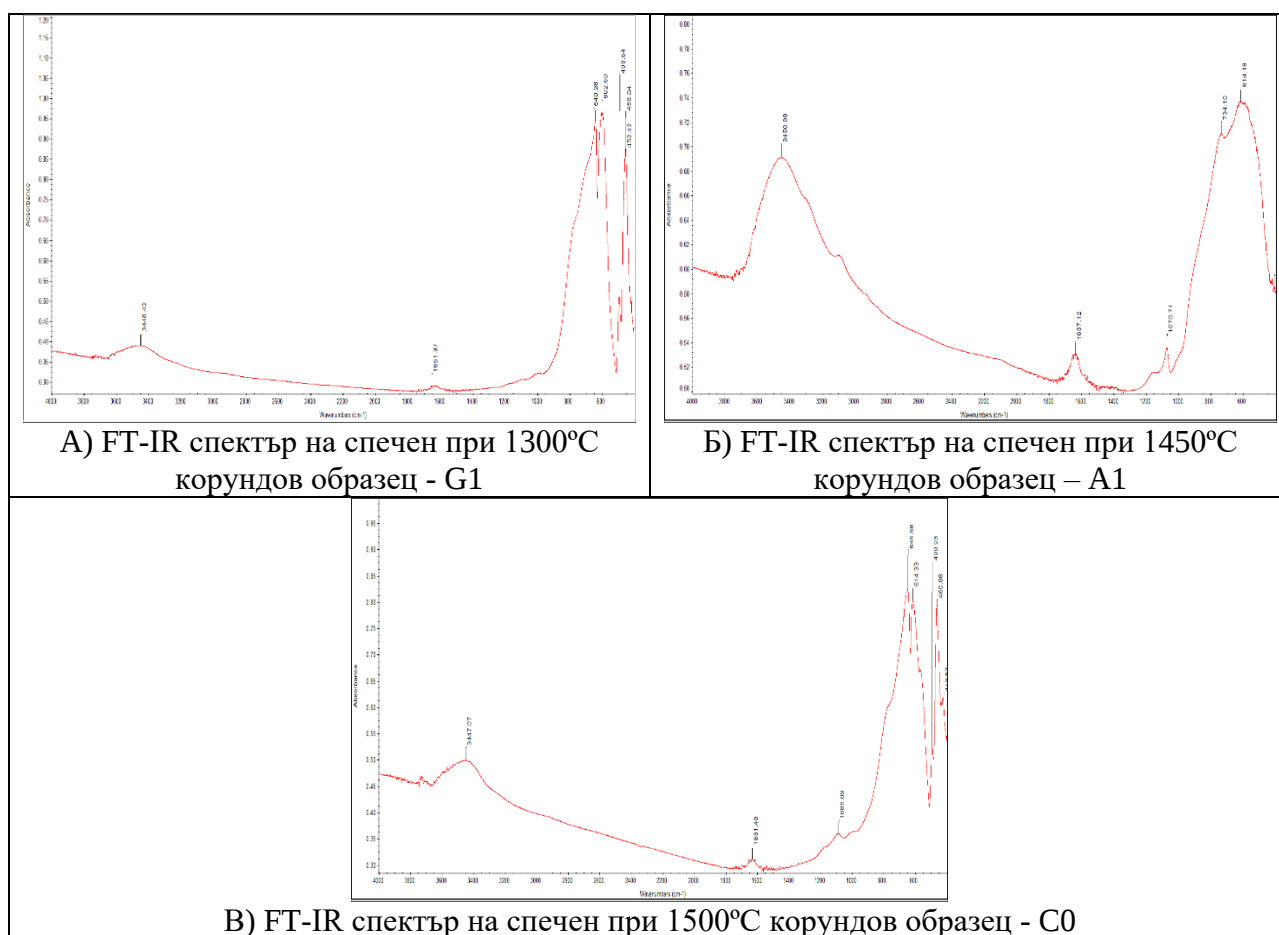
Фиг. 1 Прахови рентгенограми на синтезирани керамични образци с въведени добавки

Чрез РФА е доказано, че основните кристални фази в синтезираната керамика, със състав G1, A1 и C0, са три на брой: Al_2O_3 , Al_2TiO_5 и TiO_2 (Фигура 1), като основната фаза е корунд. Въвеждането на определени по вид и количество добавки може да повлияе върху температурата на спичане и рекристализацията. От добавките, силно понижаващи температурата на спичане, най-силно се изразява въздействието, когато се използва TiO_2 .

В конкретния случай понижаваната температура на синтез на керамиката основно се дължи на въведената в изходната шихта добавка от TiO_2 (3 mass%) и високата дисперсност на изходните суровини. Влиянието на добавения TiO_2 се обяснява с образуването на твърд

разтвор с корунда, така спомага за дефектиране на решетката му, понижава чувствително температурата на спичане, респективно допринася за по-лесното спичане на керамиката при по-ниска температура. Най-вероятно, добавките от TiO_2 и графенови наноструктури към пробите, спомагат и инициират ускоряване на процесите на рекристализация в керамиката. От друга страна с повишаване фиността на корундовите зърна, се увеличава тяхната сумарна повърхностна енергия и контактна площ на допир, нараства дефектната структура и се благоприятстват условията на твърдофазовото спичане. Най-чувствително влиянието на дисперсността на корундовия материал се усеща при образци със състав G1, синтезирани при 1300°C , в които е въведен и наноразмерен Al_2O_3 .

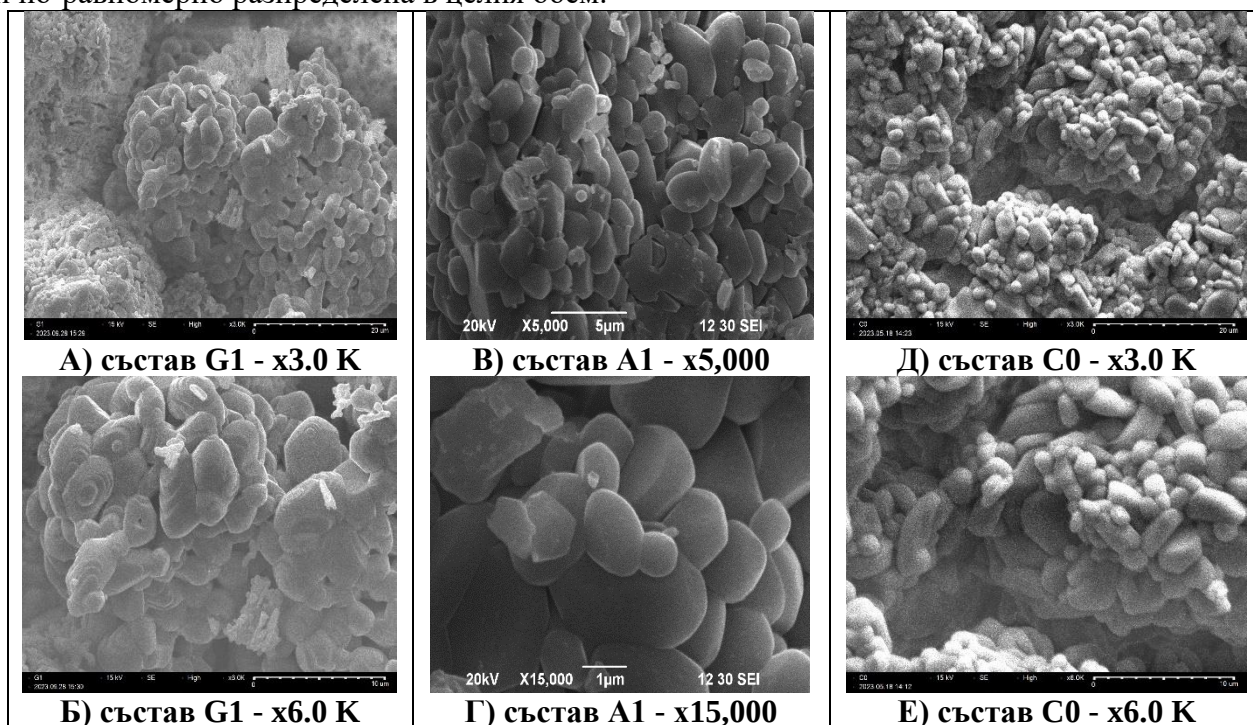
Изходните шихти и спечените керамични образци са изследвани и посредством инфрачервена спектроскопия. Резултатите от анализа за спечените корундови образци са представени графично на Фигура 2.



Фиг. 2 FT-IR спектри на спечени керамични образци със специално въведени добавки: състави G1, A1 и C0

Ивиците на поглъщане, които се наблюдават при $\sim 3450,98\text{ cm}^{-1}$, $\sim 3448,42\text{ cm}^{-1}$ и $\sim 3447,07\text{ cm}^{-1}$ ги приписваме на C-H връзката. Трептенията при $\sim 1651,37\text{ cm}^{-1}$, $\sim 1637,12\text{ cm}^{-1}$ и $\sim 1631,49\text{ cm}^{-1}$ могат да бъдат приписани на C=C връзката, което означава, че след изпичането при максималните температури, една част от въглеродните структури се запазват и остават в корундовата керамика, а друга изгарят, вследствие на което могат да придадат известна порестост на получената керамика. Пиковите, които се появяват при $\sim 1070,71\text{ cm}^{-1}$ и $\sim 1058,09\text{ cm}^{-1}$ са характерни за трептенията на C-O връзката. Резултатите от ИЧ анализа свидетелстват за големи пикове в честотната област от $\sim 500\text{ cm}^{-1}$ до $\sim 900\text{ cm}^{-1}$. Те са характерни за трептенията на връзките Al-O в Al_2O_3 . Повечето от пиковите, които са регистрирани при спечените керамични образци ги отнасяме към трептенията на връзките Al-O във високотемпературната α -модификация на Al_2O_3 (корунд). Абсорбцията при $\sim 460,08\text{ cm}^{-1}$, $\sim 456,04\text{ cm}^{-1}$, $\sim 452,42\text{ cm}^{-1}$ и $\sim 450\text{ cm}^{-1}$, е характерна за трептенията на връзката Ti-O. Присъствието на тези фази бе доказано и от РФА.

СЕМ анализа на получените керамични образци свидетелства за финозърнеста и финопореста микроструктура с размер на корундовите зърна от 0,2 до 2 μm (Фигура 3). Електронограмите на керамики с добавени 2% графенови нанопластинки GnP, показват, че повърхността на последните е по-хомогенна и финозърнеста. Структурата им е по-еднородна в сравнение със съставите, включващи 20 % графен G3. Също така порестостта им е по-фина и по-равномерно разпределена в целия обем.



Фиг. 3 Микрофотографии от СЕМ на корундови керамични образци, синтезирани при: А), Б) - 1300°C, добавки: графенови нанопластини GnP, наноразмерен Al_2O_3 , TiO_2 ; В), Г) - 1450°C, добавки: графен G3 и TiO_2 ; Д), Е) - 1500°C, добавки: графенови нанопластини GnP, TiO_2

Корундовата керамика може да се изготви така, че да се постигне почти теоретичната ѝ плътност (прибл. 3,75 g/cm^3) и да се получи прозрачен материал. Същевременно при други условия порестостта ѝ може да достигне до 90 %. Привидната плътност представлява отношението на масата на материала към заемания от него обем заедно с порите $\rho_{\text{пр}} = m/V$, kg/m^3 , g/m^3 . Обемът с порите обикновено се определя чрез хидростатично претегляне на водонаситените образци. Привидната порестост е отношението на обема на откритите пори към обема на материала с всички негови пори в %. Тя обикновено се определя заедно с водопоглъщаемостта, която представлява отношението на водата, запълнила откритите пори, към масата на образца в %. Привидната порестост се представя с израз: $\text{Ппр} = \text{ВП} \cdot \rho_{\text{пр}}$, %, а водопоглъщаемостта - $\text{ВП} = (m_1 - m_0) \cdot 100 / m_0$, където - m_0 е масата на сухия материал, g; m_1 - масата на водонаситения на горещо материал, g (Герасимов, Е. и колектив, 2003).

На част от синтезираните корундови образци с включени добавки са определени по-важните физикомеханични показатели, като: водопоглъщаемост (ВП, %), привидна плътност ($\rho_{\text{пр}}$, g/cm^3) и привидна порестост (Ппр, %). За образци със състави А1 и С0, резултатите са представени в Таблица 2.

Таблица 2. Физикомеханични показатели на синтезираните керамични образци

№/Състав	ВП, %	$\rho_{\text{пр}}$, g/cm^3	Ппр, %
A1	15,52	2,91	45,16
C0	8,43	3,26	27,48

Резултатите сочат, че с въвеждането на графенови нанопластици GnP в изходните състави в минимално количество - 2 тегловни % и последващото изпичане при максимална температура от 1500°C, керамичните образци се характеризират с по-голяма плътност, по-малка водопоглъщаемост и привидна порестост в сравнение с образците, получени по същия метод, но с въведени 20% графенови структури G3 в изходните състави, синтезирани при 1450°C.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получена е финопореста корундова керамика по метода на твърдофазно спичане с дифузионен характер при относително ниски за корундовите материали температури от 1300°C, 1450°C и 1500°C, чрез специално въведени добавки от: 3 мас. % TiO_2 , графенови наноструктури - 2 мас.% GnP или 20 мас.% G3 и наноразмерен Al_2O_3 . За охарактеризиране на изходните прахове и получената от тях керамика са използвани основно методите на ИЧС, РФА, СЕМ. Чрез РФА е доказано, че основните кристални фази в синтезираната керамика, със състави G1, A1 и C0, са: Al_2O_3 , Al_2TiO_5 и TiO_2 , като основната фаза е корунд. С помощта на ИЧС са установени основните функционални групи в състава на синтезираните керамични образци, а морфологията и строежа им са изследвани посредством СЕМ. Резултатите сочат, че въвеждането на определени по вид и количество добавки влияят върху температурата на спичане и рекристализационните процеси. Понижената температура на синтез на керамиката основно се дължи на въведената в изходните шихти добавка от TiO_2 (3 mass%) и високата дисперсност на изходните суровини. Най-чувствително е влиянието на дисперсността на корундовия материал при образци със състав G1, синтезирани при 1300°C, в които е въведен и наноразмерен Al_2O_3 . Добавеният при всички образци TiO_2 образува твърд разтвор с корунда, спомага за дефектиране на решетката му и допринася за по-лесното спичане на керамиката при по-ниска температура. Въвеждането на TiO_2 и графенови наноструктури към пробите, спомага и инициира ускоряване на процесите на рекристализация в керамиката. С помощта на СЕМ е доказано, че въведените нано-добавки инициират получаването на финозърнеста и финопореста структура с размер на корундовите зърна от 0,2 до 2 μm .

Acknowledgement: The authors wish to express their gratitude to the Scientific research institute at the University "Prof. Dr. Asen Zlatarov" - Burgas (contract № ОУФ - НИ - 12/2022) for the assistance provided for the realization of the present study.

REFERENCES

- Gerasimov, E., et al., 2003. Technology of ceramic wares and materials. Sofia: Sarasvati Publishing House (*Оригинално заглавие: Герасимов, Е., и колектив, 2003. Технология на керамичните изделия и материали. София: ИК „Сарасвати“.*)
- Georgieva, A., Yovkova, F., Panayotova, K., Georgieva, M., Minova, M. (2022). Possibilities for the preparation of ceramic materials incorporating graphene and carbonate nanostructures, Reports Awarded with BEST References Crystal Prize'22, 167-173.
- Kim, W., Oh, H.S., Shon, I.J. (2015). The effect of graphene reinforcement on the mechanical properties of Al_2O_3 ceramics rapidly sintered by high-frequency induction heating. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, 48, 376-381.
- Meng, X.L., Xu, C.H., Xiao, G.C. et al. (2016). Microstructure and anisotropy of mechanical properties of graphene nanoplate toughened Al_2O_3 -based ceramic composites. *Ceram. Int.*, 42, 16090-16095.
- Wu, W.W., Gui, J.Y., Sai, W. et al. (2017). The reinforcing effect of graphene nano-platelets on the cryogenic mechanical properties of GNPs/ Al_2O_3 composites. *J. Alloys Compd.*, 691, 778-785.
- Markovska, I., Yovkova, F., Georgiev, D., Mitkova, M., (2019). Eco-friendly production of low-cost graphene and investigation of its properties as material for supercapacitor electrodes, *Journal of Chemical, Biological and Physical Sciences: Section A*, 9 (4), 274-285.