

УДК 666.3.016:622.785:549.432:546.87

СИНТЕЗ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ПЛАВЛЕННОГО MgO С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТАСТАБИЛЬНОГО ТВЕРДОГО δ^* - Bi_2O_3 В КАЧЕСТВЕ СВЯЗУЮЩЕГО

© 2023 г. Т. В. Бермешев¹*, В. П. Жереб¹, Л. С. Тарасова², М. П. Бундин¹,
А. С. Ясинский¹, О. В. Юшкова¹, Д. С. Ворошилов¹, В. М. Беспалов¹,
П. О. Юрьев¹, А. С. Самойло¹, Е. В. Мазурова³, Д. В. Хлыстов¹

¹Сибирский федеральный университет, пр. Свободный, 79, Красноярск, 660041 Россия

²Федеральный исследовательский центр “Красноярский научный центр Сибирского отделения
Российской академии наук”, ул. Академгородок, 50, Красноярск, 660036 Россия

³Институт химии и химической технологии СО Российской академии наук,
Академгородок, 50, стр. 24, Красноярск, 660036 Россия

*e-mail: irbis_btv@mail.ru

Поступила в редакцию 05.05.2022 г.

После доработки 15.08.2022 г.

Принята к публикации 19.08.2022 г.

Изучено влияние температуры, времени спекания, состава и количества введенного метастабильного связующего δ^* - Bi_2O_3 на прочностные свойства синтезируемой из литого MgO керамики. Показана возможность синтеза плотной керамики с твердостью до 67–68 HRC с использованием метастабильного δ^* - Bi_2O_3 без механических нагрузок. Уникальной особенностью представленных в работе материалов является возможность связывания исходных частиц керамики за счет высокой химической активности метастабильных фаз и продуктов их распада “в момент перехода” — локального повышения температуры при экзотермическом распаде метастабильных состояний.

Ключевые слова: периклаз, керамика, метастабильное связующее, висмутсодержащие соединения, твердость

DOI: 10.31857/S0002337X23010049, EDN: OPHZYG

ВВЕДЕНИЕ

Метастабильные висмутсодержащие оксидные материалы (МВОМ) [1, 2], обладая избытком энергии Гиббса, при нагревании, ударно-волновом нагружении или ином энергетическом воздействии претерпевают распад с изменением структуры (монотропное превращение), сопровождающийся экзотермическим эффектом. Энергонасыщенность таких материалов связана с наличием одной или нескольких метастабильных фаз с кристаллической структурой, отличающейся от структуры стабильных фаз в бинарных или многокомпонентных оксидных системах, содержащих оксид висмута. Эта особенность отличает такие метастабильные соединения от прочих энергонасыщенных материалов, в которых метастабильность достигает, например, за счет избыточной поверхностной энергии при диспергировании вещества.

МВОМ получают кристаллизацией метастабильного расплава при относительно низких температурах. Их отличает низкая температура плавления,

высокая устойчивость при комнатной температуре, высокая реакционная способность в момент распада, простота получения. В системах на основе Bi_2O_3 получен целый ряд материалов, обладающих уникальными пьезо- и сегнетоэлектрическими свойствами, а также оптические материалы, сверхпроводники и др.

Оксид висмута (Bi_2O_3) уже давно применяется в качестве добавки в различных технологиях синтеза керамических материалов. Низкая вязкость в жидком состоянии, высокая жидкотекучесть, относительно низкая температура плавления (825°C), нетоксичность и превосходная реакционная способность (идеальный высокотемпературный растворитель в расплавленном состоянии, что позволяет ему реагировать со всеми известными веществами) делают его весьма перспективным связующим материалом.

В частности, известно много работ по получению варисторной керамики ZnO с добавкой Bi_2O_3 . В работе [3] по функциональному назначению

оксид висмута относят к межзеренным добавкам, способным влиять на свойства получаемого материала (напряжение пробоя, зернограницный барьер). В этом же качестве его применяют для получения высоковольтной варисторной керамики, используя метод сжигания с последующим спеканием [4].

Известно применение оксида висмута в качестве связующего и для получения керамики на основе оксида магния (MgO). В работе [5] Bi_2O_3 применяется в качестве связующего при жидкофазном спекании, в работе [6] — в сольвентно-термическом методе, а в [7] — золь-гель-методе.

Возможность применения не просто оксида висмута, а МВОМ впервые была продемонстрирована в работе [1] в качестве твердых порошковых связующих для синтеза высокоплотной керамики различного назначения (высокоплотные инертные высокотемпературные керамические материалы, бесвинцовая пьезокерамика, варисторы и др.). При этом основной особенностью и главным преимуществом применения материалов этого типа является высокая химическая активность метастабильных фаз и продуктов их распада “в момент перехода” (эффект Хедвалла [8]) — локального повышения температуры (вплоть до реализации процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза) при экзотермическом распаде метастабильных состояний, что обеспечивает связывание исходных частиц керамики еще до появления жидкой фазы.

Одними из наиболее изученных и предпочтительных бинарных систем, на основе которых можно получать оксидные висмутсодержащие метастабильные связующие, являются $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—GeO}_2$ [1, 2, 9, 10] и $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ [1, 2, 11, 12]. При этом силикатная система наиболее предпочтительна, т.к. содержит более доступный оксид кремния. В системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ в области метастабильного равновесия присутствуют два метастабильных соединения, имеющих довольно широкую область существования: $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ с гранецентрированной кубической решеткой и структурой типа флюорита и $\eta\text{-Bi}_2\text{SiO}_5$ со структурой типа Ауривилиуса (рис. 1). Условия термического распада этих соединений также были изучены в работе [1] (рис. 2), где доказано, что на температуры и последовательность распада метастабильных фаз влияют скорость их нагревания и исходный состав.

Однако подробно влияние температуры и времени спекания, а также состава и количества введенного связующего на прочностные характеристики получаемой керамики не было исследовано.

Цель настоящей работы состоит в изучении влияния температуры, времени спекания, состава и количества введенного метастабильного связующего на прочностные свойства керамики, синтезируемой из литого MgO .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные материалы: оксид висмута(III) в α -модификации квалификации “ос. ч.”; оксид кремния в аморфном состоянии квалификации “ос. ч.”; периклаз технической чистоты (по данным элементного анализа — 3–5 мас. % примесей) [13].

Синтез метастабильного твердого связующего $\delta^*\text{-Bi}_2\text{O}_3$ проводили с помощью медленного (6–10 К/мин) охлаждения из расплава состава Bi_2O_3 : SiO_2 78 : 22 мол. %.

Периклаз предварительно дробили и измельчали, после чего смешивали и перетирали в яшмовой ступке с метастабильной фазой $\delta^*\text{-Bi}_2\text{O}_3$ в требуемых пропорциях (количество введенного связующего составляло 3–10 мас. %). Полученные смеси компактировали холодным прессованием с использованием ручного гидравлического прессы с нагрузкой 1000 Н. Спекание проводилось при температурах от 650 до 900°C без нагрузки. Время выдержки составляло 5 ч с учетом медленного нагрева и охлаждения во избежание растрескивания керамики при резком перепаде температур.

Макроструктуру поверхности образцов изучали с помощью стереоскопа Stemi 2000 (Carl Zeiss). Исследование микроструктуры выполняли с использованием оптического микроскопа Carl Zeiss Axio Observer A1m на микрошлифах, полученных после шлифовки и полировки (химическое травление не применялось). Рентгенофазовый анализ (РФА) порошка проводили на дифрактометре Shimadzu XRD 6000 (CuK_α -излучение). Растровую электронную микроскопию (РЭМ) и локальный рентгеноспектральный анализ проводили на настольном микроскопе HITACHI TM4000. Микротвердость измеряли на микротвердометре МТМ-3.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Пример макроструктуры керамики, спеченной в присутствии метастабильной фазы $\delta^*\text{-Bi}_2\text{O}_3$, приведен на рис. 3. Образец имеет характерный желтый цвет с вкраплениями довольно крупных частиц оксида магния и некоторого количества частиц, имеющих красноватый оттенок. Визуально частицы плотно прилегают друг к другу, образуя плотный керамический материал. При этом в образце присутствуют и довольно крупные поры,

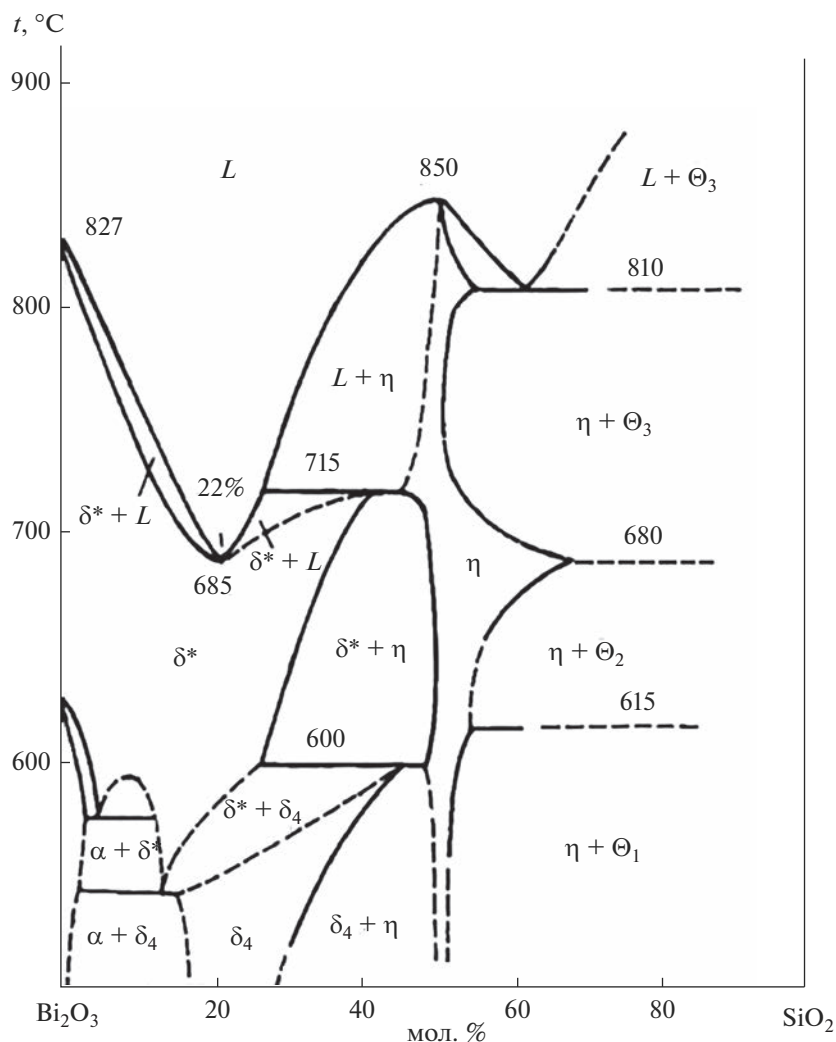


Рис. 1. Фазовая диаграмма стабильного и метастабильного равновесий системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$, построенная по результатам охлаждения из зоны В [1].

хорошо заметные даже невооруженным глазом (рис. 3а). При спекании под давлением (рис. 3б) крупные поры в образце отсутствуют.

Микроструктура керамики с 3 мас. % $\delta^*\text{-Bi}_2\text{O}_3$ показывает наличие большого количества разных по размеру частиц, спеченных в единый конгломерат (рис. 4а). При большем увеличении заметны следы светлых тонких образований как по границам зерен MgO , так и на их поверхности (рис. 4б). Учитывая, что шлиф является произвольным срезом через хаотично расположенные частицы материала, можно предположить, что данные образования являются результатом взаимодействия частиц периклаза и связующего. В материале также в большом количестве наблюдаются темные участки, которые можно принять за поры, одна-

ко, учитывая разброс в размерах исходных частиц периклаза, особенности керамического материала и пробоподготовки, возможно часть этих образований является результатом частичного выкрашивания образца при его шлифовке.

Также следует отметить, что в образце часто присутствуют довольно крупные (до 90 мкм) металлические включения, хорошо заметные по характерному металлическому блеску и отражению света при наблюдении в оптическом микроскопе (рис. 4в, 4г).

РФА полученной керамики показывает, что образец содержит 97–98 мас. % MgO и смесь из $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3 + \text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ (рис. 5) [14]. Точное количество связующего, особенно при небольшом его содержании, довольно сложно определить РФА.

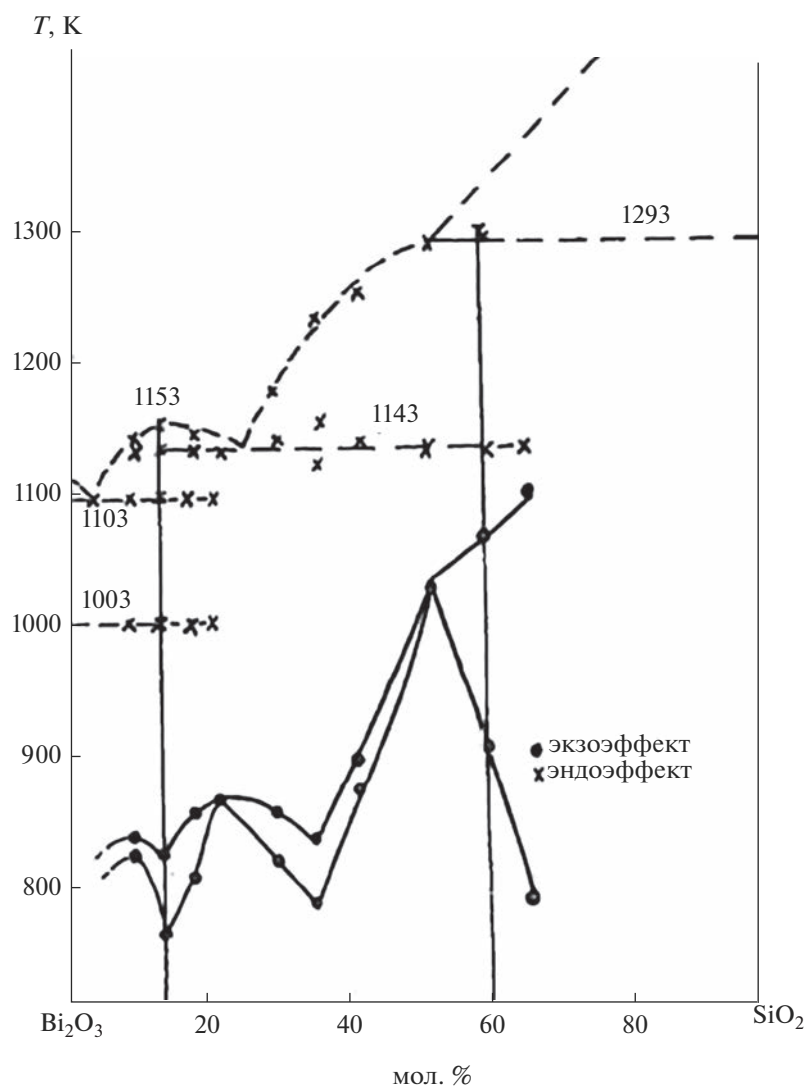


Рис. 2. Влияние фазового и компонентного составов метастабильных образцов на температуру их распада в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ (скорость нагрева 6 K/мин) [1].

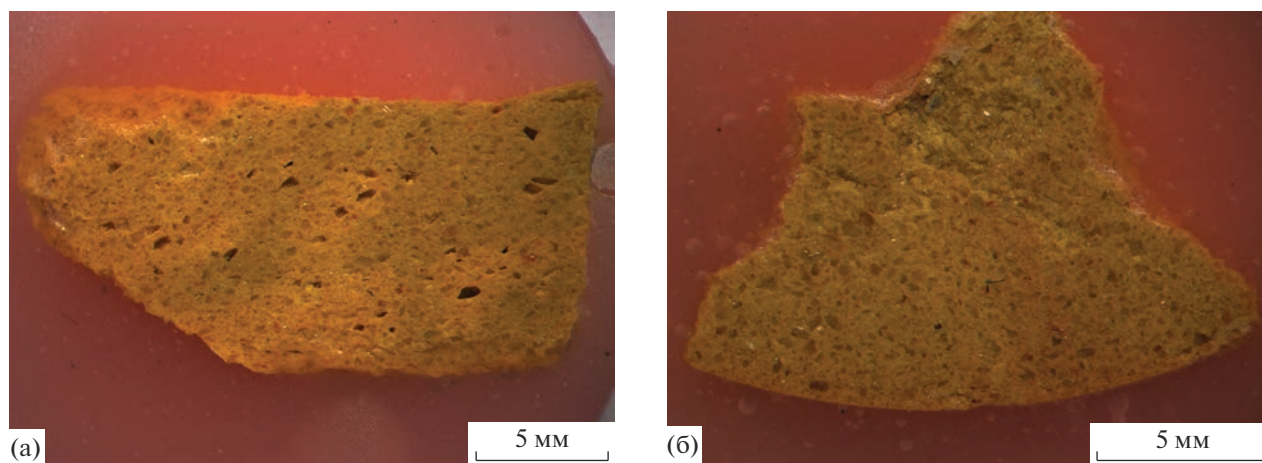


Рис. 3. Макроструктура образцов керамики на основе периклаза с добавлением 3 мас. % связующего $\delta^*\text{-Bi}_2\text{O}_3$, спеченной без давления (а) и под давлением (б).

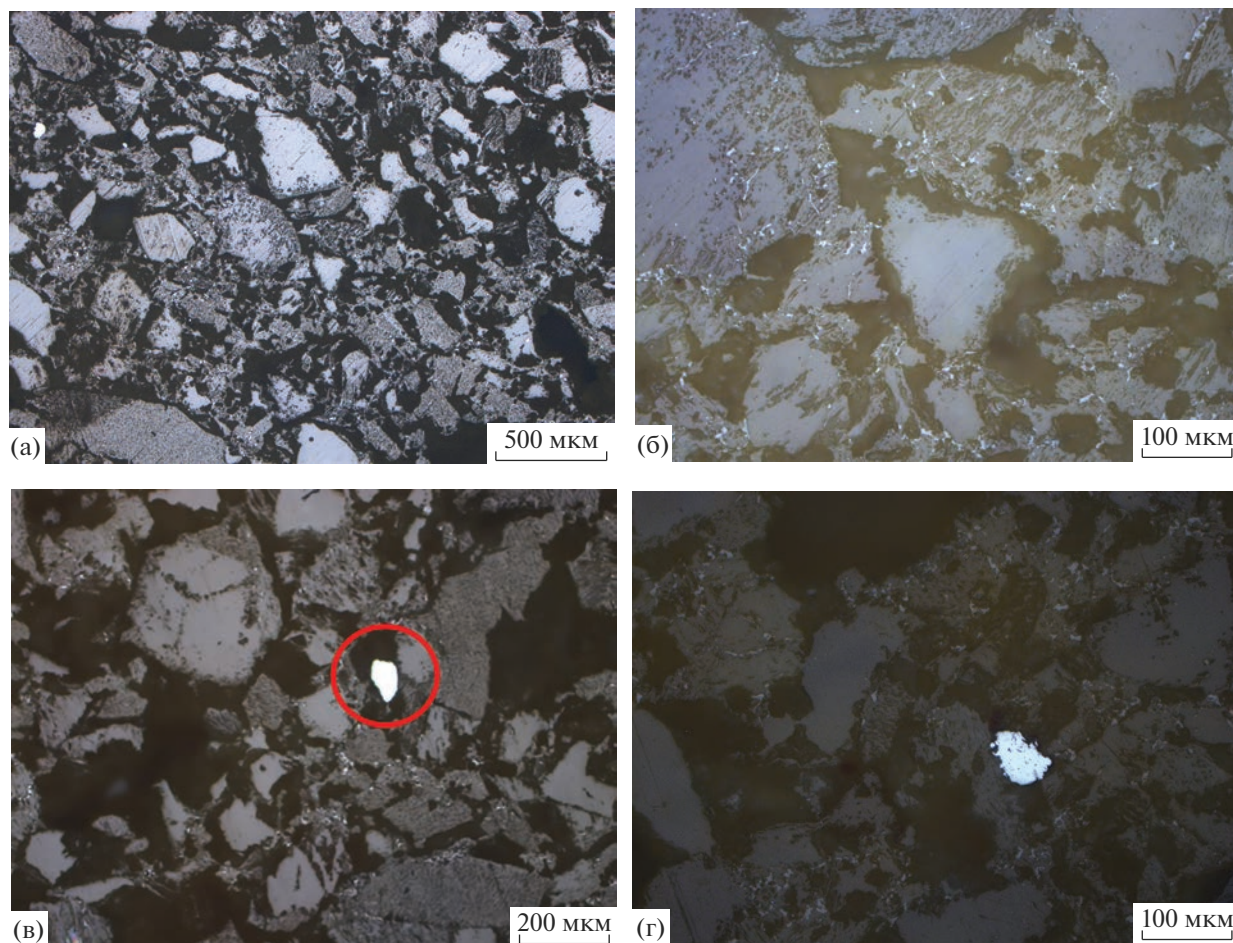


Рис. 4. Микросъемка образца спеченной керамики на основе периклаза с добавлением 3 мас. % связующего δ^* - Bi_2O_3 : общий вид (а, б); металлические включения на (в, г) — обведены красными кругами.

В данном случае видны слабые рефлексы указанных фаз. Наличие стабильного соединения $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ объясняется распадом δ^* - Bi_2O_3 при нагреве выше 600°C на смесь из $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ и $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$. Отсутствие же последнего на дифрактограмме и наличие β - Bi_2O_3 можно объяснить тем, что при распаде δ^* - Bi_2O_3 активно провзаимодействовал с MgO. Во время спекания керамики, по-видимому, часть метастабильной фазы активно взаимодействует с окружающими ее частицами оксида магния, меняя свой химический состав и не полностью превращаясь в продукты распада (стабильные соединения). Учитывая, что химический состав связующего (22 мол. % SiO_2) находится в области, богатой оксидом висмута (рис. 1), согласно диаграмме стабильного равновесия (рис. 2), при распаде обязательно будет образовываться большое количество $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$, которое проявится на дифрактограмме. Наличие же β - Bi_2O_3 в керамике объясняется сложными фазовыми превращения-

ми при взаимодействии как с самим оксидом магния, так и с содержащимися в нем примесными элементами, благодаря которым данная фаза может не только появляться, но и активно стабилизироваться. Собственно фаза δ^* - Bi_2O_3 , используемая нами в качестве связующего компонента, также стабилизирована 22 мол. % SiO_2 , что обеспечивает ее сохранение до комнатных температур при синтезе и дальнейшее использование.

Изучение полученной керамики с помощью РЭМ показывает наличие значительного количества пор. Однако крупные темные участки, видимые на микроструктуре в оптическом микроскопе, оказались “рельефом”, который, по-видимому, образовался в результате частичного выкрашивания при пробоподготовке.

В образцах также хорошо заметны области взаимодействия частиц периклаза при помощи связующего (рис. 6, красные стрелки). Они представлены в виде своеобразных “швов” — светлых утолщений по границам более темных и

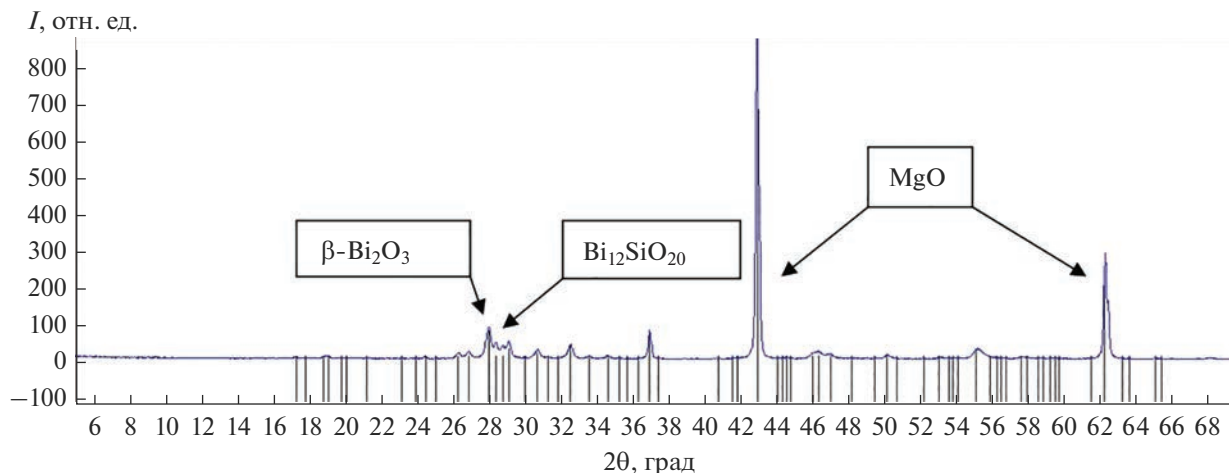


Рис. 5. Дифрактограмма образца спеченной керамики на основе периклаза с добавлением 3 мас. % связующего δ^* - Bi_2O_3 .

крупных частиц MgO — и выглядят как продукты взаимодействия MgO и связующего. Схожие по форме, но более светлые образования располагаются как по границам крупных и более мелких частиц оксида магния, так и на их поверхности (срез материала при шлифовке). Они также могут находиться и в “швах”.

При изучении цветового контраста по распределению элементов в материале (рис. 7б–7д) хорошо заметно, что в подобных светло-серых и серых участках сосредоточено много висмута и кремния. Это означает, что в данных участках мы действительно видим результат взаимодействия MgO и связующего δ^* - Bi_2O_3 .

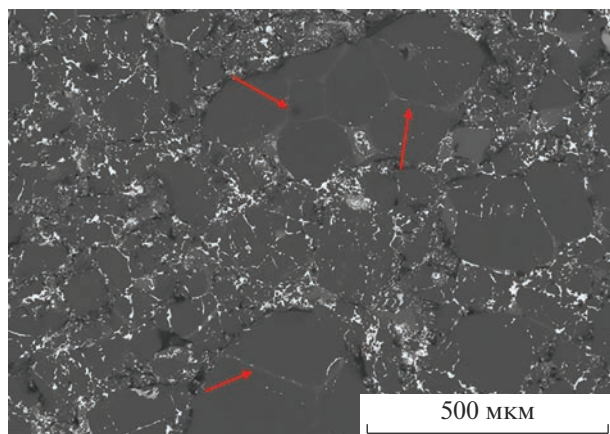


Рис. 6. Микрофотография образца спеченной керамики на основе периклаза с добавлением 3 мас. % связующего δ^* - Bi_2O_3 (стрелками обозначены участки взаимодействия частиц MgO между собой при помощи связующего).

При измерении твердости синтезируемых материалов было установлено, что при добавлении уже 3 мас. % связующего (δ^* - Bi_2O_3) удастся получить довольно твердые керамические образцы. На рис. 8 видно, что при добавлении в периклаз 3 мас. % δ^* - Bi_2O_3 после спекания при 800°C образуется керамика с твердостью 508.5 HV , или около 49.7 HRC . Медленный нагрев с печью обеспечивает отсутствие жидкой составляющей при спекании. То есть δ^* - Bi_2O_3 , согласно диаграмме стабильного равновесия, при медленном нагреве сначала будет распадаться до смеси стабильных фаз $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20} + \text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ и только потом плавиться (900°C — плавление $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$, 1030°C — плавление $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$). Однако поскольку температура спекания существенно ниже (800°C), жидкости в объеме образца не будет. Таким образом, взаимодействие периклаза и δ^* - Bi_2O_3 осуществляется только за счет процессов распада последнего. И, как видно из полученных результатов, только благодаря этому эффекту удастся получить довольно твердый материал. Это объясняется тем, что при температурах 600°C и выше происходит распад метастабильного δ^* - Bi_2O_3 , во время которого его кристаллическая структура приобретает высокую лабильность и он активно взаимодействует с поверхностью частиц плавленого оксида магния.

При использовании в качестве связующего чистого Bi_2O_3 , благодаря его высокой реакционной способности в расплаве (идеальный высокотемпературный растворитель, взаимодействующий со всеми известными веществами, плавление при 825°C) и высокой жидкотекучести, происходит частичное или полное растворение мелких частиц спекаемого материала и неравномерное

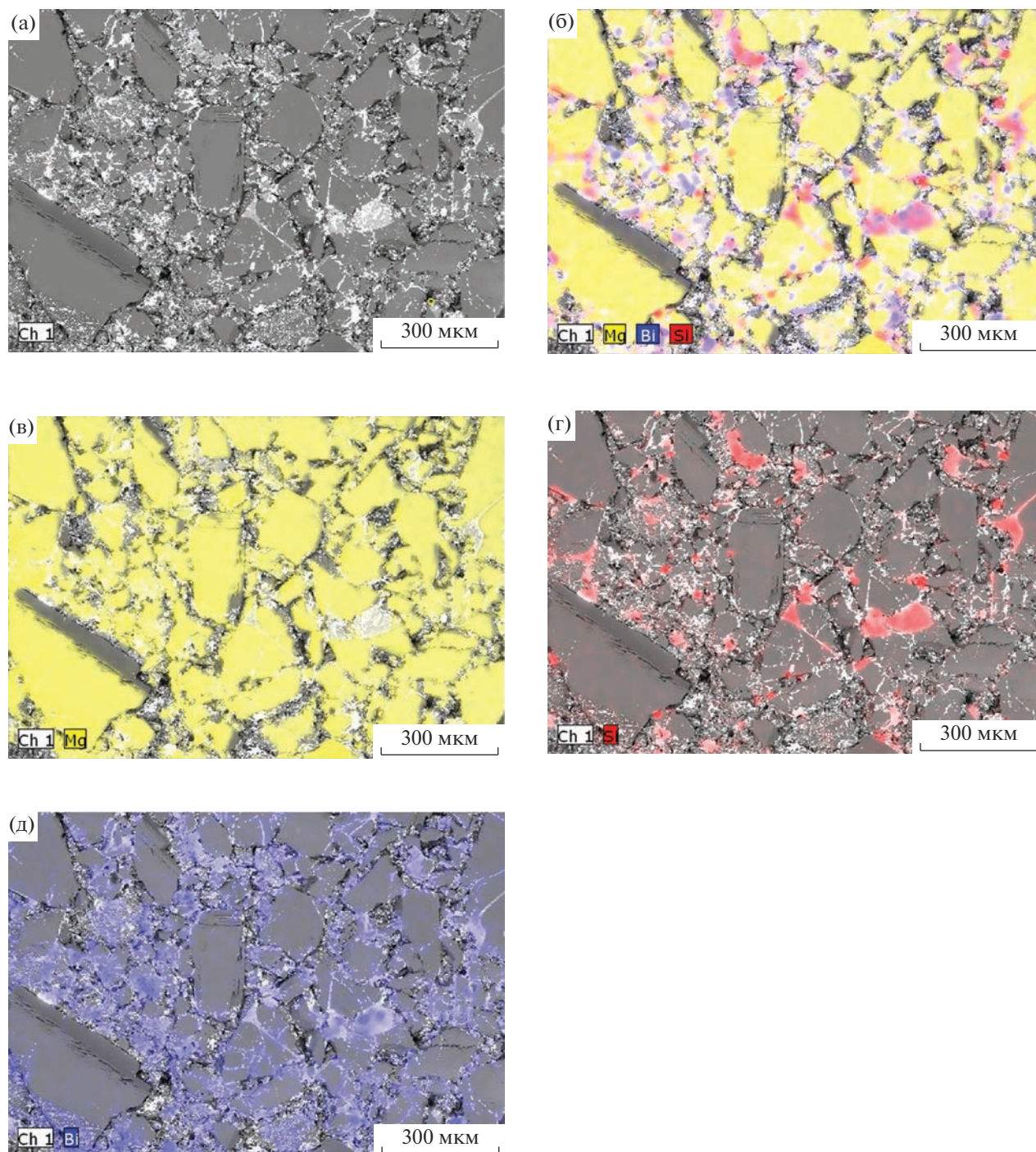


Рис. 7. РЭМ-изображения спеченной керамики на основе периклаза с добавлением 3 мас. % связующего δ^* - Bi_2O_3 : а – общий вид; б – картирование по распределению Mg, Bi и O; в–д – картирование по распределению каждого из химических элементов в отдельности.

взаимодействие с крупными частицами. Расплав также может вытекать из образца, обедняя собой его верхние слои и обогащая нижние. Все это ведет к высокой неоднородности керамических материалов, а также к их “приплавлению” к подложке,

на которой ведется синтез. Повышение температуры спекания до температуры вблизи плавления $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ при использовании в качестве связующего метастабильного δ^* - Bi_2O_3 не только не приводит к таким негативным последствиям, но и

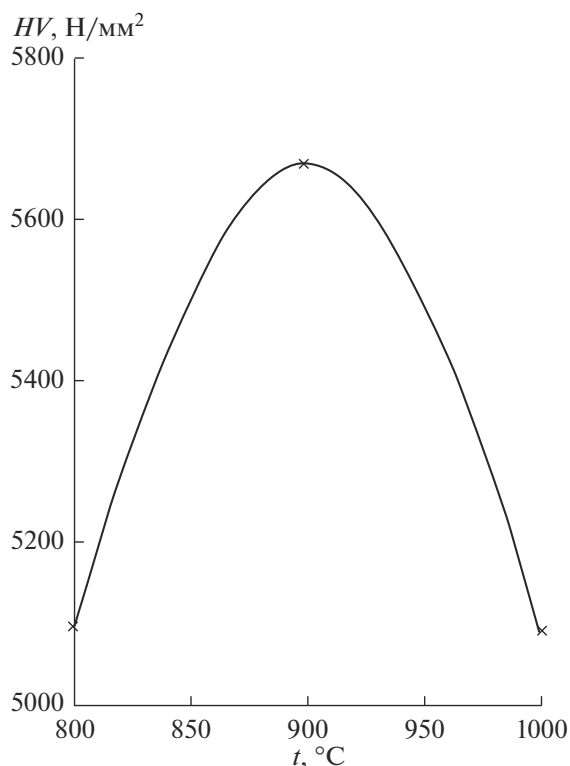


Рис. 8. Зависимость твердости образца керамики из MgO с использованием связующего $\delta^*\text{-Bi}_2\text{O}_3$ от температуры синтеза: длительность синтеза 5 ч, содержание связующего 3 мас. %.

обеспечивает еще более глубокое взаимодействие связующего и периклаза. Это объясняется тем, что к моменту достижения 900°C большая часть связующего уже провзаимодействовала с периклазом (эффект “припекания”), образовав прочные связи, и даже возможное локальное образование жидкой фазы не приведет к ее вытеканию и неоднородности материала. На рис. 8 хорошо видно, что именно при температуре спекания 900°C твердость материала достигает максимальных значений: 565 HV ($\sim 53.5\text{ HRC}$).

Однако при дальнейшем повышении температуры (вплоть до 1000°C , рис. 8) расплав уже гарантировано появляется в образце, да еще и в больших объемах, растворяет богатые оксидом висмута “припеченные” участки материала и приводит к тем же самым негативным последствиям, к которым приводит использование расплавленного чистого Bi_2O_3 : частичному вытеканию, его смещению вниз по объему образца. И как следствие подобного процесса возникает неоднородность образца, взаимодействие с подложкой, падение уровня прочностных свойств керамики, что и видно на рис. 8.

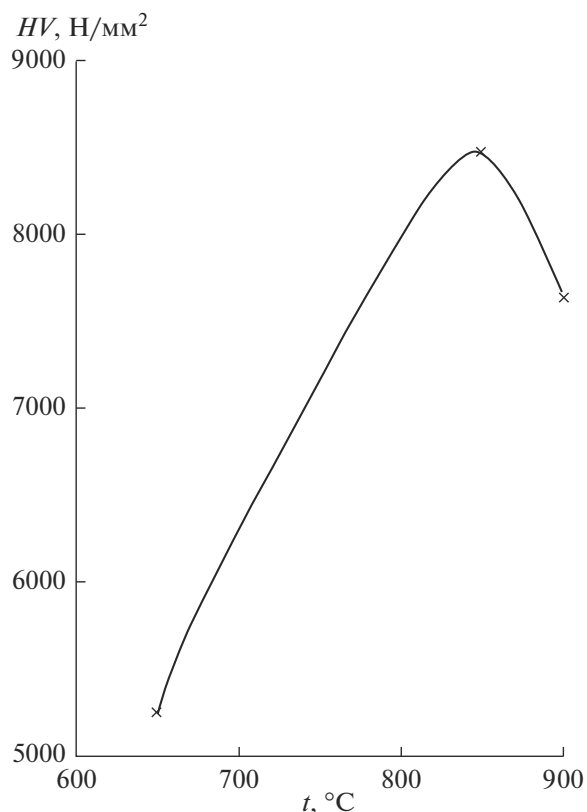


Рис. 9. Зависимость твердости образца керамики из MgO с использованием связующего $\delta^*\text{-Bi}_2\text{O}_3$ от температуры синтеза: длительность синтеза 5 ч, содержание связующего 5 мас. %.

При увеличении содержания связующего в образце до 5 мас. % температурная зависимость может несколько смещаться, показывая наилучшие результаты прочностных свойств керамики при более низкой температуре синтеза — 850°C (рис. 9). Однако общий уровень твердости, даже с учетом некоторого падения при 900°C , намного выше, чем при 3 мас. % связующего.

На основании вышерассмотренных фактов оптимальной температурой спекания керамики была выбрана температура 900°C . Были также проведены исследования по выбору оптимального содержания связующего. Испытания показали (рис. 10), что вплоть до 10 мас. % $\delta^*\text{-Bi}_2\text{O}_3$ твердость керамики будет непрерывно возрастать, достигая значений 905.5 HV ($\sim 67\text{--}68\text{ HRC}$). Введение в керамику большего содержания метастабильного связующего не рассматривалось ввиду его довольно высокой стоимости, а также из-за высокой вероятности охрупчивания синтезируемой керамики.

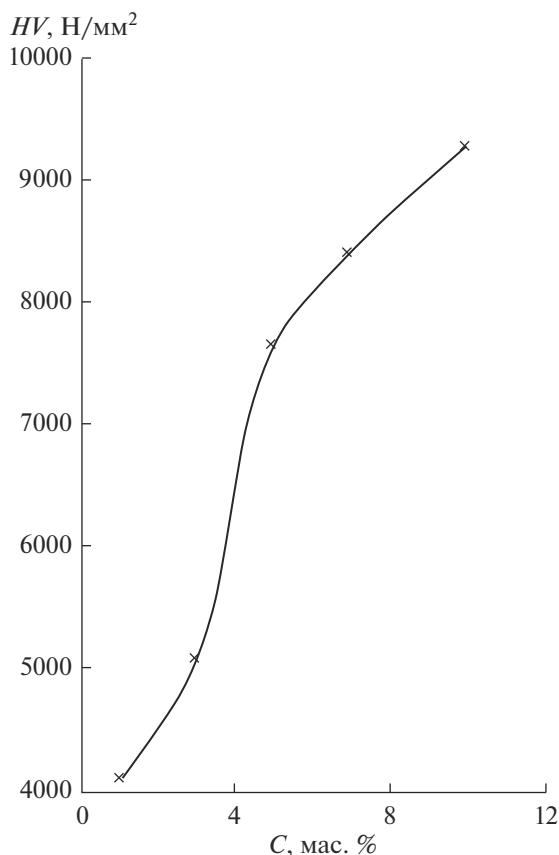


Рис. 10. Зависимость твердости образца керамики из MgO от содержания связующего δ^* - Bi_2O_3 : время синтеза 5 ч, температура синтеза 900°C .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучено влияние температуры, времени спекания, состава и количества введенного метастабильного связующего δ^* - Bi_2O_3 на прочностные свойства синтезируемой из литого MgO керамики. Показано, что оптимальными параметрами синтеза являются: температура 900°C , время выдержки 5 ч (с учетом медленного нагрева и охлаждения), количество введенного δ^* - Bi_2O_3 3–10 мас. %.

Показано, что при указанных условиях синтеза, без использования механических нагрузок, удается получить плотную керамику с твердостью до 67–68 HRC.

Уникальной возможностью представленных в работе материалов является возможность связывания исходных частиц керамики за счет высокой химической активности метастабильных фаз и продуктов их распада “в момент перехода” — локального повышения температуры (вплоть до реализации процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза) — при экзотермическом распаде метастабильных состояний.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственного задания по науке Сибирского федерального университета, проект № ФСР3-2020–0013.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Использовано оборудование Красноярского краевого научно-исследовательского центра Федерального исследовательского центра “Красноярский научный центр СО РАН”.

Использовано оборудование Центра коллективного пользования “Научно-технологические методы исследования и анализа новых материалов, наноматериалов и минерального сырья” ФГАОУ ВО “Сибирский федеральный университет”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жереб В.П. Метастабильные состояния в оксидных висмутсодержащих системах. М.: МАКС Пресс, 2003. 162 с.
2. Zhreb V.P., Skorikov V.M. Metastable States in Bismuth-Containing Oxide Systems // Inorg. Mater. 2003. V. 39. № 2. P. S121–S145. <https://doi.org/10.1023/B:INMA.0000008890.41755.90>
3. Tan D.Q., Irwin P.C., Youns A. Electronic Device and Method: Патент № 8217751 США. 2012.
4. Громов О.Г., Савельев Ю.А., Тихомирова Е.Л., Данилин А.Н., Колобов В.В., Локишин Э.П., Калинин В.Т. Получение высоковольтной варисторной керамики ZnO // Неорган. материалы. 2015. Т. 51. № 5. С. 572–575. <https://doi.org/10.7868/S0002337X15050048>
5. Jonghe L.C., Srikanth V. Liquid-Phase Sintering of MgO– Bi_2O_3 // J. Am. Ceram. Soc. 1988. V. 71. № 7. P. 356–358. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1988.tb05941.x>
6. Li E.-J., Xia K., Yin S.-F., Dai W.-L., Luo S.-L., Au C.-T. Preparation, Characterization and Photocatalytic Activity of Bi_2O_3 –MgO Composites // Mater. Chem. Phys. 2011. V. 125. № 1–2. P. 236–241. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2010.09.013>
7. He H., Chen D., Zhao Z. Research on the Preparation of Bi_2O_3 –MgO Composite Material and its Photocatalytic Activity // Ind. Water Treatment. 2015. V. 35. № 4. P. 53–55.
8. Hedvall J.A. Reaktionen im festen Zustand. Die Entwicklung unserer Kenntnisse über die Reaktionsfähigkeit des festen Zustandes // Angew. Chem. 1936. V. 49. № 49. P. 875–879.
9. Тананаев И.В., Скорилов В.М., Каргин Ю.Ф., Жереб В.П. Исследование образования метастабильных фаз в системе Bi_2O_3 – SiO_2 (GeO_2) // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1978. Т. 14. № 11. С. 2024–2028.
10. Жереб В.П., Бермешев Т.В., Каргин Ю.Ф., Мазурова Е.В., Денисов В.М. Фазовый состав и микроструктура продуктов кристаллизации расплава

- $\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{GeO}_2$ при различных условиях охлаждения // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 7. С. 782–797. <https://doi.org/10.1134/S0002337X19060162>
11. Жереб В.П., Каргин Ю.Ф., Скорилов В.М. Модель строения расплавов в системах $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{ЭО}_2$ (где Э – Si, Ge) // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1978. Т. 14. № 11. С. 2028–2032.
 12. Бермешев Т.В., Жереб В.П., Тас-Оол Р.Н., Мазурова Е.В., Метелица С.И. Расслаивание в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$. Влияние условий охлаждения расплава на фазовый состав и микроструктуру продуктов затвердевания // Изв. АН. Сер. хим. 2021. № 8. С. 1462–1470.
 13. Крылова В.В. Особенности образования и распределения примесей в плавленом периклазе: Автореф. дис. ... канд. г.-м. наук. Новосибирск: Объединенный ин-т геол., геофиз. и минералогии СО РАН, 1992. 18 с.
 14. Djordjevic N. Influence of Bi_2O_3 on Sintering and Crystallization of Cordierite Ceramics // Sci. Sintering. 2005. V. 37. № 3. P. 189–197. <https://doi.org/10.2298/SOS0503189D>