

## ROZMĚROVÉ ZMĚNY VÝLISKŮ OXIDU HLINITÉHO PŘI JEJICH OHŘEVU

HANUŠ LANDSPERSKÝ, LUDVÍK SOKOL\*)

Ústav jaderného výzkumu, 250 68 Řež

\*Tesla Holešovice, Jankovcova 15, 170 04 Praha 7

Došlo 19. 7. 1982

*Pomocí dilatometrie v podmínkách neizotermního ohřevu jsou testovány vzorky oxidu hlinitého jako výchozího materiálu pro výrobu korundové keramiky. Většina z nich je označována jako modifikace alfa s různou velikostí měrného povrchu, některé jako modifikace gama. Jsou popsány rozměrové změny, k nimž dochází během ohřevu při konstantní rychlosti vzestupu teploty do 1450 °C. Vzorky byly rozděleny podle typu rozměrových změn do tří skupin, které jsou charakterizovány v linearizovaných souřadnicích podle Younga a Cutlera různým sklonem. Při žhání výlisků oxidu hlinitého modifikace gama dochází v prvé fázi ke slinování této modifikace. Transformace gama → alfa, která počíná při teplotě okolo 1200 °C, má za následek výrazné snížení rychlosti smrštění.*

### ÚVOD

Sledování rozměrových změn výlisků (nebo také dilatometrie) při jejich tepelném zpracování v podmínkách blízkých technologickým, umožňuje stanovit optimální pracovní postupy a vlastnosti výlisků s ohledem na požadované rozměry a vlastnosti materiálů při výpalu. Současně je jedním z významných prostředků pro objasnění a pochopení procesů, probíhajících při výpalu materiálu.

V posledních desetiletích dosáhla dilatometrická metoda výrazných úspěchů. Např. sledování rozměrových změn izotermním ohřevem umožnilo vysvětlit mechanismus přenosu hmoty při slinování řady materiálů. Kombinace těchto měření se stereologickým studiem změn částic uvnitř výlisku během ohřevu poskytuje extakní a zcela jednoznačné závěry.

Vedle izotermní metody, která má své nevýhody (je relativně zdlouhavá a ve většině případů nenapodobuje technologické postupy), se používá i metoda neizotermní. Young a Cutler [1] a Woolfrey a Bannister [2] odvodili matematické vztahy, pomocí nichž je možno stanovit některé základní charakteristické parametry slinovacího procesu za podmínek ohřevu při lineárně stoupající teplotě. Tyto podmínky se mohou ve většině případů relativně dobře přiblížit praktickým technologickým podmínkám.

V posledních letech vznikla vůči dynamickým termoanalytickým metodám určitá nedůvěra. Je jim vytýkána jednostrannost, nedostatečná přesnost a to, že z pouhých rozměrových změn usuzují na procesy probíhající uvnitř materiálu samého. Podle kritiků těchto metod [3] prakticky nelze současně s vnějšími rozměrovými změnami studovat i změny ve velikosti a tvaru jednotlivých částic a pórů. I když je nutno některé z těchto výhrad připustit, nelze přesto dynamickou techniku zavrhnout především proto, že umožňuje získat poměrně levnými a jednoduchými prostředky cenné informace o procesech probíhajících v pevných látkách.

V této práci bylo použito neizotermní dilatometrické techniky k popisu rozměrových změn, které probíhají při ohřevu výlisků z práškového oxidu hlinitého po různém tepelném zpracování.

## EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

**Materiály:** prášky oxidu hlinitého různé čistoty, tepelně upravené různými způsoby. Většina z nich je komerčně označována jako modifikace alfa s různou velikostí měrného povrchu, jiné jako modifikace gama  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [4].

**Přístroj:** Pro stanovení rozměrových změn bylo použito trubkové pícky, v níž byl vzorek ohříván volně ležící na slinuté korundové podložce a pomocí katetometru byly měřeny změny průměru tablety v závislosti na lineárně stoupající teplotě. Teplota byla měřena vně trubky a pomocí experimentálně stanovených korekčních grafů byla určována teplota vzorku s přesností  $\pm 5^\circ\text{C}$ . Rychlost ohřevu byla 10 K/min.

Strukturní modifikace oxidu hlinitého byla určována rentgenograficky pomocí Debye/Sherrerovy práškové metody standardní technikou.

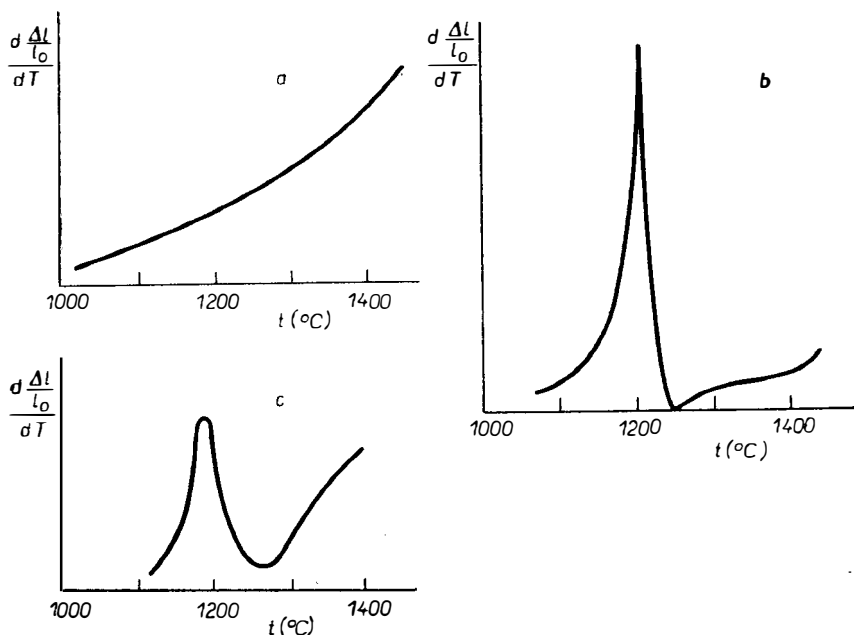
Měrný povrch prášků byl stanoven tepelně desorpční metodou podle Nelsena — Egertseny.

Vzorky byly připraveny oboustranným lisováním měrným lisovacím tlakem 350 MPa.

## VÝSLEDKY A DISKUSE

Studované výchozí materiály oxidu hlinitého bylo možno roztrdit do tří základních typů lišících se charakteristickým průběhem závislosti rychlosti smrštění na lineárně stoupající teplotě vzorku (obr. 1).

Typ I (obr. 1a) představuje materiály běžně označované jako alfa- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , měrný povrch do ca 5  $\text{m}^2/\text{g}$ , obsah alfa- $\text{Al}_2\text{O}_3$  prakticky 100%. Křivka závislosti

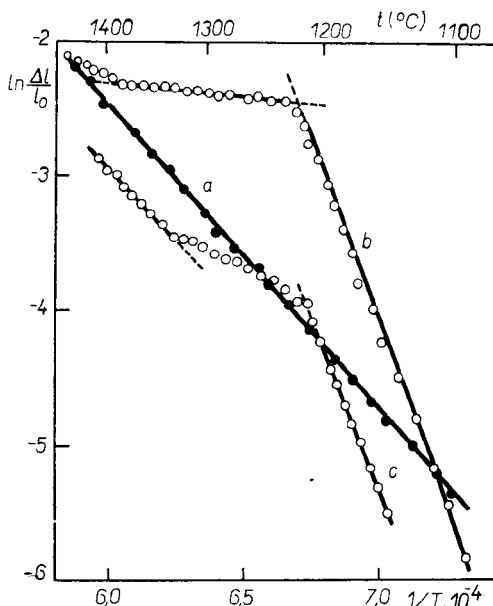


Obr. 1. Závislost  $d(\Delta l/l_0)/dT$  na teplotě  $T$  [ $^\circ\text{C}$ ] pro vzorky typu I (1a), II (1b), III (1c).

$d(\Delta l/l_0)/dT = f(T)$  je u těchto materiálů monotónní v rozsahu teplot 1000 až 1450 °C (křivky byly měřeny do teploty 1450 °C; rozměrové změny při teplotách do 1000 °C byly nepatrné a jejich charakter byl pro materiály všech tří typů stejný).

Typ II (obr. 1b) představuje materiály, označené jako  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , u nichž lze pozorovat v oblasti teplot 1000–1300 °C výrazný extrém. Výchází oxid vykazuje extrémně velký měrný povrch okolo 100 m<sup>2</sup>/g.

Typ III (obr. 1c) představuje materiály označované jako  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  s měrným povrchem obvykle v rozmezí 5–25 m<sup>2</sup>/g. Charakterem svých rozměrových změn



Obr. 2. Závislost  $\ln(\Delta l/l_0)$  na  $1/T$  [K<sup>-1</sup>] pro vzorky uvedené v obr. 1.

při ohřevu lze tyto materiály považovat za přechodný typ mezi typem I a II.

O modifikaci alfa oxidu hlinitého je známo, že do 1450 °C je stálá a nevykazuje žádnou strukturální změnu. Průběh křivky na obr. 1a odpovídá tomuto předpokladu. O modifikaci  $\gamma$  oxidu hlinitého je naopak známo, že v uvedené teplotní oblasti dochází ke strukturální přeměně  $\gamma \rightarrow \alpha$ . Tato strukturální přeměna je spojena s objemovou změnou, vyplývající z rozdílné hustoty alfa a  $\gamma$  modifikací (3,99 a 3,66 g/cm<sup>3</sup> dle [5]). Budnikov [6] uvádí bez dalších podrobností, že objemová změna  $\gamma \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  činí 14,3 %, čemuž odpovídá změna lineárního rozměru 4,8 %. Naše výsledky dilatometrických studií ukázaly, že průběh závislosti smrštění  $d(\Delta l/l_0)/dT$  s teplotou vykazuje v případě vzorku typu II extrém; do teploty ležící těsně za minimem, které následuje po zmíněném extrému (maximu), dojde u vzorku  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ke změně průměru výlisku o 9–12 %. Následující smršťování výlisku probíhá rychlostí výrazně menší než byla rychlost smršťování v předchozím stadiu.

Pro výpočet aktivační energie slinování v počátečních fázích byla Youngem a Cutlerem [1] navržena transformace křivek  $(\Delta l/l_0) = f(T)$  do souřadnic  $\ln(\Delta l/l_0)$  proti  $1/T$ . Na obrázku 2 jsou uvedeny tyto závislosti graficky pro jednotlivé typy

vzorků (I–III). Z obrázku 2a je patrné, že typ I charakterizuje jediná přímka v linearizovaných souřadnicích v teplotním rozmezí 1100–1450 °C, a je tedy možno předpokládat, že v uvedeném rozsahu teplot působí jediný mechanismus přenosu hmoty s hodnotou aktivační energie (ve smyslu navrženém Youngem a Cutlerem) ~ 170 kJ/mol. Naproti tomu z obr. 2b je zřejmé, že u vzorku typu II v celé teplotní oblasti 1000–1450 °C lze identifikovat tři úseky, jimiž je možno proložit tři přímky s různým sklonem. Prvému úseku do teploty 1220 °C odpovídá efektivní aktivační energie okolo 400 kJ/mol.

Výsledky rentgenostrukturní analýzy jednoho ze vzorků typu II, žíhaného na různé teploty, jsou uvedeny v tabulce I (rovnoměrný vzrůst teploty 10 K/min.).

Tabulka I

Strukturní charakteristiky práškového oxidu hlinitého žíhaného za uvedených podmínek

Teplota °C	Doba výdrže h	Strukturní charakteristika
20	—	gama $\text{Al}_2\text{O}_3$ , stopy alfa $\text{Al}_2\text{O}_3$
850	4	gama $\text{Al}_2\text{O}_3$ , stopy alfa $\text{Al}_2\text{O}_3$
1000	0	gama $\text{Al}_2\text{O}_3$ , stopy alfa $\text{Al}_2\text{O}_3$
1150	0	gama $\text{Al}_2\text{O}_3$ , stopy alfa $\text{Al}_2\text{O}_3$
1200	0	gama $\text{Al}_2\text{O}_3$ , zvýšený obsah alfa $\text{Al}_2\text{O}_3$
1220	0	gama $\text{Al}_2\text{O}_3$ , další zvýšení obsahu alfa $\text{Al}_2\text{O}_3$
1250	0	alfa $\text{Al}_2\text{O}_3$ , některé linie difúzní
1250	4	alfa $\text{Al}_2\text{O}_3$

Na základě shora uvedených údajů je možné předpokládat, že do teploty cca 1200 °C [první extrém na křivce  $d(\Delta l/l_0)/dT = f(T)$ ] převládá proces slinování částic gama- $\text{Al}_2\text{O}_3$  (nizkoteplotní modifikace), o čemž svědčí i známá drastická změna velikosti měrného povrchu. Od teploty cca 1200 °C se při daných podmínkách ohřevu významně uplatňuje transformační přeměna gama → alfa- $\text{Al}_2\text{O}_3$  (viz tab. I). Kontrakce objemu, vyvolaná přeměnou gama na alfa  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , která by měla zvětšovat smrštění, je patrně málo významná vzhledem ke kontrakci výlisku, která je registrována dilatometrickou křivkou při dané citlivosti. Proto lze předpokládat, že zpomalení kontrakce výlisku od teploty cca 1200 °C do cca 1250 °C, které se kryje s exotermickou výchylkou na křivkách DTA prášku, je výrazem zásadní změny doposud převládajícího mechanismu procesu, který zřejmě souvisí se strukturní přeměnou oxidu hlinitého. Pravděpodobně současně působí i nižší slinovací aktivita zvyšujícího se podílu modifikace alfa- $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Po ukončení přeměny gama → alfa- $\text{Al}_2\text{O}_3$  je mechanismus smršťování výlisku během zvyšující se teploty zahřívání určován slinováním částic alfa modifikace oxidu hlinitého, jak vyplývá z obr. 1b.

Vzorky typu III pak představují přechodný typ, který vznikl tím, že transformace gama → alfa v práškovém stavu neproběhla úplně. Na dilatometrické křivce se to pak projeví tím, že slinování začíná při relativně nízké teplotě a již při poměrně malé změně rozměrů se mění rychlost smršťování (obr. 1c). Výskyt této „vlny“ na dilatometrické křivce práškového oxidu hlinitého a její poloha na teplotní ose závisí zřejmě na řadě parametrů, jako je stupeň konverze, koncentrace a druh nečistot či příměsí apod. [7], které mohou rychlost slinování v jednotlivých fázích ovlivňovat.

## ЗĂВĚР

Pomocí dilatometrických měření v podmínkách neizotermního ohřevu jsou testovány vzorky oxidu hlinitého, jako výchozích materiálů pro výrobu korundové keramiky. Jsou popsány rozměrové změny, k nimž dochází během žihání materiálů do 1450 °C. Z průběhu smršťování je možné usuzovat, že při žihání výlisků oxidu hlinitého modifikace gama převažuje v první fázi slinování částic této modifikace. Transformace gama → alfa-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, která počíná při teplotě okolo 1200 °C, se projevuje výrazným snížením rychlosti smršťování výlisku. Teprve při teplotách nad 1350 °C převládá slinování alfa modifikace Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

## Poděkování

Autoři děkují Ing. V. Vosečkovi a J. Spalové z Ústavu jaderného výzkumu Řež za provedení a interpretaci rentgenostrukturních dat.

## Literatura

- [1] Young W. S., Cutler I. B.: J. Am. Ceram. Soc. 53, 659 (1970).
- [2] Woolfrey J. L., Bannister M. J.: J. Am. Ceram. Soc. 55, 390 (1972).
- [3] Dollimore M. M. et al.: 2nd European Symp. on Thermal Anal., Heyden and Son, London 1981.
- [4] Anonym: PND 32.499.77, Spolek pro chemickou a hutní výrobu, Ústí n/L. 12. 4. 1977.
- [5] Kajnarškj J. L. a ost.: Korundovyje ognepury i keramika, str. 9, Izd. Metallurgia, Moskva 1981.
- [6] Budnikov P. P. a ost.: Novaja keramika, Izd. liter. po strojitelstvu, Moskva 1969.
- [7] Sokol L., Balek V., Landsperský H.: připraveno k publikaci.

## ИЗМЕНЕНИЯ РАЗМЕРОВ ПРЕССОВОК ОКИСИ АЛЮМИНИЯ ПРИ ИХ НАГРЕВАНИИ

Гануш Ландсперский, Людвик Сокол\*

Институт ядерных исследований, 250 68 Ржеж

\*Тесла Голешовице, 170 04 Прага

С помощью dilatометрии в условиях неизотермического нагревания были испытаны образцы окиси алюминия — исходного материала для производства корундовой керамики. Большинство из них обозначается как альфа модификация с различной величиной удельной поверхности; часть — как гамма модификация. Описаны изменения, происходящие в ходе нагревания до 1450 °C при постоянной скорости подъема температуры. Первый тип — альфа модификация — характеризуется в линейных координатах в зависимости от  $1/T$  единой прямой; таким образом в интервале температур 1100 до 1450 °C действует один механизм переноса массы. При прокаливании образцов второго типа (гамма модификация окиси алюминия) в первой фазе происходит их спекание. Переход гамма → альфа, который начинается при температуре около 1200 °C, проявляется выразительным снижением скорости усадки. Спекание альфа модификации начинает преобладать лишь от температур около 1350 °C. Третий тип, обозначаемый как альфа модификация тоже, но с удельной поверхностью в области от 5 до 25 м<sup>2</sup>/г, является переходным типом между двумя предыдущими. Он возникает, вероятно, в результате перехода гамма → альфа. На dilatометрической кривой происходит уже при относительно низкой температуре и сравнительно небольшой усадке изменение скорости усадки. В линейных координатах проявляется таким образом три отрезка с различным наклоном соответствующих прямых.

Рис. 1. Зависимость  $d(\Delta l/l_0)/dT$  (любые единицы) от температуры  $T$  (°C) для типа I (1a), II (1b) и III (1c).

Рис. 2. Зависимость  $\ln(\Delta l/l_0)$  от  $1/T$  (K<sup>-1</sup>) для образцов приведенных в рис. 1.

DIMENSIONAL CHANGES OF ALUMINIUM OXIDE COMPACTS DURING THEIR HEATING

[Hanus Landsperský, Ludvík Sokol\*]

Nuclear Research Institute, 250 68 Řež

\*) Tesla Holešovice, 170 04 Prague

Samples of aluminium oxide as a starting material for the production of corundum ceramics are tested by the help of dilatometry under non-isothermal heating conditions. Most samples are alpha  $\text{Al}_2\text{O}_3$  with different surface area, several are the gamma modification. Dimensional changes during their heating at constant heating rate of 10 K/min. up to 1450 °C are described. The samples are divided into 3 groups in the dependence on their dimensional changes. Type I denoted as the alpha modification is characterized in the linearized  $\ln(\Delta l/l_0)$  vs.  $1/T$  coordinates by a single straight line and in the temperature interval between 1100 and 1450 °C only one mechanism of mass transfer controls the process of shrinkage. The heating of type II denoted as the gamma modification leads in the first stage to the sintering of this modification. The gamma  $\rightarrow$  alpha transformation starting at around 1200 °C causes significant decrease in the linear shrinkage rate. Only at the temperature of approx. 1350 °C the sintering of alpha modification prevails. The third type, denoted also as the alpha modification with different surface area between 5 and 25  $\text{m}^2/\text{g}$  is a transitional type. It resulted most likely from an incomplete gamma  $\rightarrow$  alpha transformation. A change in the rate of linear shrinkage is observed on the dilatometric curve during heating at a relatively low temperature and after a relatively small dimensional change. The stages with different slopes are observed in the linearized coordinates.

Fig. 1.  $d(\Delta l/l_0)/dT$  [arbitrary units] vs.  $T$  [°C] dependence for samples of the I (1a), II (1b) III (1c) types.

Fig. 2.  $\ln(\Delta l/l_0)$  vs.  $1/T$  [ $\text{K}^{-1}$ ] dependence for samples in Fig. 1.