

УДК 666.3/.7+546.831+661.883.1

## Особенности кристаллизации алюмогидроксидного геля, содержащего механохимически полученные наноразмерные частицы $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$

Г. Р. КАРАГЕДОВ<sup>1</sup>, С. С. КОСОЛОВОВ<sup>2</sup>, А. В. ЛАТЫШЕВ<sup>2</sup>, Н. З. ЛЯХОВ<sup>1</sup>, А. Л. МЫЗЬ<sup>1</sup><sup>1</sup>Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск 630128 (Россия)

E-mail: garik@solid.nsc.ru

<sup>2</sup>Институт физики полупроводников Сибирского отделения РАН, проспект Академика Лаврентьева, 13, Новосибирск 630090 (Россия)

### Аннотация

При введении наночастиц  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  в образующийся при гидролизе нитрата алюминия гель существенно снижается температура его перехода в термодинамически стабильную модификацию. При этом, чем выше концентрация затравки в диапазоне 0.2–5 мас. %, тем ниже температура образования монофазного  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . В то же время температура фазового перехода в  $\alpha$ -модификацию зависит от способа введения затравки в гель. Возможно, это связано с неравномерным распределением наночастиц по его объему. Использование в качестве растворителя деионизованной воды вместо дистиллированной позволяет понизить температуру образования  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  до 500 °С. Из-за низкой температуры формирования  $\alpha$ -фазы (<950 °С) продукт состоит из легко разрушаемых гранул, образованных наночастицами с размером 45–60 нм. Тем не менее, образцы, сформованные из порошков с близким размером, при низкотемпературном спекании на воздухе (1300 °С) демонстрируют различную спекаемость. Их плотность варьирует в пределах 67–97 % от теоретически возможной. По-видимому, это связано с тем, что в неблагоприятных условиях отдельные частицы в гранулах срачиваются.

**Ключевые слова:** оксид алюминия, нанопорошок, синтез, механохимия

### ВВЕДЕНИЕ

Для получения чистого  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  путем гидролиза солей алюминия и последующей кристаллизации алюмогидроксидных гелей обычно необходимы температуры от 1200 °С. Это приводит к образованию грубодисперсного продукта, не пригодного к использованию в керамическом производстве без дополнительных операций, при осуществлении которых материал обычно загрязняется. С развитием нанокерамического материаловедения поставлена задача получить чистые нанопорошки  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  и максимально снизить температуру кристаллизации гелей.

Еще в 1980-е годы исследовалась кристаллизация  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  в присутствии различных искусственно внесенных центров кристаллиза-

ции: оксидов железа, хрома, магния. Установлено, что в ряде случаев температура полного фазового перехода в  $\alpha$ -форму уменьшается. Сотрудникам компании Alcoa Inc. путем многократной седиментации удалось выделить из коммерческого порошка  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  фракцию с размером 0.1 мкм, понизить температуру полной кристаллизации до 1025 °С и в итоге получить порошок с размером частиц 0.1–0.4 мкм [1]. Ранее [2] с использованием механохимически синтезированного порошка  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  с размером около 25 нм мы смогли уменьшить температуру полного перехода геля в продукт до 850–950 °С в зависимости от способа введения затравки и получили легко разрушаемые гранулы, состоящие из частиц размером 50–60 нм [3]. Далее было показано, что образующийся при

разрушении гранул нанопорошок обладает хорошей формуемостью сухим прессованием и спекается в практически беспористый материал уже при 1300 °С. При этом удается предотвратить неконтролируемый рост зерен и удержать их размер на уровне 50–150 нм [4].

Тем не менее, при детальном изучении поведения при спекании полученных порошков размером 50–60 нм выявлена плохая воспроизводимость результатов. Исследуемые порошки имели одинаковый фазовый и химический состав, размер кристаллитов и удельную поверхность, однако плотность керамики, достигаемая при определенных температурах, варьировалась в широких пределах.

Цель данной работы – поиск дополнительных факторов, определяющих свойства получаемых из аллюмогидроксидных гелей нанопорошков  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных реактивов использованы нитрат алюминия квалификации “ч. д. а.” 9-водный, аммиак водный концентрированный квалификации “ос. ч.” и затравка нано- $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , приготовленная по методике [5]. Размер кристаллитов затравки, определяемый методом анализа профиля рентгеновских линий, составлял 17–25 нм, удельная поверхность 69–77 м<sup>2</sup>/г, а средний массовый размер частиц в водной суспензии (рН 4HNO<sub>3</sub>), по данным лазерной автокорреляционной спектроскопии, равен (90±40) нм. В качестве растворителя использована дистиллированная, деионизованная и техническая вода. В раствор нитрата алюминия при энергичном перемешивании вводилась водная суспензия, содержащая определенное количество нанопорошка  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , далее из бюретки прикапывали расчетное количество аммиака (~0.7 мл/мин). Полученный гель старили в течение 24 ч, сушили на воздухе при 500 °С и затем прокачивали при различных температурах (800–950 °С). Продукт растирали в ступке или обрабатывали на планетарной мельнице АГО-2М при ускорениях 6–10g с использованием мельющих шаров и барабанов из  $\text{Al}_2\text{O}_3$  или  $\text{ZrO}_2$ ; в ряде случаев добавляли изопропиловый (техн.), этиловый (1 сорт) спирт или ацетон квалификации “ч.”.

Порошки подвергали сухому одноосному прессованию в стальной матрице при давлении 2.3–2.5 т/см<sup>2</sup>. Спрессованные образцы спекали на воздухе при скорости нагрева 5 °С/мин и далее выдерживали в течение 1.5 ч при 1300 °С. Плотность определялась методом Архимеда согласно ГОСТ 20018–74.

Рентгенофазовый анализ порошков и спеченных материалов проводили с использованием рентгеновского дифрактометра ДРОН-4 с  $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -излучением и графитовым монохроматором, а также дифрактометра BRUCKER D8 Advance. Определение размеров кристаллитов в порошках и зерен в спеченных материалах выполнялось с помощью программы PowderCell 2.4 с обязательным введением параметров стандартных образцов, полученных в идентичных условиях съемки. Периодически проводили контроль результатов, вычитая из линий образца приборных уширений методом развертки функций в программе Microcal Origin 7.0 и затем определяя размер решением системы нелинейных уравнений. Удельную поверхность порошков определяли с использованием установки “Сорбтометр” методом тепловой десорбции азота. Химический анализ осуществлен методом лазерной ионизационной масс-спектрометрии с помощью прибора “Эмал-2” и/или путем полного растворения образца и дальнейшего определения элементов на ICP масс-спектрометре Agilent 7500a ICP-MS. Гранулометрический состав изучали с использованием лазерного доплеровского гранулометра-анемометра ЛАД-079 (Россия) и/или гранулометра NICOMP 380 (Santa Barbara, USA). Электронно-микроскопический анализ осуществлялся на просвечивающем электронном микроскопе JEM2000FX2 и сканирующем электронном микроскопе 1540 XB CrossBeam (Carl Zeiss), а анализ наноструктуры спеченных образцов выполнен на сканирующих электронных микроскопах ТМ-1000 и X-23000BU.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее [3, 4] мы показали, что при введении затравки нанокорунда в раствор и последующем прокаливании геля при  $T \sim 900$  °С получают слабоспеченные гранулы, состо-

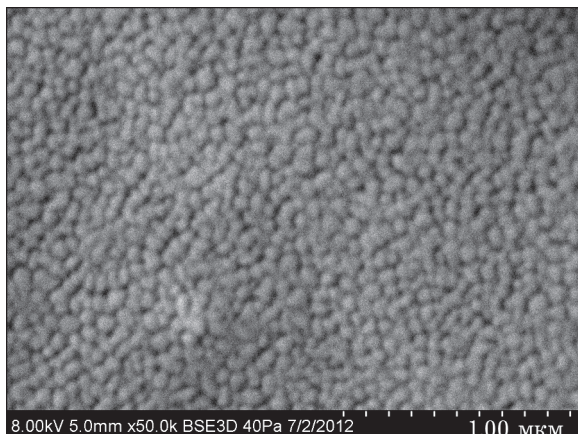


Рис. 1. Электронная микрофотография образца № 4 (см. табл. 1).

ящие из наночастиц  $\alpha$ -фазы оксида алюминия размером 50–60 нм (рис. 1, табл. 1). После измельчения в мягких условиях гранулы разрушаются и образуется нанопорошок (рис. 2, табл. 1), обладающий хорошей пресуемостью и спекаемостью. Дальнейшее изучение процесса трансформации наноструктуры керамики при спекании с целью оптимизировать условия для получения минимально возможного размера зерна в плотном материале неожиданно показало, что спекаемость полученных в разное время нанопорошков варьирует в широких пределах. В табл. 1 приведены данные по спеканию спрессованных образцов из порошков  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , полученных в одинаковых условиях в течение послед-

них 3–4 лет. Воспроизводимость значений плотности для образцов одной серии не ниже  $\pm 0.15 \text{ г/см}^3$ . Рентгенограмма всех порошков соответствует  $\alpha$ -фазе, размер кристаллитов в диапазоне 45–60 нм, удельная поверхность изменяется от 32 до 38  $\text{м}^2/\text{г}$ . Для каждой серии исследована зависимость достигаемой при 1300 °С плотности от условий измельчения гранул, образованных при кристаллизации (сухое или влажное измельчение, время, диаметр мельющих тел, ускорение мельющих тел и т. д.).

Если некоторые порошки достаточно просто растереть, чтобы при столь низкой для спекания  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  температуре получить плотность более 95 % от теоретически возможной (3.98  $\text{г/см}^3$ ), то в ряде случаев не удается превысить 85 % даже при тщательном измельчении гранул. Кроме того, ранее отмечалось [3], что после совместного измельчения в планетарной мельнице гидроксида алюминия с 5 % нанопорошка  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  образуется прекурсор, который при температуре нагрева 800 °С полностью переходит в  $\alpha$ -модификацию с размером кристаллитов 50 нм, как и у образцов, приведенных в табл. 1. Оказалось, что после прессования и спекания этого нанопорошка в идентичных условиях его плотность не превышает 67 % от теоретической.

Химический состав образцов синтезированного оксида алюминия примерно одинаков, так как во всех случаях использованы одни и те же исходные вещества и одинаковые

ТАБЛИЦА 1

Плотность различных компактов после спекания при 1300 °С

Образцы	Плотность, $\text{г/см}^3$
1	3.86
1 <sup>а</sup>	3.48
2	3.70
3	3.70
4	3.86
4 <sup>а</sup>	3.80
5	3.57
6	3.42
7	3.71
8	3.64

<sup>а</sup>Образцы получены простым растиранием в ступке с добавлением нескольких капель спирта или ацетона.

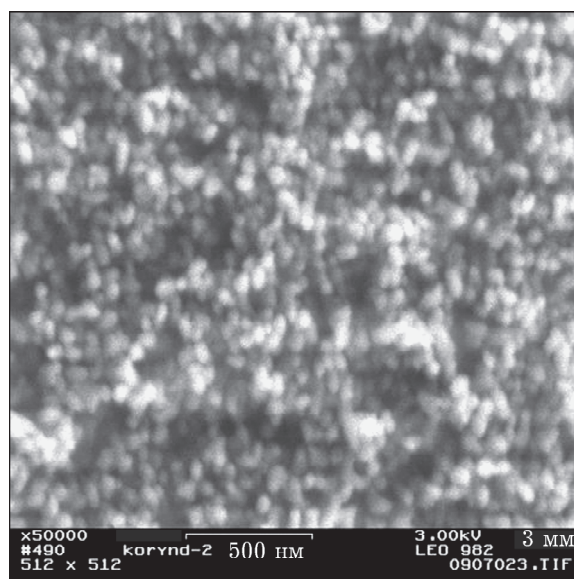


Рис. 2. Электронная микрофотография образца № 1 (см. табл. 1).

ТАБЛИЦА 2

Химический состав синтезированного оксида алюминия после прокаливания при 930 °С

Элементы	Массовая доля, 10 <sup>-3</sup> %
C	10
N	30
Na	40
Mg	2
Si	40
K	3
Ca	5
Ti	<1
Cr	6
Mn	0.2
Fe	0.5
Ni	<0.2
Cu	<0.2
Sr	2
Y	4
Zr	70

процедуры (табл. 2). Следовательно, в данном случае фазовый состав, размеры кристаллитов и удельная поверхность – далеко не полный перечень параметров для оценки свойств нанопорошка и возможностей его применения в керамическом производстве.

На микрофотографии образца № 8 (рис. 3), не обладающего удовлетворительной спекаемостью, видно, что в отличие от образца № 4 (см. рис. 1) отдельные частицы срослись между собой. Кроме того, выделяются “пушистые” области, которые соответствуют ос-

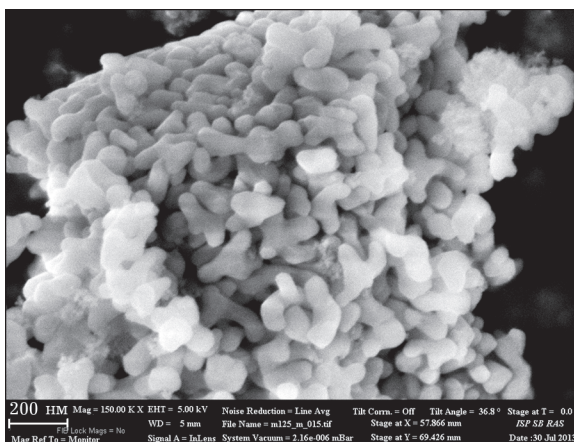


Рис. 3. Электронная микрофотография образца № 8.

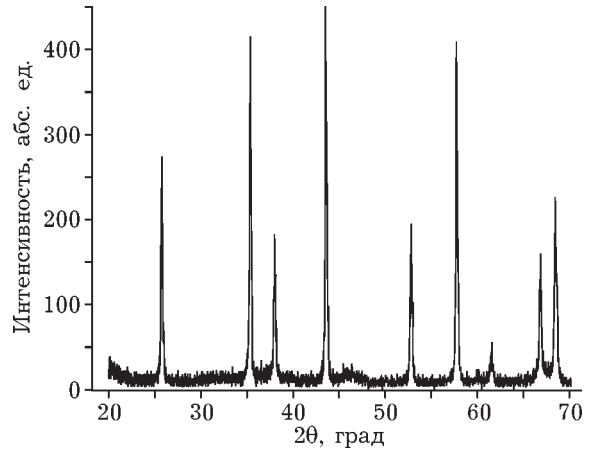


Рис. 4. Рентгенограмма образца № 8 (см. табл. 1).

таткам метастабильных фаз оксида алюминия, хотя рентгенограмма (рис. 4) указывает на практически полный переход в α-фазу. В работе [3] установлено, что температура полного перехода алюмогидроксидного прекурсора в α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> тем ниже, чем выше концентрация вводимой затравки и, предположительно, чем равномернее удастся ее распределить по объему геля. При этом, как следует из данных рис. 5, уже 0.2 % мас. затравки достаточно для полного перехода в стабильную модификацию всего при 930 °С.

Не исключено, что при неравномерном распределении наночастиц в алюмогидроксидном прекурсорке имеются области, где переход осуществляется намного раньше, чем в соседних областях, “бедных” по количеству

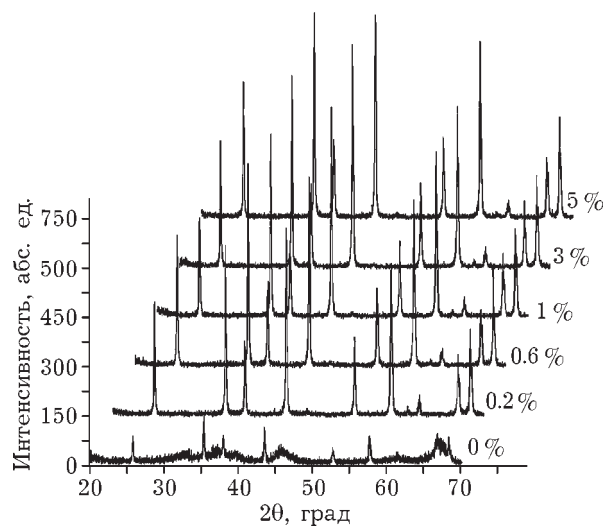


Рис. 5. Рентгенограммы синтезированных образцов с различным содержанием затравки (0–5 %) после прокаливания при 930 °С.

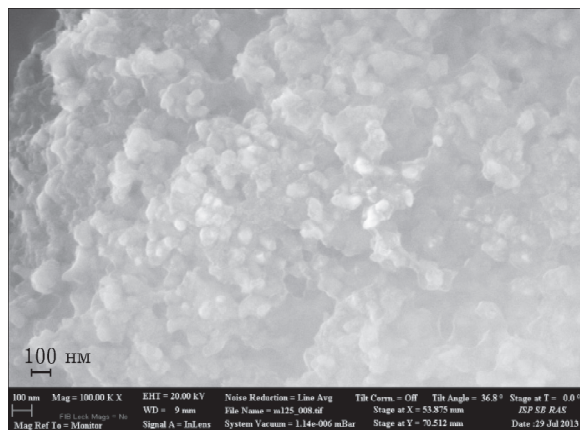


Рис. 6. Электронно-микроскопическое изображение геля, прокаленного при 900 °С.

частиц затравки. В результате частицы свежееобразованной  $\alpha$ -модификации будут окружены аморфной или слабокристаллизованной метастабильной фазой (рис. 6). По данным рис. 7, процесс кристаллизации этих областей частично идет при 930 °С и без затравки, в результате чего соседние с ними частицы склеиваются и получают образования червеобразной формы.

Контролировать равномерность распределения частиц затравки, особенно с учетом склонности их к агрегации, необычайно трудно. В то же время известно, что склонность к коагуляции суспензии, содержащей наночастицы затравки, зависит от количества в ней ионов (особенно многозарядных). На рис. 8 приведены рентгенограммы прокаленных гелей, которые получены в одинаковых усло-

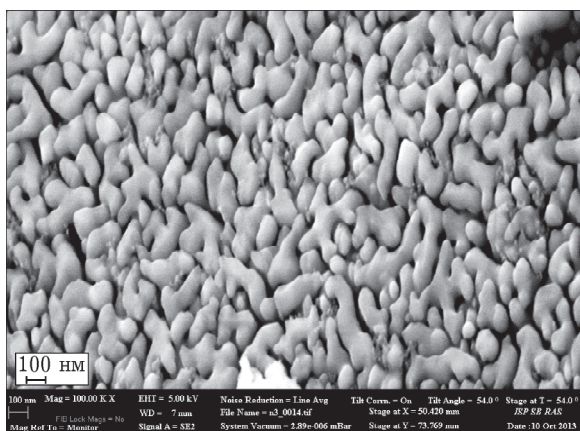


Рис. 7. Электронно-микроскопическое изображение образца геля, прокаленного со “склеенными” частицами.

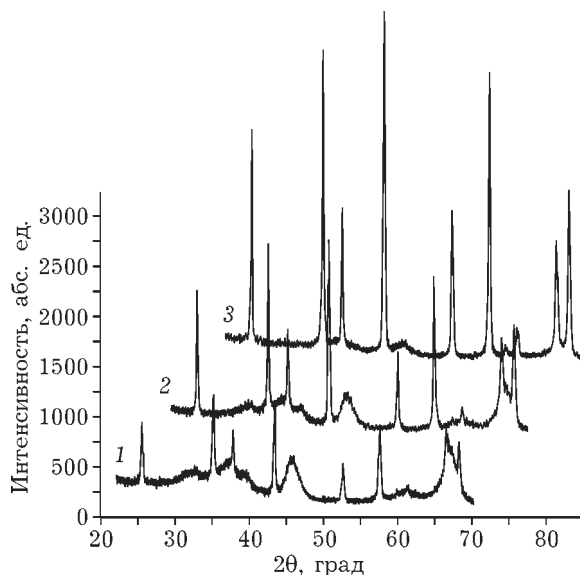


Рис. 8. Рентгенограммы прокаленных при 930 °С гелей с 3 мас. % затравки, полученных в технической (1), дистиллированной (2) и деионизованной (3) водах.

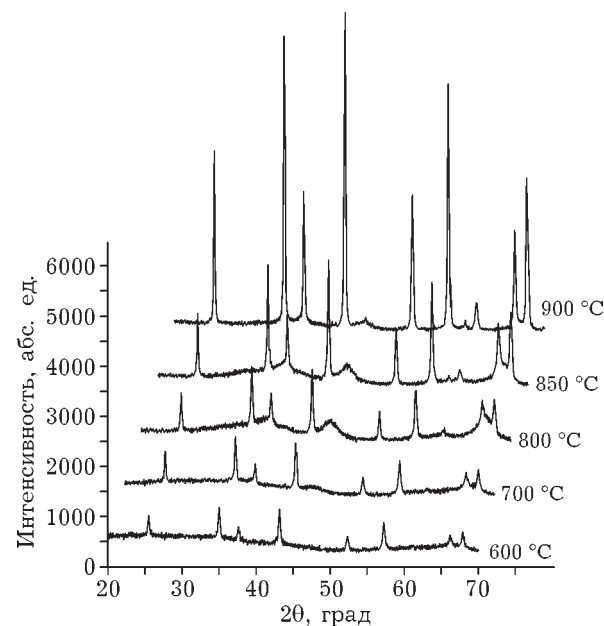


Рис. 9. Рентгенограммы *in situ* прокаливания геля с 3 мас. % затравки при различных температурах.

виях в параллельных экспериментах, но с использованием в качестве растворителя воды с различной степенью очистки.

Степень перехода в  $\alpha$ -модификацию при использовании деионизованной воды оказалась заметно выше. При этом последовательность превращения: аморфный гель > метастабильный оксид >  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  явно нарушается. На рис. 9 показано изменение рентгено-

граммы полученного в деионизованной воде геля при его нагреве со скоростью 12 °С/мин, дальнейшей выдержке при температуре в течение всего 10 мин и нагреве до следующей температуры.

Уже при 500 °С наблюдается явное образование  $\alpha$ -модификации, в то время как метастабильные фазы появляются лишь при 700 °С и впоследствии исчезают при температурах выше 900 °С. В случае выдержки геля в течение 1 ч при 500 °С рентгенограмма соответствует смеси аморфной и  $\alpha$ -фаз размером 45–50 нм в примерном соотношении 1 : 4 и не содержит рефлексов, относящихся к промежуточным модификациям.

Таким образом, вблизи частицы затравки, по-видимому, формируется структура геля, благоприятная для образования в нем зародышей  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  и не требующая преодоления больших активационных барьеров. Отметим, что природный гидроксид алюминия диаспор, благодаря своему строению, примерно при этих же температурах переходит непосредственно в  $\alpha$ -модификацию, минуя промежуточные фазы [6]. В “бедных” же областях кристаллизация происходит обычным образом, через образование метастабильных оксидных фаз. В конечном итоге, чем меньше таких областей, тем ниже температура 100 % перехода и поэтому меньше возможностей для сращивания, коалесценции частиц. Следовательно, необходимо добиться максимально равномерного распределения частиц затравки по гелю, что обеспечит минимальную температуру кристаллизации  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  и максимально благоприятные по отношению к керамическому переделу свойства нанопорошков  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (формуемость, агрегируемость, спекаемость).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При введении наночастиц  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  в количестве 0.2–5 мас. % в образующийся при гидролизе нитрата алюминия гель заметно ускоряется кристаллизация термодинамически стабильной модификации и, как следствие, снижается температура 100 % перехода за определенное время. Чем выше концентрация затравки, тем ниже температура, при которой можно получить монофазный  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . В условиях температур 800–900 °С продукт состоит из наночастиц размером 45–60 нм. В то же время порошки одного размера демонстрируют различную спекаемость при 1300 °С. По-видимому, это связано с неравномерным распределением затравки по объему геля, в результате чего в ряде случаев частицы сращиваются между собой.

При использовании деионизованной воды вместо дистиллированной  $\alpha$ -модификация образуется уже при 500 °С, причем непосредственно из аморфного геля, минуя промежуточные фазы.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 13-03-00385).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Kumagai M., Messing G. // J. Amer. Ceram. Soc. 1985. Vol. 68, No. 9. P. 500–505.
- 2 Karagedov G. R. and Lyakhov N. Z. // Nanostruct. Mater. 1999. Vol. 11, No. 5. P. 559–572.
- 3 Карагедов Г. Р. // Химия уст. разв. 2011. Т. 19, № 3. С. 377–383.
- 4 Karagedov G. R., Myz A. L. // J. Europ. Ceram. Soc. 2012. Vol. 32. P. 219–225.
- 5 Пат. 2392226 РФ, 2010.
- 6 Рабинович В. А., Хавин З. Я. Краткий химический справочник. Л.: Химия, 1977. с. 52.