

УДК 542.06+546.05

DOI: 10.15372/KhUR20160206

Особенности кристаллизации наноразмерного α -оксида алюминия из алюмогидроксидных гелей с введенной затравкой

Г. Р. КАРАГЕДОВ, А. Л. МЫЗЬ, О. В. КИЧАЙ

*Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН,
ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск 630128 (Россия)**E-mail: garik@solid.nsc.ru*

Аннотация

Методом кристаллизации алюмогидроксидного геля с введенными в него в качестве затравки наночастицами синтезированы нанопорошки α - Al_2O_3 . В зависимости от условий кристаллизации геля порошок состоит либо из слабоагрегированных сферических частиц, либо из многоугольников неправильной формы. Установлено, что форма частиц определяется составом газовой атмосферы при кристаллизации, а именно парциальным давлением паров воды. Температура, при которой кристаллизующийся гель полностью переходит в α -фазу, зависит от содержания микропримесей в растворе, из которого образуется гель. При оптимальных условиях синтеза воспроизводимо получают нанопорошки α - Al_2O_3 с размером частиц примерно 100 нм, обладающие высокой формуемостью и спекаемостью в практически беспористую керамику при 1300 °С.

Ключевые слова: оксид алюминия, нанопорошок, синтез

ВВЕДЕНИЕ

Образование α - Al_2O_3 при прокаливании алюмогидроксидных гелей проходит через ряд промежуточных фаз оксидов: $\gamma > \delta > \Theta > \alpha$. В результате последнего фазового перехода, реализующегося при температурах выше 1200 °С, образуется продукт, который состоит из колоний вермикулярных структур (>1 мкм) и не пригоден для производства качественной керамики без дополнительной обработки. Даже при температурах спекания выше 1600 °С не удается добиться более 90 % плотности керамики из такого порошка [1]. При введении затравочных наночастиц α - Al_2O_3 в алюмогидроксидную систему прокаливание сопровождается появлением частиц α - Al_2O_3 размером 50–150 нм уже при $T \sim 500$ °С, а полный фазовый переход осуществляется при $T < 950$ °С [2–7]. При этом кристаллизация α - Al_2O_3 , по-видимому, про-

исходит напрямую из аморфного продукта дегидратации гидроксида, минуя промежуточные модификации. Так, например, в работах [8, 9] показано, что введение наночастиц α - Al_2O_3 размером примерно 20 нм в раствор нитрата алюминия, последующие осаждение геля аммиаком и прокаливание приводят к полному переходу в α -фазу с размером частиц 50–60 нм уже при 800–850 °С. При этом повышение концентрации затравки в диапазоне 0.5–8 % сказывается лишь на температуре или времени 100 % перехода в α -фазу, но не влияет на размер получаемых частиц. Имеются данные о том, что однородность распределения затравки в объеме геля также влияет на легкость перехода в стабильную модификацию оксида и на ширину распределения результирующих частиц по размерам [10].

Полученные в результате низкотемпературной кристаллизации нанопорошки α - Al_2O_3 обладают хорошей формуемостью и спекае-

мостью и уже при 1300 °С из них можно произвести керамику плотностью $\geq 99\%$, с сохранением размера зерен в субмикродиапазоне [3, 11–13]. В то же время авторы [13] отмечают плохую воспроизводимость результатов по низкотемпературному спеканию таких порошков при идентичности размеров кристаллитов, удельной поверхности, фазового и химического составов. Приводятся данные о различной морфологии частиц, получаемых при использовании растворителя (воды) с различным общим содержанием микропримесей. Существенное влияние микропримесей на морфологию порошка $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, образующегося при автоклавной обработке гидроксида алюминия, отмечается также в [14].

В данной работе предпринята попытка детально исследовать влияние общего количества содержащихся в растворителе примесей и давления паров воды над кристаллизующимся гелем на свойства порошка $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, синтезируемого из геля, содержащего наночастицы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных реагентов использовали нитрат алюминия 9-водный квалификации “ч. д. а.” (ГОСТ 3757–75), аммиак водный квалификации “ос. ч.” (ГОСТ 24147–80); в качестве растворителя – дистиллированную (дистиллятор GFL) и деионизованную воду (деионизатор Millipore Milli-Q Direct). Химический состав воды и нитрата алюминия приведен в табл. 1. Затравка синтезирована механически по способу, описанному в [15], размер ОКР примерно равен 18 нм, центр кривой распределения частиц по размерам по методу лазерного светорассеяния ~ 17 нм, удельная поверхность по БЭТ ~ 61 м²/г (~ 24 нм), остаточное содержание Fe ~ 0.2 мас. %.

Синтез осуществлялся следующим образом: затравка (1–3 % в расчете на продукт) вносилась в водный раствор азотной кислоты квалификации “ос. ч.” (ГОСТ 11125–84) с рН 4, полученная суспензия обрабатывалась

ТАБЛИЦА 1

Содержание примесей в исходных реагентах (воде и нитрате алюминия), 10^{-10} мас. %

Элементы	Вода			Нитрат алюминия
	Деионизованная	Дистиллированная	Техническая вода	
Li	20	71	2600	400 0000
Na	650	8500	9 000 000	22 000 0000
Mg	210	22 000	8 900 000	<10 0000
Si	<89	160 000	<4600	40 000 0000
Cl	<680	280 000	1 900 000	<1 800 0000
K	500	24 000	580 000	<1 000 0000
Ca	9100	250 000	30 000 000	10 000 0000
Ti	<18	150	7 200	–
V	<1	190	4 500	–
Cr	<12	120	1 000	1 400 0000
Mn	10	470	99 000	200 0000
Fe	49	16 000	1 800 000	6 300 0000
Co	3	29	570	5600
Ni	200	210	25 000	760 0000
Cu	520	160	270 000	150 0000
Zn	260	2 600	720 000	1 000 0000
Y	7	16	510	–
Pb	130	250	41 000	250 0000

ультразвуком в течение 1 мин. Далее суспензия при перемешивании добавлялась в 1.5 М раствор нитрата алюминия, предварительно нагретый до 70 °С. Затем к раствору по каплям прибавляли 25 % раствор аммиака в количестве, рассчитанном для полного осаждения гидроксида. Весь процесс проводился при интенсивном перемешивании (мешалка ЭКРОС БП-8000 или гомогенизатор IKA-EUROTURRAX T 20 standard), которое не прекращалось даже после загустевания геля. Образовавшийся гель старился на протяжении 24–60 ч. Ксерогель сушили на электроплитке при 300 °С в течение 2 ч и прокачивали при температурах 700–950 °С в различных атмосферах: в вакууме ($<10^{-2}$ мм рт. ст.), на воздухе и при парциальном давлении паров воды, примерно равном 100 мм рт. ст. В последнем случае использовалась вакуумплотная корундовая труба с запаянным торцом длиной 700 мм, часть которой была помещена в печь, а в холодном конце, где температура поддерживалась на уровне 50 °С, находился сосуд с водой. В этом случае обеспечивалось постоянное давление паров воды на уровне 90–100 мм рт. ст.

Полученный порошок растирали в ступке, добавляли несколько капель азотной кислоты, pH ~ 4, сушили на воздухе при 25 °С в течение 2 ч и компактировали одноосным прессованием в пресс-форме диаметром 10 мм при давлении 230 МПа. Компакты спекались на воздухе в печи сопротивления LAC 04/17 при температуре 1300 °С с выдержкой 1.5 ч.

Химический анализ реагентов производился на ICP масс-спектрометре Agilent 7500a ICP-MS. Рентгенофазовый анализ выполнен с использованием дифрактометра Bruker D8 Advance (CuK_α). Фазовый анализ по Ритвельду и оценка размеров кристаллитов производилась в программе PowderCell 2.4 (инструментальная ширина $2\theta \sim 0.05^\circ$). Электронно-микроскопические изображения получены на сканирующем электронном микроскопе Hitachi SN 3400. Распределение частиц по размерам построено по полученным изображениям: диаметр частиц измерялся вручную в пикселях и переводился в нанометры согласно масштабной линейке на изображении. Ошибка измерения размеров частиц составляет 5 %. В программе Origin 7.5 строилось интегральное и дифференциальное распределения,

карман дифференциального распределения равен 5 нм, число частиц 1000. Химический анализ спеченных образцов проводился рентгенофлуоресцентным способом с помощью аппарата Thermo Fisher XRF.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее [13] мы отмечали, что качество используемой в качестве растворителя воды (технической, дистиллированной, деионизованной) определяет полноту кристаллизации алюмогидроксидного геля в α - Al_2O_3 при низкой (900 °С) температуре, а промежуточные модификации оксида алюминия даже в незначительных, трудно определяемых РФА остаточных количествах существенно влияют на керамические свойства образующегося нанопорошка. По этой причине проведен анализ содержания микропримесей в воде, использованной в предыдущей работе (см. табл. 1).

Учитывая, что для синтеза нанопорошка α - Al_2O_3 на 1 г нитрата алюминия требуется примерно 1.5 г воды, содержание примесных элементов определяется исключительно чистотой исходного нитрата алюминия, кроме катионов Mg^{2+} .

Для установления возможного негативного влияния примесных катионов Mg^{2+} на полноту фазового перехода в α -модификацию в деионизованную воду в виде $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ при синтезе целенаправленно вводили MgO в количестве 0.008, 0.2, 1 и 3 %. Ранее отмечалось, что, в отличие от деионизованной воды, при использовании дистиллированной или технической воды при прокалке после 930 °С продукт содержит в значительных количествах переходные модификации оксида алюминия. Однако во всех случаях с добавлением катионов магния уже при 900 °С регистрируется только модификация α - Al_2O_3 . После прокалки при более высоких температурах магний выявляется по пикам шпинели (рис. 1).

Таким образом, затруднение в кристаллизации α -фазы при использовании дистиллированной или технической воды не удается связать с общим содержанием примесных элементов в растворе нитрата. Можно предположить, что структура образующегося алю-

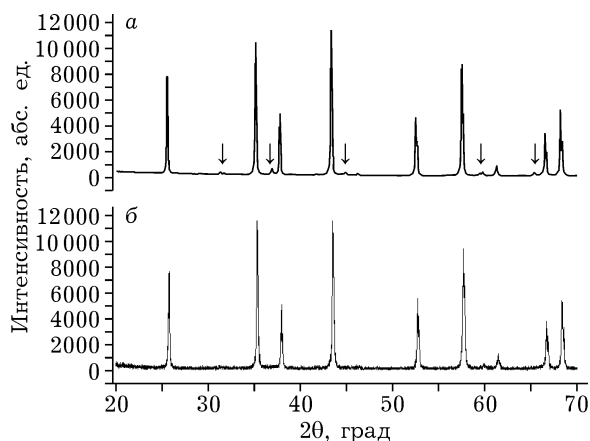


Рис. 1. Рентгенограмма порошка с добавлением 1 % MgO, прокаленного при температурах 1200 (а) и 900 °С (б). Стрелки указывают на рефлексы, относящиеся к MgAl₂O₄.

могидроксидного геля определяется внутренней структурой раствора, т. е. количеством и строением ассоциатов из молекул воды и содержащихся в ней микропримесей, а она, очевидно, разная для воды различного качества. При растворении нитрата алюминия на холоде кинетика разрушения присутствующих в воде ассоциатов и поатомное перемешивание ионов Al³⁺, NO₃⁻ и H₃O⁺ медленные, и равновесное состояние за время эксперимента не достигается.

Для проверки этого предположения, т. е. с целью доведения системы до равновесного состояния, растворы с введенной затравкой перед добавлением аммиака либо кипятили в течение 30 мин и далее охлаждали до нуж-

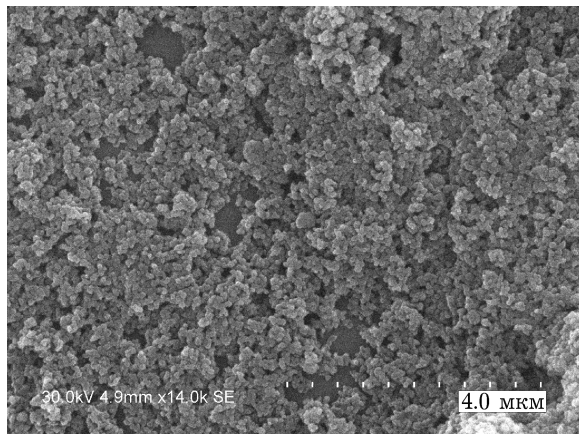


Рис. 2. СЭМ порошка, полученного при прокаливании при 900 °С в течение 1 ч, с перемешиванием 8.5 ч.

ной температуры, либо гель подвергали длительному (>8 ч) эффективному перемешиванию при помощи гомогенизатора, в котором раствор проходит между двумя противоположно вращающимися с большой скоростью цилиндрами с минимальным зазором между ними. В обоих случаях различия между температурой полного перехода в α-форму при использовании деионизованной или дистиллированной воды исчезают. Продукт уже при 900 °С представляет собой нанопорошок (рис. 2), на рентгенограмме которого содержатся только рефлексы, относящиеся к α-фазе.

Влияние атмосферы при прокаливании геля

На рис. 3 приведены рентгенограммы порошка, полученного при кратковременном (10 мин) прокаливании предварительно высушенного геля с содержанием затравки 1 % в вакууме и на воздухе при 900 °С. Видно, что на воздухе в продукте уже преобладает α-модификация, а в вакууме ее количество незначительно.

Известно, что на структурные перестройки различных форм оксида алюминия существенное влияние оказывают пары воды [16, 17]. В этой связи логично предположить, что наблюдаемый эффект связан с различием парциального давления паров воды в воздухе и в вакууме. Прокаливание геля при повышенных по сравнению с воздухом парциальных давлениях водяных паров обеспечило не толь-

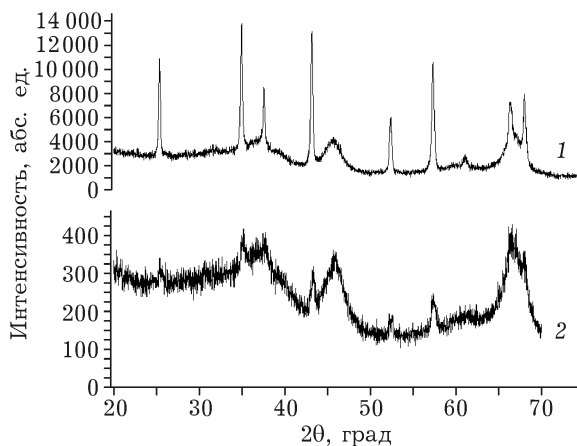


Рис. 3. Рентгенограммы порошка прокаленного на воздухе (1) и в вакууме (2) при 900 °С в течение 10 мин.

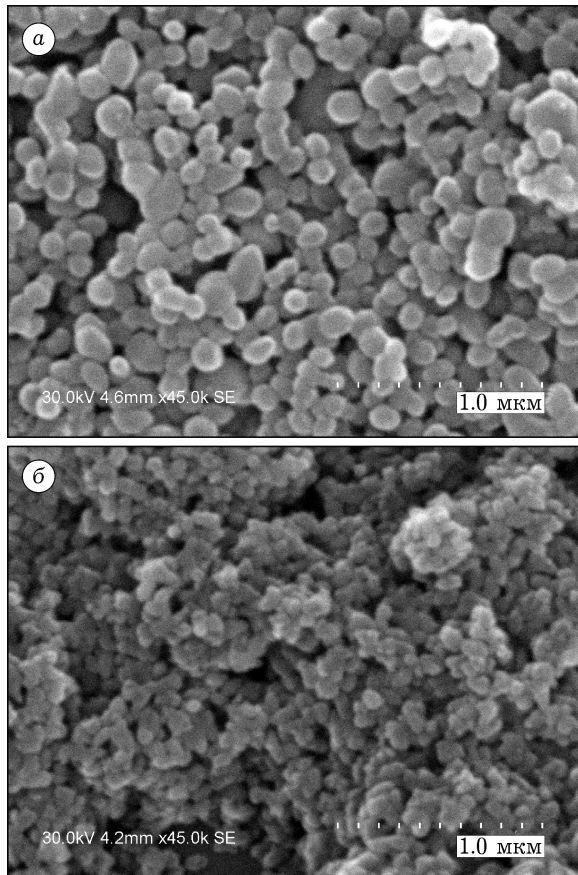


Рис. 4. СЭМ порошков, прокаленных 1 ч при 900 °С в атмосфере с повышенным парциальным давлением паров воды (а) и на воздухе (б).

ко практически полный переход в α - Al_2O_3 после 50 ч обработки всего при 700 °С, но и способствовало существенному изменению внешнего вида нанопорошков в зависимости от парциального давления паров при прокалике геля (рис. 4).

Очевидно, что во влажной атмосфере значительно облегчается поверхностная диффузия на оксиде алюминия, благодаря чему получают сферические частицы. В сухой атмосфере форма частиц менее правильная и, что гораздо важнее, частицы часто срощены между собой. При повышенном давлении паров воды несколько возрастает средний размер частиц, а распределение по размерам становится более узким (рис. 5).

Причина сильной зависимости температуры перехода в α -модификацию от состава газовой атмосферы над ксерогелем не ясна. Возможно, повышение подвижности элементов

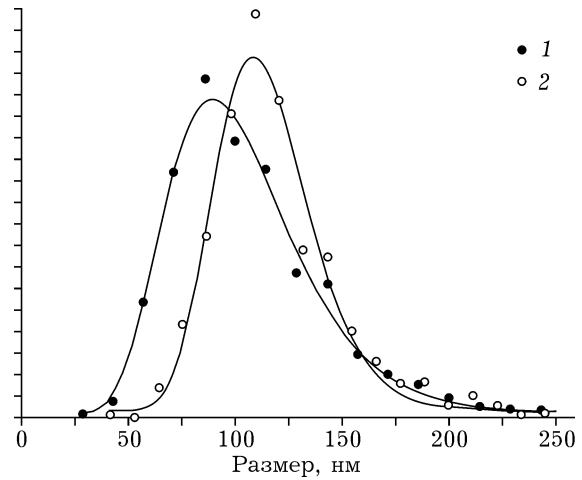


Рис. 5. Распределение частиц по размерам по данным СЭМ (деионизованная вода, 900 °С, 1 ч): 1 – воздух, 2 – повышенное давление паров воды.

ксерогеля в присутствии паров воды облегчает структурную перестройку атомов, необходимую для образования зародышей термодинамически стабильной фазы, и высвобождает примесные азотсодержащие компоненты, которые препятствуют такой перестройке. Дальнейшие исследования в этом направлении, возможно, позволят еще больше снизить температуру образования α -формы и получить более активные к спеканию порошки.

Очевидно, что порошок, состоящий из слабо агрегированных сферических наночастиц, должен обладать хорошей формуемостью и спекаемостью при низких температурах. Образцы, полученные сухим одноосным прессованием порошка (см. рис. 4) в течение 1.5 ч при температуре всего 1300 °С, достигают плотности $(3.92 \pm 0.01) \text{ г/см}^3$ (98 % от теоретически возможной), при этом данные для порошков, полученных в строго определенных экспериментальных условиях, воспроизводимые. Содержание основных примесей в спеченной из такого порошка керамике следующее, мас. %: Na 0.020, Mg 0.055, Ca 0.037, Si 0.019.

Невоспроизводимость результатов по спеканию, отмечаемая в работе [13], связана, по-видимому, с отсутствием контроля за составом атмосферы при прокаливании ксерогеля, что приводит к различной степени сферичности и срощенности частиц примерно одного размера.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что на температуру кристаллизации α - Al_2O_3 из алюмогидроксидного геля с введенными затравочными частицами (~20 нм) большое влияние оказывают как условия приготовления исходного раствора нитрата алюминия, так и давление паров воды над прокаливаемым гелем. Структура образующегося геля, очевидно, зависит от количества и строения кластеров молекулы воды с содержащимися в ней ионами, и в равновесии определяется в основном примесными элементами, которые присутствуют в исходном нитрате. Парциальное давление паров воды над кристаллизующимся гелем, в свою очередь, ускоряет диффузионную подвижность атомов аморфного гидроксида, образующегося при прокаливании ксерогеля, и позволяет не только снизить температуру 100 % перехода в α -фазу, но и получить порошок, состоящий из отдельных частицы сферической формы.

Если за счет кипячения или интенсивного перемешивания привести внутреннюю структуру раствора нитрата алюминия в равновесное состояние, а кристаллизацию геля осуществлять при 900 °С и парциальном давлении паров воды более 50 мм рт. ст., то воспроизводимо получают нанопорошки α - Al_2O_3 с размером частиц примерно 100 нм, обладающие высокой формуемостью и спекаемостью в практически беспористую керамику всего при 1300 °С.

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

Авторы выражают благодарность д-ру хим. наук Б. Б. Бохонову за помощь в проведении электронно-микроскопических исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Dynys F. W., Halloram J. W. // *J. Amer. Ceram. Soc.* 1982. Vol. 65, No. 9. P. 442–448.
- 2 Kamiya K., Yotani J., Senba R., Matsuoka J., Nasu H. // *J. Ceram. Soc. Jap.* 1996. Vol. 104, No. 1211. P. 685–687.
- 3 Karagedov G. R., Myz A. L. // *J. Europ. Ceram. Soc.* 2012. Vol. 32. P. 219–225.
- 4 Rajendran S. // *J. Mat. Sci.* 1994. Vol. 29. P. 5664–5672.
- 5 Martin L. P., Jackie Y. Y. // *Nanostructured Materials NATO ASI Ser.* 1998. Vol. 50. P. 319–333.
- 6 Inoue K., Hama M., Kobayashi Y., Yasuda Y., Morita T. // *J. Am. Ceram. Soc.* 2015. Vol. 3, No. 1. P. 139–143.
- 7 Yang Yang, Xiuling Jiao, Bo Chen, Dairong Chen // *J. Nanopart. Res.* 2013. Vol. 15. P. 1855.
- 8 Karagedov G. R. // *Ceramics – Processing, Reliability, Tribology and Wear / G. Muller (Ed.). Wiley-VCH, 2000. P. 63–68.*
- 9 Карагедов Г. Р. // *Химия уст. разв.* 2011. Т. 19, № 4. С. 377–383.
- 10 Электронный ресурс: URL: http://www.sumitomo-chem.co.jp/english/rd/report/theses/docs/20070102_fth.pdf
- 11 Karagedov G. R., Myz' A. L., Lyakhov N. Z. // *Inorgan. Mater.: Appl. Res.* 2012. Vol. 3, No. 1. P. 28–33.
- 12 Карагедов Г. Р., Мызь А. Л., Ляхов Н. З. // *Материаловедение.* 2011. № 9. С. 36–45.
- 13 Карагедов Г. Р., Косолобов С. С., Латышев А. В., Ляхов Н. З., Мызь А. Л. // *Химия уст. разв.* 2013. Т. 21, № 6. С. 657–662.
- 14 Ivakin Yu. D., Danchevskaya M. N., Ovchinnikova O. G., Murav'eva G. P., and Kreisberg V. A. // *Rus. J. Phys. Chem., B.* 2009. Vol. 3, No. 7. P. 1019–1034.
- 15 Пат. 2392226 РФ, 2010.
- 16 Pijolat M., Dauzat M., Soustelle M. // *Thermochim. Acta.* 1987. Vol. 122. P. 71–77.
- 17 Roger B. B., Messing G. L. // *J. Am. Ceram. Soc.* 1999. Vol. 82, No. 4. P. 825–832.