

УДК 542.06+546.05

DOI: 10.15372/KhUR20180508

Влияние наночастиц оксида алюминия на превращение механически активированного гидросита в α - Al_2O_3

Г. Р. КАРАГЕДОВ

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

Аннотация

В планетарной мельнице проведена механическая активация гидросита, содержащего 0.5–5 % наночастиц Al_2O_3 . Показано, что при ускорении $\geq 10g$ и последующей прокатке при температуре 800 °С гидроксид полностью переходит в стабильную модификацию оксида с размерами частиц менее 100 нм. Термическая обработка активированного $\text{Al}(\text{OH})_3$ во влажной атмосфере препятствует образованию агрегатов, и скомпактированные из порошка образцы спекаются до плотностей более 98 % от теоретически возможной при 1350 °С.

Ключевые слова: гидроксид алюминия, α -оксид алюминия, нанопорошок, синтез, спекание

ВВЕДЕНИЕ

Благодаря сочетанию высокой твердости, термостойкости, химической инертности, доступности и экономичности оксид алюминия наиболее востребован в качестве керамического материала. Однако его применение серьезно сдерживается низкой трещиностойкостью (3–4.5 МПа · м^{0.5}) и высокой чувствительностью к эрозионному и абразивному воздействию. Фундаментальной причиной низкой прочности материалов на основе Al_2O_3 является анизотропия термомеханических свойств кристалла стабильной α -модификации, характеризующейся гексагональной структурой элементарной ячейки. При формировании материала высокотемпературным спеканием на стадии охлаждения хаотично ориентированные кристаллы (зерна) оказываются несогласованными по коэффициентам теплового расширения с соседями иной ориентации. В результате возникают межзеренные микронапряжения, величина которых пропорциональна размеру зерна.

Современные способы повышения прочности материалов на основе Al_2O_3 основаны на уменьшении технологических микронапряжений за счет сохранения размера зерна в нанодиапазоне [1], поэтому исходные керамические порошки имеют минимальным размер частиц.

Известные методы получения таких порошков предусматривают осаждение из растворов нитрата или оксалата алюминия гелей, содержащих затравочные нанокристаллы α - Al_2O_3 [2–4], использование органической матрицы для разделения растущих частиц оксида [5–8], заморозку геля [9], использование минерализатора [10], механохимический синтез [11] и т. д. Однако все они до сих пор не нашли практического применения в промышленных масштабах.

Например, низкотемпературная прокатка гелей, содержащих затравочные наночастицы, позволяет получать керамические порошки исключительно высокого качества, которые способны обеспечить плотность спеченного при температуре 1300 °С (вместо традиционных 1600–1800 °С) материала более 98 % от теоретически возможной.

ретически возможной с сохранением размера зерна в диапазоне 0.1–0.2 мкм. Однако крупномасштабное производство глинозема (около 500 т/год только для нужд оборонно-промышленного комплекса) экономически нецелесообразно. Промышленного производства нитрата или оксалата алюминия удовлетворительной чистоты в необходимых масштабах в России на сегодня нет. Кроме того, даже теоретический массовый выход $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ из нитрата алюминия составляет всего 13–14 %, а из оксалата 16–17 %, что, естественно, значительно удорожает себестоимость глинозема.

С другой стороны, в России функционирует ряд предприятий по производству гидроксида алюминия (содержание глинозема 65 %), в связи с чем целесообразно изучить влияние затравочных кристаллов и других отработанных на солевых источниках приемов на кристаллизацию глинозема из $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Исходный гидроксид алюминия полностью превращается в α -модификацию оксида алюминия при температурах не менее 1200 °С, что неизбежно приводит к образованию грубодисперсных порошков. Попытки снизить температуру кристаллизации $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ из $\text{Al}(\text{OH})_3$ путем введения в бемитовый золь затравочных частиц предпринимались еще в 1985 г. Авторам [12] удалось понизить ее до 1050 °С и получить порошок с размерами частиц в диапазоне 0.1–0.4 мкм, а в работе [13] при добавлении в золь 10 % псевдобемита был получен порошок с узким распределением частиц по размерам (0.2–0.3 мкм). В [14] отмечается, что обработка полученного по методу Байера гидроксида алюминия в мельнице (вероятно, валковой) шарами из Al_2O_3 способствует снижению температуры перехода в α -модификацию до 1100 °С и образованию частиц размером 0.45–0.7 мкм. Авторы связывают это с износом мелющих тел, который достигает 23 % от обрабатываемого материала и служит источником затравочных частиц. В случае планетарной мельницы, при ускорениях выше 15g механоактивация (МА) гиббсита, содержащего 1–5 % частиц Al_2O_3 размером 25 нм, снижает температуру полного перехода в α -фазу до 800–850 °С, а размер кристаллитов образующегося порошка равен 0.050 мкм [15].

Более того, показано, что даже в отсутствии затравочных кристаллов интенсивная МА гиб-

бсита, вызывающая его аморфизацию, снижает температуру кристаллизации $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [16–18] вплоть до 900 °С при определенных условиях термообработки. Согласно результатам НРЕМ [19] (электронная микроскопия высокого разрешения), в активированном гиббсите образуются домены размером 2–3 нм со структурой $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Таким образом, и здесь эффект понижения температуры кристаллизации, а следовательно, размера частиц продукта, по-видимому, идентичен влиянию затравочных частиц.

Следует отметить, что интенсивная МА $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в планетарных мельницах шарами из стали или карбида вольфрама приводит к прямому переходу оксида в стабильную α -модификацию [20, 21], однако из-за неизбежных в этом случае загрязнений развитие этого метода маловероятно.

К сожалению, ни в одной из отмеченных работ нет сведений о чистоте синтезируемого $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ или о его успешном применении для получения керамики, поэтому можно говорить лишь о наличии качественного эффекта влияния затравочных кристаллов на кристаллизацию $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использован гидроксид алюминия мелкодисперсный (производство ЗАО Базэл-Цемент, ТУ 1711-046-00196368–95) и гидроксид алюминия квалификации “ч. д. а.” (Донецкий завод химреактивов, ГОСТ 118418–76). В качестве затравки применялись нанопорошки $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ со средним размером частиц примерно 20 или 50 нм, полученные по методикам [22] и [15] соответственно. Затравку смешивали с $\text{Al}(\text{OH})_3$ в определенных пропорциях, 7 г смеси подвергали МА на мельнице АГО-2М с использованием барабанов и шаров из диоксида циркония, отношение массы загрузки к массе шаров составляло 20 : 1 (табл. 1).

После МА порошки прокаливали в печи ЛАС 04/17 или Carbolite 15/180, если требовалось создать атмосферу с повышенной влажностью. Скорость нагрева 5 °С/мин.

Полученные порошки прессовали в таблетки диаметром 16 мм, высотой 3–4 мм сухим одноосным прессованием при давлении

ТАБЛИЦА 1

Степень перехода в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и размер частиц в зависимости от условий МА

Ускорение, g	Время, мин	Диаметр шара, мм	Количество введенной затравки, %	Степень перехода в α -фазу, %	Температура прокали, $^{\circ}\text{C}$	Размер ОКР, нм
25	20	10	5	100	800	45
25	20	10	5 (50 нм)	100	870	80
20	20	10	5	100	800	53
20	20	10	5 (15 нм)	100	850	57
15	20	10	5	100	800	50
15	20	10	1	100	850	90
15	20	3	5	100	850	55
10	20	10	3	100	850	60
7.5	20	5	5	~70	850	69
5	20	5	5	~85	900	88
5	20	5	5	~80	850*	97
5	20	10	5	~70	870	81
1	180	15–20	5	~50	930	н/о
1	400	15–20	5	~50	930	н/о
Ступка	30	–	5	~30	900	н/о

Примечание. Н/о – не определяли.

* Образец получен в атмосфере с повышенной влажностью.

30 МПа с последующим изостатическим обжатием при давлении 200–250 МПа на установке АИРЗ-12-60С (American Isostatic Press, США). После прессования образцы спекали на воздухе в печи ЛАС 04/17 со скоростью нагрева $5^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ и изотермической выдержкой 1.5 ч. Плотность полученной керамики определялась методом Архимеда согласно ГОСТ 20018–74.

Рентгенофазовый анализ порошков и определение размеров кристаллитов проводили с использованием рентгеновского дифрактометра ДРОН-4 с $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -излучением и графитовым монохроматором, а также дифрактометра Bruker D8 Advance с шагом 0.02° и временем накопления 0.2 с. Размеры кристаллитов (ОКР) в порошках и зерен в спеченных материалах определяли с помощью программы PowderCell 2.4 или TOPAS с обязательным введением параметров стандартных образцов, полученных в идентичных условиях съемки. Результаты для обеих программ совпадают с точностью до единиц нанометров. Если на рентгенограмме помимо $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ наблюдались другие фазы, ее содержание грубо оценивалось по соотношению площадей приписываемых ей пиков к остальным.

Электронно-микроскопические снимки получены с помощью микроскопов HITACHI SN 3400 и JEM2000FX2. Порошок предварительно обрабатывали ультразвуком в слабокислом водном растворе ($\text{pH} \sim 3.5$).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены рентгенограммы прокаленного при 800°C исходного и мехактивированного гидроксида алюминия. Видно, что в случае неактивированного $\text{Al}(\text{OH})_3$ рефлексов α -модификации нет, а после обработки при 20g это единственная фаза, за исключением едва заметного пика от δ -фазы (отмечена на рис. 1 стрелкой). Менее интенсивная МА при 15g дает смесь α -фазы и промежуточных модификаций Al_2O_3 . Однако если в обрабатываемый при 15g порошок $\text{Al}(\text{OH})_3$ добавить небольшое количество затравочных наночастиц, то даже при столь низкой температуре можно получить 100 % α -фазу (рис. 2).

Очевидно, что размер частиц получаемого при такой температуре продукта значительно меньше, чем после традиционной прокали-

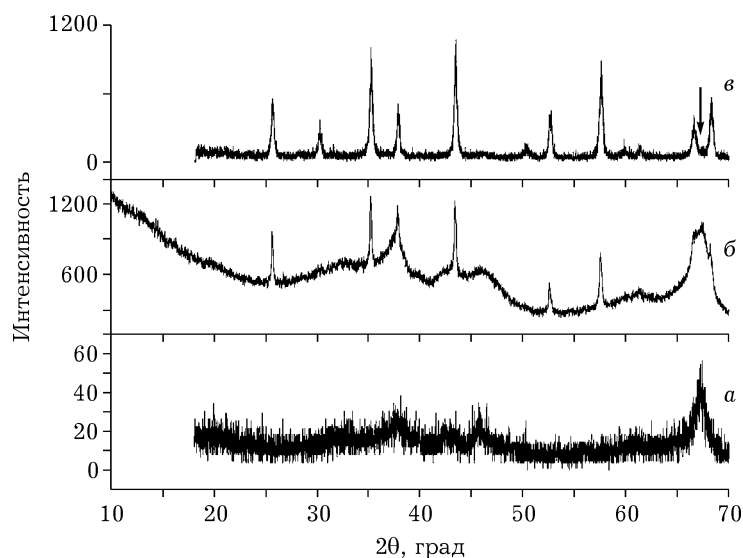


Рис. 1. Рентгенограммы прокаленного при 800 °С исходного (а) и активированного гидроксида алюминия при 15 (б) и 20g (в).

ки при 1200 °С, – около 50 нм вместо 3–4 мкм. В табл. 1 приведены данные, полученные в различных условиях МА. Видно, что в наших экспериментах пороговая интенсивность МА составляет $\geq 10g$. При меньших интенсивностях не удается осуществить полную трансформацию в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ при температурах < 900 °С (именно при этих температурах образующийся порошок состоит из частиц размером < 100 нм). При использовании затравки большего раз-

мера (50 нм) частицы продукта также примерно вдвое крупнее.

Влияние количества введенной затравки на размер порошка $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ при низкотемпературном синтезе показано на рис. 3. Если принять, что затравочные частицы служат центрами кристаллизации α -фазы, то качественно уменьшение размера частиц продукта с увеличением количества этих центров понятно. Однако количественно определить число

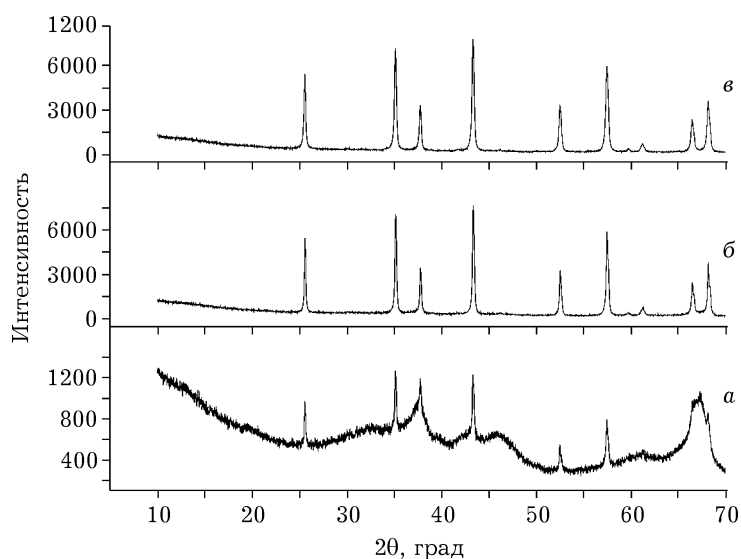


Рис. 2. Рентгенограммы активированного при 15g и прокаленного при 800 °С гидроксида алюминия, не содержащего (а) и содержащего 0,5 (б) и 5 % (в) затравочных частиц.

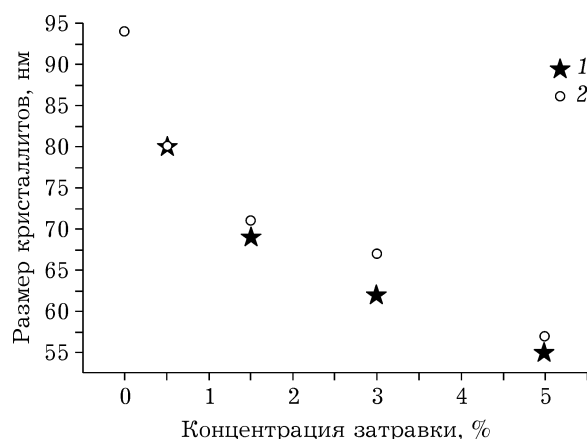


Рис. 3. Зависимость размера кристаллитов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ от количества затравочных частиц $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в гибbsite, активированном при 15g и прокаленном при 800 (1) и 900 °C (2).

центров, образовавшихся в результате МА, невозможно, не зная, сколько зародышей внесится искусственно. Так, при увеличении количества затравки от 0.5 до 5 %, т. е. в 10 раз, размер кристаллитов должен был уменьшиться в $\sqrt[3]{10} = 2.16$ раза, а в реальности он снизился в 1.5 раза. По-видимому, в результате МА образуется то же количество центров кристаллизации, что и при введении ~1.5 % затравки.

При низкотемпературной прокатке активированного с затравочными частицами $\text{Al}(\text{OH})_3$ образуется монофазный продукт, размер кристаллитов которого практически сопоставим с таковым для порошков, полученных из оксалата или нитрата алюминия [4, 15]. Однако его поведение при спекании значительно отличается. В табл. 2 приведены данные о плотности образцов, скомпактированных сухим прессованием и спеченных. Видно, что, в отличие от мехактивированного гидроксида, порошки, полученные из солей алюми-

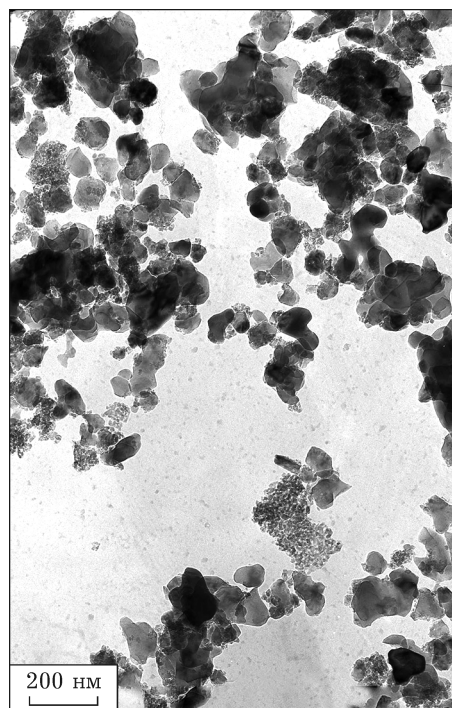


Рис. 4. Электронно-микроскопический снимок гидроксида алюминия с 3 % затравки, активированного при 15g и прокаленного на воздухе при 800 °C.

ния, обладают исключительно высокой для указанных температур плотностью и, как следствие, субмикронной микроструктурой с хорошими механическими свойствами. Более того, повышение температуры спекания до 1500 °C не способствует существенному повышению плотности.

На электронной микрофотографии порошка, полученного из активированного при 15g $\text{Al}(\text{OH})_3$ с 3 % затравки, видно (рис. 4), что наряду с мелкими частицами (50–70 нм) имеются довольно крупные агрегаты (более 200 нм) с плотно слепленными и, возможно, рекристал-

ТАБЛИЦА 2

Размер кристаллитов и спекаемость порошков из солей и гидроксида алюминия

Исходные компоненты	Фазовый состав	Размер кристаллитов, нм	Плотность при 1300–1350 °C, % от теоретической
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ + 4 % затравки	100 % $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	60–80	98
$\text{Al}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ + 3 % затравки	100 % $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	95	98
$\text{Al}(\text{OH})_3$ + 0.5–5 % затравки	100 % $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	60–80	89–92
$\text{Al}(\text{OH})_3$ + 0 % затравки	100 % $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	95	86

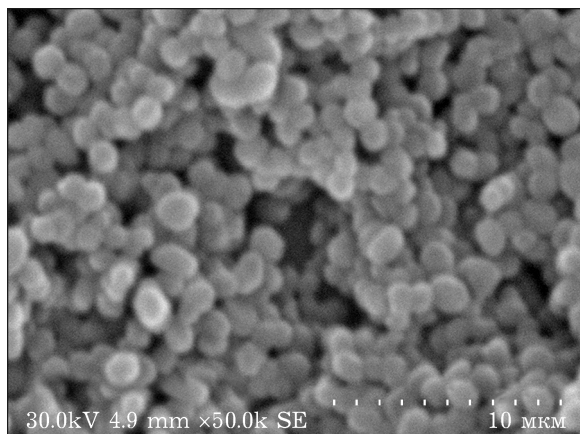


Рис. 5. Электронно-микроскопический снимок гидроксида алюминия с 3% затравки, активированного при 15g и прокаленного в атмосфере повышенной влажности при 800 °С.

лизованными частицами. Материалы, сформированные из таких порошков, при спекании обычно не достигают высоких плотностей [23].

Если предположить, что образование плотных агрегатов из наночастиц Al_2O_3 при прокаливании происходит за счет связывания их между собой кислородными мостиками $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-OH} + \text{OH-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3\text{-O-Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ то, согласно принципу Ле Шателье, можно сдвинуть равновесие влево, повысив давление паров воды во время процесса.

На рис. 5 изображена фотография порошка с содержанием затравочных частиц 3%, активированного при 15g и прокаленного во влажном воздухе с парциальным давлением воды >10 КПа. По сравнению с рис. 4 кристаллиты порошка имеют несколько больший размер, округлую форму, узкое распределение по размерам, а крупных агрегатов нет. Благодаря компактированию при давлении 200 МПа сухим изостатическим прессованием этого порошка, получен образец, спекающийся на воздухе при температуре 1350 °С до плотности 3.91 г/см³, т. е. >98 % от теоретически возможной.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сравнительно мягкая механическая обработка гиббсита в планетарной мельнице при ускорениях $\geq 10g$ совместно с небольшим количеством наночастиц $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ способствует

образованию продукта, который уже при 800 °С полностью переходит в стабильную α -модификацию с размерами кристаллитов менее 100 нм. При этом порошок частично агрегирован и, как следствие, скомпактированные из него сырые заготовки не достигают высоких плотностей при спекании. Термообработка активированных порошков в атмосфере с повышенным давлением паров воды позволяет избежать агрегирования частиц, и уже при температуре спекания 1350 °С образуются практически беспористые материалы.

Работа выполнена в рамках Комплексной программы Сибирского отделения РАН "Интеграция и развитие" (проект 63.2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Krell A., Klimke J., Hutzler T. // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2009. Vol. 29. P. 275–281.
- 2 Карагедов Г. Р., Мызь А. Л., Ляхов Н. З. // *Материаловедение.* 2011. № 9. С. 36–45.
- 3 Карагедов Г. Р., Мызь А. Л., Кичай О. В. // *Химия уст. разв.* 2016. Т. 24, № 2. С. 157–162.
- 4 Карагедов Г. Р., Мызь А. Л. // *Материаловедение.* 2017. № 8. С. 34–38.
- 5 Pati R. K., Ray J. C., Pramanik P. // *J. Am. Ceram. Soc.* 2001. Vol. 84. P. 2849–2852.
- 6 Das R. N., Bandyopadhyay A., Bose S. // *J. Am. Ceram. Soc.* 2001. Vol. 84. P. 2421–2423.
- 7 Lin C.-P., Wen S.-B., Lee T.-T. // *J. Am. Ceram. Soc.* 2002. Vol. 85. P. 129–133.
- 8 Lee Y.-C., Wen S.-B., Wenglin L., Lin C.-P. // *J. Amer. Ceram. Soc.* 2007. Vol. 90. P. 1723–1727.
- 9 Zeng W., Rabelo A. A., Tomasi R. // *Key Eng. Mat.* 2001. Vol. 189–191. P. 16–20.
- 10 Dudnik E. V., Shevchenko A. V., Ruban A. K., Red'ko V. P., Lopato L. M. // *Powder Metallurgy and Metal Ceramics.* 2008. Vol. 47. P. 379–383.
- 11 Sanxu Pu, Lu Li, Ji Ma, Fuliang Lu, Jiangong Li // *Sci. Reports.* 2015. Vol. 5. P. 11575.
- 12 Kumagai M., Messing G. // *J. Am. Ceram. Soc.* 1985. Vol. 68. P. 500–505.
- 13 Yang Y., Jiao X., Chen B. // *J. Nanopart. Res.* 2013. Vol. 15. P. 221855.
- 14 Xie Z.-P., Lu J.-W., Huang Y., Cheng Y.-B. // *Mater. Letters.* 2003. Vol. 57. P. 2501–2508.
- 15 Карагедов Г. Р. // *Химия уст. разв.* 2011. Т. 19, № 1. С. 77–383.
- 16 Yamaguchi G., Sakamoto K. // *Bull. Chem. Soc. Japan.* 1959. Vol. 32. P. 121364–1368.
- 17 MacKenzie K. J. D., Temuujin J., Okada K. // *Thermochim. Acta.* 1999. Vol. 327. P. 103–108.
- 18 Jang S.-W., Lee H.-Y., Lee S.-M., Lee S. W., Shim K.-B. // *J. Mat. Sci. Let.* 2000. Vol. 19. P. 507–510.
- 19 Yong C. C., Wang J. // *J. Am. Ceram. Soc.* 2001. Vol. 84. P. 1225–30.

- 20 Bokhonov B. B., Konstanchuk I. G., Boldyrev V. V. // Mater. Res. Bull. 1995. Vol. 30. P. 1277–84.
- 21 Полубояров В. А., Андрюшкова О. В., Паули И. А., Коротаяева З. А. Влияние механических воздействий на физико-химические процессы в твердых телах. Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2011. 604 с.
- 22 Пат. 2392226 РФ, 2010.
- 23 Lange F. F. // J. Am. Ceram. Soc. 1984. Vol. 67. P. 83–89.

