

К. т. н. **В. П. Тарасовский**<sup>1,2</sup> (✉), д. т. н. **А. Д. Шляпин**<sup>1</sup>, к. т. н. **А. Ю. Омаров**<sup>1</sup>,  
к. т. н. **А. А. Васин**<sup>1</sup>, **В. В. Рыбальченко**<sup>1</sup>, **О. Л. Сидорцова**<sup>1</sup>

<sup>1</sup> ФГБОУ ВО «Московский политехнический университет»  
(Московский Политех), Москва, Россия

<sup>2</sup> ЗАО «НТЦ «Бакор», г. Щербинка Московской обл., Россия

УДК 669.715.018.8-492.2

## СТРУКТУРА И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПОРОШКА, ПОЛУЧЕННОГО ИЗ ХИМИЧЕСКИ ДИСПЕРГИРОВАННОГО АЛЮМИНИЕВО-МОЛИБДЕНОВОГО СПЛАВА

Обсуждены особенности микроструктуры и фазового состава порошков, полученных химическим диспергированием алюминиево-молибденового сплава с 10 мас. % молибдена в растворе едкого натра, после термообработки при 1250 °С в течение 90 мин. Сделан вывод о том, что термообработка приводит к значительным фазовым и структурным превращениям порошка и является необходимым этапом его обработки перед спеканием.

**Ключевые слова:** алюминиево-молибденовый сплав (сплав Al–Mo), химическое диспергирование, наноразмерные легированные порошки, гиббсит, молибдат натрия.

### ВВЕДЕНИЕ

**П**овышение уровня свойств керамических материалов и создание новых видов керамики невозможно без улучшения качества исходных порошков. Разработка новых технологических решений и принципов выбора добавок способствует созданию керамических материалов, обладающих улучшенными физико-техническими характеристиками, и позволяет придать им ряд специальных уникальных свойств. В этой связи большой интерес представляют материалы на основе порошков, полученных методом химического диспергирования алюминиевых сплавов в растворе едкого натра. Этот метод, разработанный в Московском государственном индустриальном университете (ныне — Московский политехнический университет, или Московский Политех) [1–5], позволяет без значительных затрат получать исходное сырье с наночастицами и проводить его легирование [6, 7].

Цель настоящего исследования — создание возможности максимального использования в промышленности уникальных свойств керамики на основе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> путем разработки принципиально новой технологически простой и энергосберегающей схемы получения исходного сырья — легированных нанопорошков, а также принципов управления их дисперсностью и формой частиц. Описано получение нанопорошков Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> мето-

дом химического диспергирования алюминиево-молибденового сплава (сплава Al–Mo) в растворе едкого натра и изучены свойства порошков после термообработки. Полученные результаты могут быть положены в основу уточнения технологических параметров крупномасштабного производства данного вида сырья для создания уникальной керамики специального назначения.

### ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКОВ ХИМИЧЕСКИМ ДИСПЕРГИРОВАНИЕМ СПЛАВА Al–Mo И ИХ ИССЛЕДОВАНИЕ С ПРИМЕНЕНИЕМ РЕНТГЕНОФАЗОВОГО АНАЛИЗА (РФА)

Химическое диспергирование сплава Al–Mo осуществляли путем его обработки 20 %-ным водным раствором едкого натра [2]. Полученный осадок промывали дистиллированной водой:  $2Al + Mo + 4NaOH + 8H_2O \rightarrow 2Na[Al(OH)_4] + Na_2MoO_4 + 6H_2\uparrow$  и фильтровали в вакуумной установке [7]. pH среды до промывания составлял 12,8, после отмывки 8,7. Следует отметить, что исходный неотмытый осадок приходилось высушивать при повышенной температуре 200 °С, при этом образовывался прочный, трудно разрушаемый корж. Это связано, по-видимому, с протекающим процессом полимеризации гидроксида алюминия при избыточном содержании щелочных ионов OH<sup>-</sup> с образованием полимерной цепи (HO)<sub>2</sub>–Al–O–Al–(OH)<sub>2</sub>.

Процесс полимеризации требует термической активации (200 °С) [8], в то время как испарение адсорбированной химически не связанной воды (в случае сушки отмытых осадков после 18-й декантации, т. е. при  $n = 18$ ) наблюдается



В. П. Тарасовский  
E-mail: tarasvp@mail.ru

при значительно более низкой температуре (60 °C). Кроме того, после термообработки на воздухе (1250 °C) исходный осадок ( $n = 0$ ) представлял собой твердые агрегаты, которые чрезвычайно трудно измельчались до состояния дисперсного порошка, используемого для приготовления шихты. Агрегаты измельчали вручную с использованием фарфоровой ступки и пестика, интенсивно воздействуя ударом и истиранием, в то время как отмытый осадок ( $n = 18$ ) легко растирался в ступке пестиком до состояния дисперсного порошка.

Особенностью процесса отмывки осадка (рис. 1) является постоянство pH среды после 12-й декантации, что связано с невозможностью удаления ионного слоя из гидроксильных групп  $\text{OH}^-$  с поверхности частиц осадка, обладающих повышенной адсорбционной способностью. Количество гидроксильных групп (их концентрация) в составе ионного слоя связано со степенью дисперсности частиц осадка: чем выше дисперсность частиц, тем больше концентрация гидроксильных групп. Показатели pH среды для осадка — продукта химического диспергирования сплава Al–Mo приведены ниже:

$n$	pH*	$n$	pH	$n$	pH
0	12,8	6	10,5	12	8,7
1	12,2	7	10,1	13	8,7
2	12,2	8	9,4	14	8,7
3	12,1	9	9,1	15	8,7
4	11,9	10	8,9	16	8,7
5	11,4	11	8,7	17	8,7
				18	8,7

\* pH при  $n = 0$  относится к исходному осадку до его отмывки, pH = 8,7 соответствует максимальной степени отмывки.

Как видно, максимальная степень отмывки осадка достигается на 11-й декантации.

Фазовый состав пор был установлен с применением РФА, фазовый состав всех порошков определяли на приборе D2 PHASER фирмы Bruker (излучение  $\text{Cu K}_\alpha$ , фильтр — Ni, режим трубки 10 мА, 30 кВ). Расшифровку спектра и расчет фазового состава (рис. 2) осуществляли с помощью картотеки JCPDS-ICDD с использованием специализированного программного обеспечения (пакет рентгеноструктурного анализа Topas). Результаты РФА и размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) кристаллических фаз приведены в таблице. Видно, что основной кристаллической фазой после химического диспергирования является гиббсит  $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$ , так

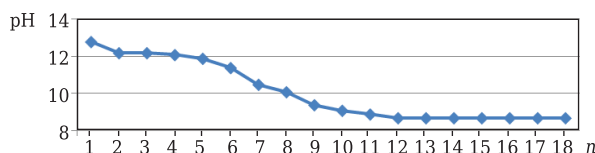


Рис. 1. Значения pH среды для осадка — продукта химического диспергирования сплава Al–Mo

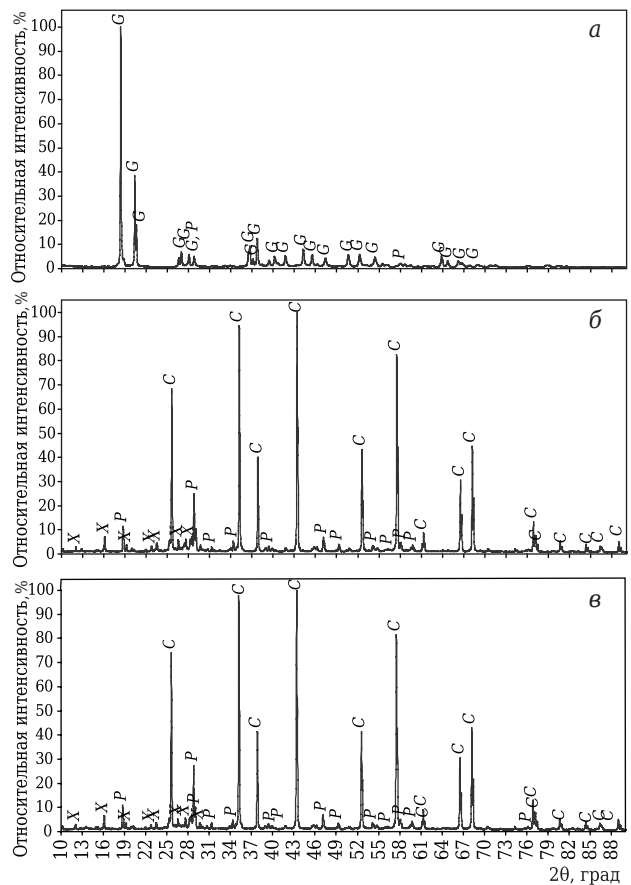


Рис. 2. Дифрактограмма порошка после химического диспергирования сплава Al–Mo до (а) и после термообработки при 1200 °C (б), а также керамики из этого порошка (в): X — неидентифицированная фаза; P — молибдат натрия; C — корунд; G — гиббсит

же присутствует 2 мас. % молибдата натрия. Из-за его высокой растворимости в воде большая часть продукта была потеряна в процессе декантации. Размер ОКР гиббсита составляет 86, молибдата натрия 33 нм.

Для воссоздания условий нагрева при синтезе порошков и спекании компакта тепловые эффекты исследовали в окислительной среде со скоростью нагрева 5 °C/мин до 1200 °C. Порошковый компакт был помещен в вольфрамовый тигель (вместо корундового) для чистоты эксперимента и снижения вероятности наложения сторонних тепловых эффектов вследствие взаимодействия исследуемого порошка и материала тигля в условиях высокой температуры и агрессивной среды. Дифференциально-термический анализ порошка гидроксида алюминия с молибдатом натрия

#### Фазовый состав полученных порошков, % / размеры ОКР кристаллических фаз, нм

Фаза	Порошок после диспергирования сплава Al–Mo	Порошок после термообработки при 1200 °C
Гиббсит	98 / 86	—
Корунд	—	89 / 240,3
Молибдат натрия	2 / 33	11 / 92

показал, что их разложение происходит в несколько стадий: в интервале до 300 °С эндотермический эффект соответствует удалению адсорбированной воды; при дальнейшем нагревании в интервале 300–550 °С наблюдается выраженный эндотермический эффект, который связан с окончанием удаления кристаллизационной воды; в интервале 750–850 °С происходит плавление молибдата натрия. Результаты термогравиметрического анализа свидетельствуют об общей потере массы 43 %.

### АНАЛИЗ ПОРОШКОВ МЕТОДОМ РАСТРОВОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ (РЭМ)

Результаты РЭМ порошков сплава Al–Mo после химического диспергирования показывают, что в материале присутствует большое количество агломерированных призматических частиц (рис. 3), что характерно для гиббсита моноклинной сингонии [9]. Преобладающий размер агломератов 50–80 мкм, размеры кристаллов 8–15 (60 об. %) и 15–40 мкм (40 об. %). Порошкам, и всем ультра- и нанодисперсным, присуща склонность к агломерации и агрегации.

Порошки прокаливали в печи при скорости нагрева 200 °С/ч и изотермической выдержке при 1200 °С в течение 1 ч; охлаждение проводили вместе с печью. При таком температур-

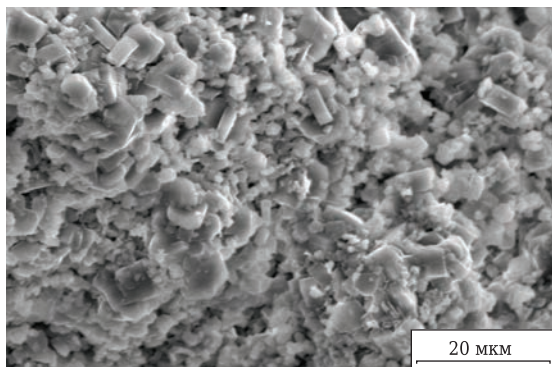


Рис. 3. Структура агломерата порошка, полученного химическим диспергированием сплава Al–Mo

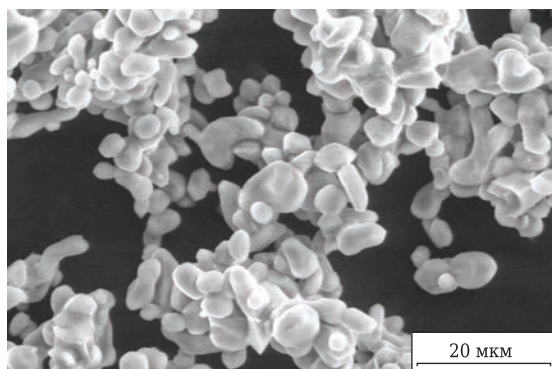


Рис. 4. Структура порошка после термообработки при 1200 °С

ном режиме получается достаточно активный к спеканию порошок с невысокой усадкой. Результаты РЭМ порошков после термообработки показаны на рис. 4. Увеличение содержания молибдата натрия после термообработки связано с высокой интенсивностью диффузионных процессов, поэтому средний размер кристаллов внутри агломератов порошковой пробы на порядок выше, чем у порошка после химического диспергирования.

Спекание происходит по жидкофазному механизму. Во время термообработки в интервале 750–850 °С происходит плавление  $\text{NaMoO}_4$ , который смачивает поверхность порошка и таким образом интенсифицирует диффузионные процессы спекания.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования являются логическим продолжением работ по получению дисперсных порошков бёмита, проводимых научным коллективом Московского Политеха. Порошки, полученные химическим методом — путем разложения технического алюминия и алюминиевых сплавов едким натром, относятся к классу тонкодисперсных порошков, содержащих значительную долю частиц наноразмерного диапазона. Порошки обладают выгодным сочетанием структуры, фазового состава и реологических свойств. Впервые изучены тонкая структура и состав порошка — продукта химического диспергирования сплава Al–Mo, содержащего 10 мас. % молибдена, водными растворами щелочей. Отработан технологический процесс получения нано- и ультрадисперсных алюмооксидных порошков, содержащих тугоплавкий элемент — молибден.

Результаты РФА показали, что доминирующей фазой порошкового продукта является гиббсит, а легирующий элемент присутствует в виде молибдата натрия (~2 мас. %). Потери легирующего элемента происходят в процессе декантации после химического диспергирования.

Выбран режим синтеза порошка, позволяющий обеспечить сохранение оптимальной активности порошка, снизить риск образования трещин и одновременно получить в процессе спекания образцы с низкой объемной усадкой.

Результаты РЭМ порошков показывают, что порошки до и после обжига отличаются друг от друга. Исходные порошки представлены агломератами формы, близкой к сферической, имеют радиально-лучевое строение. Частицы порошка после термообработки склонны к укрупнению и имеют форму, близкую к равноосной. Предварительно спекание порошка будет идти по жидкофазному механизму, что позволит снизить температуру обжига и в перспективе улучшить физико-технические свойства корундовой керамики.



\*\*\*

Работа проведена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках Государственного задания № 11.5987.2017/ВУ на выполнение работы «Организация проведения научных исследований» (Номер для публикаций: 11.5987.2017/6.7) с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Наукоемкие технологии в машиностроении» Московского Политеха.

# Библиографический список

1. **Трифонов, Ю. Г.** Метод химического диспергирования как способ получения нанодисперсного порошка оксида алюминия для изготовления конструкционных нанокерамик с уникальными свойствами / Ю. Г. Трифонов, А. Д. Шляпин, В. П. Алехин [и др.] // Наноинженерия. — 2013. — № 3. — С. 9–13.
2. **Шляпин, А. Д.** Структура и фазовый состав нового керамического материала / А. Д. Шляпин, А. Ю. Омаров, Ю. Г. Трифонов // Новые огнеупоры. — 2012. — № 12. — С. 31–34.
3. **Shlyapin, A. D.** New ceramic material structure and phase composition / A. D. Shlyapin, A. Yu. Omarov, Yu. G. Trifonov // Refractories and Industrial Ceramics. — 2013. — Vol. 53, № 6. — P. 387–390.
4. **Трифонов, Ю. Г.** Изучение порошков, полученных методом химического диспергирования алюминиево-литиевых сплавов / Ю. Г. Трифонов, А. Ю. Омаров, Н. А. Касатова, А. Д. Шляпин // Огнеупоры и техническая керамика. — 2013. — № 3. — С. 28–32.
5. **Омаров, А. Ю.** Кинетика выделения водорода при взаимодействии алюминия с раствором щелочи / А. Ю. Омаров, О. В. Шкунова, А. Х. Хайри // Изв. Московского государственного промышленного университета. — 2011. — № 1. — С. 54–57.
6. **Шляпин, А. Д.** Изучение гидроксидов алюминия, полученных методом химического диспергирования алюминия

и его сплава / А. Д. Шляпин, А. Ю. Омаров, А. Х. Хайри, Ю. Г. Трифонов // Новые огнеупоры. — 2012. — № 10. — С. 27–30.

**Shlyapin, A. D.** Study of aluminum hydroxide powder prepared by chemical dispersion of aluminum and its alloy / A. D. Shlyapin, A. Yu. Omarov, A. Kh. Khairi, Yu. G. Trifonov // Refractories and Industrial Ceramics. — 2013. — Vol. 53, № 5. — P. 317–321.

6. **Омаров, А. Ю.** Структура и фазовый состав нового керамического материала, получаемого из продукта химического диспергирования сплава АМг12 / А. Ю. Омаров, Ю. Г. Трифонов // Письма о материалах. — 2013. — № 4. — С. 272–274.

7. **Омаров, А. Ю.** Структура и фазовый состав новых керамических материалов, полученных из порошков гидроксида алюминия методом химического диспергирования алюминиево-магниевого сплава / А. Ю. Омаров, О. Л. Сидорцова, Ю. Г. Трифонов, А. Д. Шляпин // Новые огнеупоры. — 2013. — № 9. — С. 37–40.

**Omarov, A. Yu.** Structure and phase composition of ceramic materials prepared from aluminum hydroxide powder by chemical dispersion of aluminum-magnesium alloys / A. Yu. Omarov, Yu. G. Trifonov // Refractories and Industrial Ceramics. — 2014. — Vol. 54, № 5. — P. 362–365.

8. **Омаров, А. Ю.** Технологическая схема спекания нанодисперсных порошков, полученных методом химического диспергирования / А. Ю. Омаров, Ф. З. Бадаев, Ю. Г. Трифонов // Новые огнеупоры. — 2013. — № 10. — С. 32–35.

**Omarov, A. Yu.** Production scheme for sintering nanodispersed powders prepared by chemical dispersion / A. Yu. Omarov, F. Z. Badaev, Yu. G. Trifonov // Refractories and Industrial Ceramics. — 2013. — Vol. 53, № 5. — P. 322–325.

9. **Трифонов, Ю. Г.** Структура алюмооксидного порошка, полученного химическим диспергированием сплава Al–Ti и спеченной из него керамики / Ю. Г. Трифонов, А. Ю. Омаров, А. Д. Шляпин, А. А. Васин // Инновации и инвестиции. — 2013. — № 4. ■

Получено 09.02.18

© В. П. Тарасовский, А. Д. Шляпин, А. Ю. Омаров, А. А. Васин, В. В. Рыбальченко, О. Л. Сидорцова, 2018 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



**THERMEC'2018 in FRANCE**



MINES ParisTech



Université de Lille



UNIVERSITÉ FRANÇOIS-RABELAIS TOURS

[www.thermec2018.sciencesconf.org](http://www.thermec2018.sciencesconf.org)



**THERMEC 2018 — 10-я Международная конференция по обработке и производству передовых материалов**

**Обработка, изготовление, свойства, применение**

8–13 июля 2018 г., Париж, Франция