

К. т. н. **А. В. Галахов** (✉), к. ф.-м. н. **В. А. Зеленский**,
к. т. н. **Е. В. Шелехов**, д. т. н. **Л. В. Коваленко**

Учреждение Российской академии наук Институт металлургии и материаловедения
им. А. А. Байкова РАН

УДК 549.517.1:66.065.51

ВЛИЯНИЕ ВОДЫ НА КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ α - Al_2O_3 В АЛЮМОГЕЛЯХ

Представлены результаты изучения фазовых превращений при синтезе α - Al_2O_3 из обезвоженного алюмогеля. Показано, что удаление воды из исходного прекурсора существенно влияет на последовательность фазовых превращений в температурной области синтеза. Температура кристаллизации α - Al_2O_3 по сравнению с гелем, осажденным из водного раствора, снижается на 300 °С — с 1200 до 900 °С.

Ключевые слова: α - Al_2O_3 , оксид алюминия, фазовые превращения, алюмогель, ОН-группы.

Одной из обширных областей применения керамики на базе Al_2O_3 является ее использование для конструкционных приложений. К керамике такого назначения предъявляются повышенные требования по механической прочности. Для обеспечения этой характеристики в производстве изделий используют порошки с субмикронным размером частиц. Разумеется, это требование должно обеспечить технология получения порошкового сырья, применяемого для этих целей. В основе большинства современных промышленных технологий получения порошкового сырья для оксидной конструкционной керамики лежит жидкофазовый метод синтеза, который включает синтез гидроксидов с последующим переводом их высокотемпературной обработкой в оксиды. Температура обжига гидроксидных прекурсоров во многом определяет дисперсность и другие не менее важные характеристики получаемого порошкового сырья — например, присутствие в нем прочных многочастичных образований (агломератов). Высокая гомологическая температура термообработки при синтезе порошкового сырья из гидроксидных прекурсоров неизбежно приводит к снижению дисперсности продукта. Показательно сопоставление гомологической температуры синтеза порошков для двух распространенных конструкционных оксидных керамических материалов — частично стабилизированного диоксида циркония и оксида алюминия. Если для порошков диокси-

да циркония она составляет $500/2750 = 0,18$ (в числителе — температура синтеза, в знаменателе — температура плавления материала порошков), то для порошков корундовой керамики эта величина гораздо выше — $1200/2044 = 0,59$. Поэтому при получении ультрадисперсного порошкового сырья для циркониевой конструкционной керамики технологических проблем меньше, чем при получении порошков α - Al_2O_3 . Снижение температуры синтеза порошкового сырья — прямой путь увеличения его дисперсности.

В основе жидкофазового метода синтеза порошков α - Al_2O_3 лежит процесс получения гидроксидов алюминия (AlOOH , $\text{Al}(\text{OH})_3$) в различной кристаллической форме (бёмит, гидраргиллит, гиббсит, байерит и пр.) [1]. Заключительным этапом этих технологий является термическое удаление гидроксильных групп OH^- с дальнейшим повышением температуры до области, где происходит кристаллизация α - Al_2O_3 . Последовательность фазовых превращений гидроксидных прекурсоров α - Al_2O_3 достаточно хорошо изучена. Она показана на рис. 1 [3]. Видно, что температура, требуемая для кристаллизации α - Al_2O_3 из таких содержащих группы OH^- прекурсоров, достаточно высока — 1200 °С [2]. Исключение составляет диаспор (α - AlOOH), который встречается в бокситовых рудах в крайне малых количествах. Технология его синтеза сложна и пока еще не нашла промышленного воплощения [4].

Указанная на рис. 1 температура кристаллизации α - Al_2O_3 (1200 °С) является температурой инициализации процесса кристаллизации. Для полного завершения превращения в производстве глинозема обычно используют более высокий уровень температур — до 1450 °С [1]. Снизить температуру синтеза



А. В. Галахов

E-mail: aleksander.galakhov@yandex.ru

α - Al_2O_3 пытаются различными путями. Один из них заключается во введении в гидроксидные прекурсоры затравочных кристаллов α - Al_2O_3 . Изучена кинетика превращения в порошках бёмита (γ - AlOOH по классификации [2]) с введенной затравкой α - Al_2O_3 [5]. Затравку вводили в водный золь бёмита, который затем сушили и термообработывали при 500 °С для формирования однородной смеси γ - Al_2O_3 с введенной затравкой. В этом случае влияние затравки на саму температуру кристаллизации γ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha$ - Al_2O_3 было незначительным. Кристаллизация α - Al_2O_3 в порошке, полученном из чистого бёмита, начиналась при 1050 °С, тогда как в порошке с затравкой превращение $\gamma \rightarrow \alpha$ начиналось уже при 1000 °С. Однако с введением затравки инкубационный период превращения

сокращался, а его скорость возрастала многократно. Подобное исследование было выполнено авторами статьи [6] позже на прекурсоре, полученном осаждением из водного раствора азотнокислого алюминия. В этой работе 5 мас. % затравочных порошков α - Al_2O_3 вводили в раствор азотнокислого алюминия, т. е. на базе раствора соли готовили золь α - Al_2O_3 , из которого добавлением водного аммиака (прямое осаждение) получали осадок гидроксида с введенной затравкой. Высушенный при 400 °С осадок полностью состоял из бёмита. Серия температурных обжигов с мониторингом фазового состава показала, что введение затравки существенно понижает температуру инициализации и температуру полного превращения $\gamma \rightarrow \alpha$, которая для прекурсора без затравки

не сильно отличалась от известной — 1200 °С. Добавление затравочных кристаллов снижало ее на 300 °С (900 °С). «Затравочный» метод снижения температуры превращения $\gamma \rightarrow \alpha$ не ограничивается применением затравочных кристаллов α - Al_2O_3 . Эффект был достигнут за счет применения в качестве затравки порошка диаспора [7]. Затравку вводили по известной методике [6], т. е. готовили золь диаспора на базе раствора нитрата алюминия. По той же схеме осаждали алюминийсодержащий прекурсор водным раствором аммиака. Фазовый анализ осадков, прокаленных при разной температуре, показал, что α - Al_2O_3 формируется уже при 600 °С.

Во всех рассмотренных работах синтез начинается с получения водосодержащих прекурсоров с дальнейшей их термической деструкцией. В то же время существуют методы «обезвоживания» исходных растворов. Например, используя упаривание растворов или отгонку воды под вакуумом с использованием вакуумного ротационного испарителя. Авторы настоящей статьи попробовали оценить влияние воды в исходных прекурсорах на последовательность фазовых превращений при их термообработке. Для этого готовили 1 М водный раствор

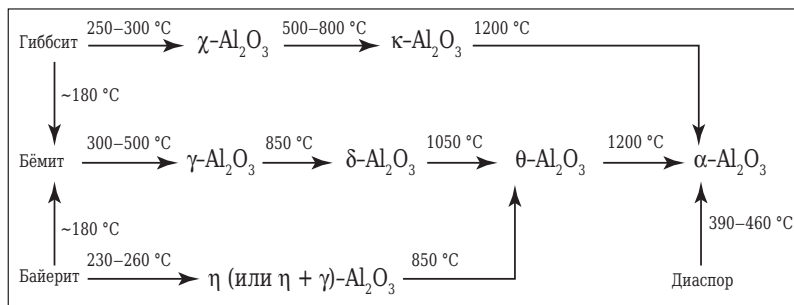


Рис. 1. Последовательность фазовых превращений при термообработке гидроксидных прекурсоров α - Al_2O_3 [3]

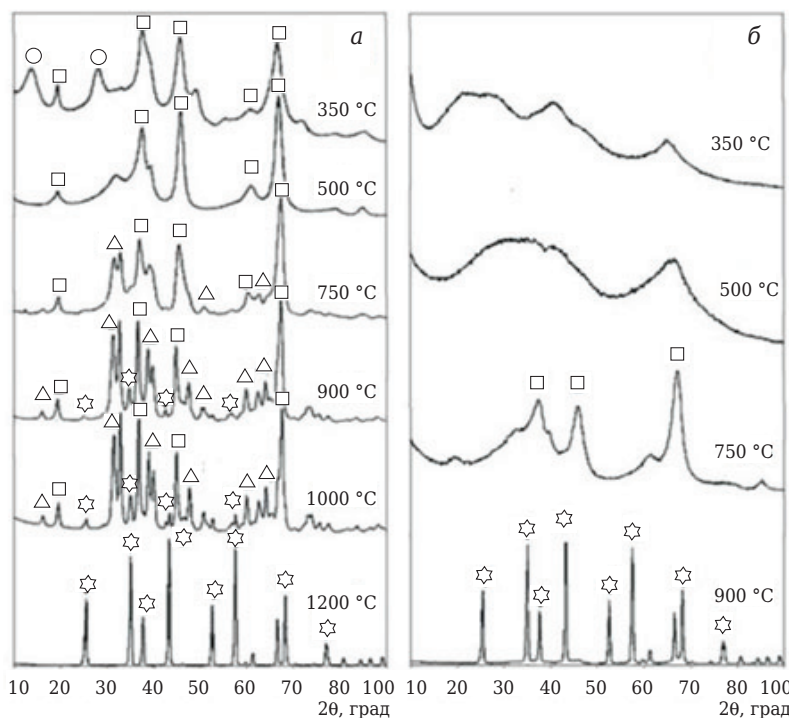


Рис. 2. Рентгенограммы осадка (а) и геля (б) после серии 2-ч обжигов при различных температурах: ○ — α - AlOOH (бёмит); □ — γ - Al_2O_3 ; Δ — θ - Al_2O_3 ; ☆ — α - Al_2O_3

Фазовый состав прекурсоров в функции температуры обжига, мас. %

Температура, °С	Осадок				Гель			
	бёмит	γ	θ	α	бёмит	γ	θ	α
350	31,2	68,8	–	–	–	–	–	–
500	–	100	–	–	–	–	–	–
750	–	31,5	68,5	–	–	100	–	–
900	–	78	19,5	2,5	–	–	–	100
1000	–	54,3	38,7	7	–	–	–	–
1200	–	–	–	100	–	–	–	–

нитрата алюминия ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ квалификации ос. ч.). Одну часть раствора «упаривали» на вакуумном ротационном испарителе до прекращения выделения паров воды. Полученный продукт представлял собой прозрачный вязкий гель (в дальнейшем именуется «гель»). Другую часть раствора использовали для получения осадка гидроксида традиционным методом — осаждением раствором аммиака с отделением жидкости на фильтре под вакуумом. Для полноты осаждения на 1 моль нитрата алюминия добавляли 3 моля NH_4OH (этот гель в дальнейшем именуется «осадок»). Далее гель и осадок подвергали термообработке при различных температурах с мониторингом фазового состава. Съемку образцов проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 в монохроматизированном Cu K_α -излучении. Для определения количественного соотношения фаз использовали метод Ритвельда [8], реализованный в пакете программ [9]. Результаты показаны на рис. 2 и приведены в таблице. Цепочка фазовых превращений с ростом температуры для прекурсоров различного происхождения (геля и осадка) заметно различается. Если осадок претерпевает известную последовательность превращений $\alpha\text{-AlOOH}$ (бёмит) $\rightarrow \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \theta\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, которая заканчивается кристаллизацией α -фазы при 1200 °С, то обезвоженный гель сохраняет аморфную структуру до достаточно высокой температуры — 500 °С. Далее при 750 °С образуется плохо окристаллизованный $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, который переходит в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ полностью уже при 900 °С. Это на 300 °С ниже, чем при кристаллизации из осадка. Следует отметить и еще одну особенность, бросающуюся в глаза при анализе результатов, представленных на рис. 1 и в таблице. Это сосуществование нескольких различных фаз при различных температурах, которое косвенно свидетельствует о локальной неоднородности структуры осадка гидроксидов. Если в каких-то локальных областях образование фазы уже закончилось, то в других еще не начиналось. В отличие от осадка в геле превращение протекает однородно во

всем объеме. Последнее подтверждают данные количественного фазового анализа для него, представленные в таблице.

Кроме того, различия в степени однородности осадка и геля могут быть причиной различного механизма превращения в этих структурах. Если в неоднородной структуре осадка фазовые превращения протекают по «медленному» диффузионному механизму, то в однородной структуре геля это превращение может протекать по типу «быстрого» мартенситного. Такого механизма превращения полностью исключить нельзя, так как все модификации кислородных соединений алюминия — плотнейшие упаковки анионов O (–2), в тетра- и октапорах которых расположены катионы Al (+3). Разумеется, перераспределение этих катионов по порам чистым сдвигом осуществить невозможно. Однако короткие дистанции (~10 Å), требуемые для перестройки элементарной ячейки, в значительной мере должны способствовать ускорению этого «перескока» с участием процесса диффузии.

В практическом аспекте представляет интерес сопоставление некоторых характеристик порошков $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, полученных по «классической» схеме (осадок) и из обезвоженного геля, в частности удельной поверхности, характеризующей дисперсность порошка. Удельную поверхность частиц порошка оценивали БЭТ-методом. Измерения проводили на приборе «ASAP 2020» фирмы «Micrometrics», США. Для $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, полученного из осадка, прокаленного при 1200 °С, она составила 3,56 м²/г, тогда как для $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, полученного из обезвоженного геля прокаливанием при 900 °С, — 12,84 м²/г. Соответствующий этой удельной поверхности размер частиц для порошков из осадка составил 0,34 мкм, а для полученных из обезвоженного геля 0,09 мкм.

Представленные результаты показывают, что уменьшение содержания воды (OH^- -групп) в исходном прекурсор существенно изменяет последовательность фазовых превращений в алюмогеле. При этом исключено появление некоторых промежуточных фаз: гидроксидов алю-

миния и переходной между γ - и α -моноклинной θ -фазы. Температура кристаллизации α - Al_2O_3 снижается на 300 °С. Последнее обстоятельство вкпе с увеличением дисперсности про-

дукта делает привлекательным использование схемы получения α - Al_2O_3 из обезвоженного геля как в лабораторной практике, так и при реализации технологии производства.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. **Лайнер, А. И.** Производство глинозема / А. И. Лайнер, Н. И. Ерёмин, Ю. А. Лайнер, И. З. Певзнер. — М. : Металлургия, 1978.
2. **Чалый, В. П.** Гидроокиси металлов / В. П. Чалый. — Киев : Наукова думка, 1972.
3. **Alumina as a ceramic material** / ed. by W. H. Gitzen. — ACerS, Columbus OH, 1970.
4. **Loffler, L.** Transformation mechanism of the degidration of diaspore / L. Loffler, W. Mader // J. Amer. Ceram. Soc. — 2003. — Vol. 86, № 4. — P. 534–540.
5. **Shelleman, R. A.** Alpha alumina transformation in seeded boehmite gels / R. A. Shelleman, G. L. Messing, M. Kumagai // Journal of non-cristalline solids. — 1986. — Vol. 82. — P. 277–285.
6. **Li, J. G.** Synthesis and sintering behavior of a nanocrystalline α -alumina powders / J. G. Li, X. Sun // Acta Mater. — 2000. — Vol. 48. — P. 3103–3112.
7. **Krell, A.** Nanocorundum — advanced synthesis and processing / A. Krell, H. Ma // NanoStructured Materials. — 1999. — Vol. 11, № 8. — P. 1141–1153.
8. **Rietveld, H. M.** Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement / H. M. Rietveld // Acta Crystallographica. — 1967. — Vol. 22. — P. 151, 152.
9. **Shelekhov, E. V.** Programs for X-ray analysis of polycrystals / E. V. Shelekhov, T. A. Sviridova // Metal Science and Heat Treatment. — 2000. — Vol. 42, № 8. — P. 309–313. ■

Получено 05.09.13

© А. В. Галахов, В. А. Зеленский,
Е. В. Шелехов, Л. В. Коваленко,
2014 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



Национальная академия наук Беларуси
Государственное научно-производственное объединение
порошковой металлургии
Институт порошковой металлургии
European Powder Metallurgy Association

Одиннадцатая международная научно-техническая конференция:

«НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ: ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ, КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ, СВАРКА»

28–30 мая 2014 г., г. Минск, Беларусь

Уважаемые коллеги!

Приглашаем вас принять участие в одиннадцатой международной научно-технической конференции, которая состоится в Минске на базе Института порошковой металлургии (ул. Платонова, 41, 2-й этаж, зал заседаний).

Планируется издание сборника материалов докладов (до трех страниц с иллюстрациями) к началу проведения конференции.

Секции конференции:

1. Металлические порошковые материалы. Композиционные порошковые материалы: триботехнические, электротехнические, пористые и специальные. Технологии и моделирование процессов их получения и применения.
2. Наноматериалы и нанотехнологии. Сверхтвердые и керамические материалы.
3. Инженерия поверхности. Защитные покрытия: материалы, технология и оборудование для нанесения.
4. Новые технологии и оборудование сварочного производства. Соединение и деструкция материалов. Нетрадиционные металлургические технологии.

Официальные языки конференции – русский и английский.

✉ 220005, Беларусь, г. Минск, ул. Платонова, 41, Институт порошковой металлургии

☎ (017) 293-98-12 Комякова Ольга Витальевна;

☎ (017) 293-98-46 Полешук Надежда Александровна, Маслакова Екатерина Александровна (доклады)

📠 факс (017) 292-82-42, e-mail: info50@mail.ru