

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, Москва, Россия*

УДК 666.762.1.092.8

ВЛИЯНИЕ ЗАТРАВКИ НА КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ α - Al_2O_3 В АЛЮМОГЕЛЯХ

Представлены результаты изучения фазовых превращений при синтезе α - Al_2O_3 из обезвоженного алюмогеля. Показано, что введение в гель затравочных кристаллов α - Al_2O_3 не влияет на температуру инициации превращения γ - Al_2O_3 в α -фазу. Однако присутствие затравки существенно увеличивает скорость превращения, что при определенных условиях приводит к понижению температуры полной кристаллизации α -фазы.

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

Метод термической деструкции алюмогелей часто используется для получения порошков α - Al_2O_3 как в промышленной, так и в лабораторной практике. В предыдущей публикации [1] нами рассмотрено различие в кристаллизации α - Al_2O_3 из алюмогелей, содержащих гидроксидные соединения алюминия, и алюмогелей с аморфной структурой. Было установлено, что температура кристаллизации α - Al_2O_3 из обезвоженного аморфного геля значительно ниже (на 300 °С) температуры кристаллизации этой фазы из гидроксидов алюминия. В то же время удаление воды из алюмогелей эффективный, но не единственный путь понижения температуры превращения γ - Al_2O_3 в α -фазу. Большой популярностью пользуется так называемый «зародышевый» метод, который заключается в ускорении процесса кристаллизации α - Al_2O_3 на зародышевых α -кристаллах, вводимых в алюмо-содержащий прекурсор перед его термическим разложением. Введение зародышевых кристаллитов α -фазы позволяет искусственно обеспечить протекание первого этапа фазового превращения γ - Al_2O_3 в α -фазу (или θ - Al_2O_3 в α -фазу) — зародышеобразования — с дальнейшим существенным ускорением роста кристаллов в условиях повышенной концентрации центров роста. Использованию этого метода посвящено много публикаций [2–4], однако результаты исследований получены на алюмогелях, содержащих гидроксидные соединения алюминия. В настоящем исследовании нами сделана попытка оценить эффект влияния зародышевых кристаллов α - Al_2O_3 на кристаллизацию α -фазы в обезвоженном аморфном алюмогеле.

Аморфный гель получали методом, описанным в статье [1]. Для этого 1 М водный раствор нитрата алюминия $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ обезвоживали на вакуумном ротационном испарителе. Из той же партии раствора параллельно готовили одну так называемую «чистую» порцию геля, а в исходный раствор для другой порции вводили 1 мас. % затравочных кристаллов α - Al_2O_3 . Затравочные кристаллы получали, используя часть «чистого» геля, которую после обезвоживания и сушки обжигали при 900 °С в течение 3 ч. Этого достаточно для полной кристаллизации α -фазы [1]. Для сопоставления температурной последовательности кристаллизации из раствора с аналогичными характеристиками приготавливали гели, содержащие гидроксид алюминия (в виде бёмита), далее называемые осадками. Осадки получали осаждением гидроксида алюминия из раствора концентрированным (3 М) водным раствором аммиака. Как и в случае безводных гелей, приготавливали «чистый» осадок и осадок, содержащий 1 мас. % кристаллов α - Al_2O_3 .

Далее гели и осадки подвергали термической обработке, заключающейся в серии обжигов при различных температурах, с мониторингом фазового состава. Съемку образцов проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 в монохроматизированном $\text{Cu K}\alpha$ -излучении. Для определения количественного соотношения фаз использовали метод Ритвельда [5], реализованный в пакете программ [6]. На рисунке в качестве иллюстрации показаны рентгенограммы для «чистого» осадка без затравки и геля с затравкой. Приведенная последовательность рентгенограмм хорошо иллюстрирует различия в ходе фазовых превращений в осадке гидроксидов и в аморфном алюмогеле [1]. Кристаллизация бёмитного осадка начинается уже при 350 °С с формирования γ - Al_2O_3 . В аморфном геле кристаллизация γ - Al_2O_3 начинается значительно позже — только при 750 °С. В аморфном геле α - Al_2O_3 формируется непосредственно из γ - Al_2O_3 . В отличие от аморфного геля в ходе пре-



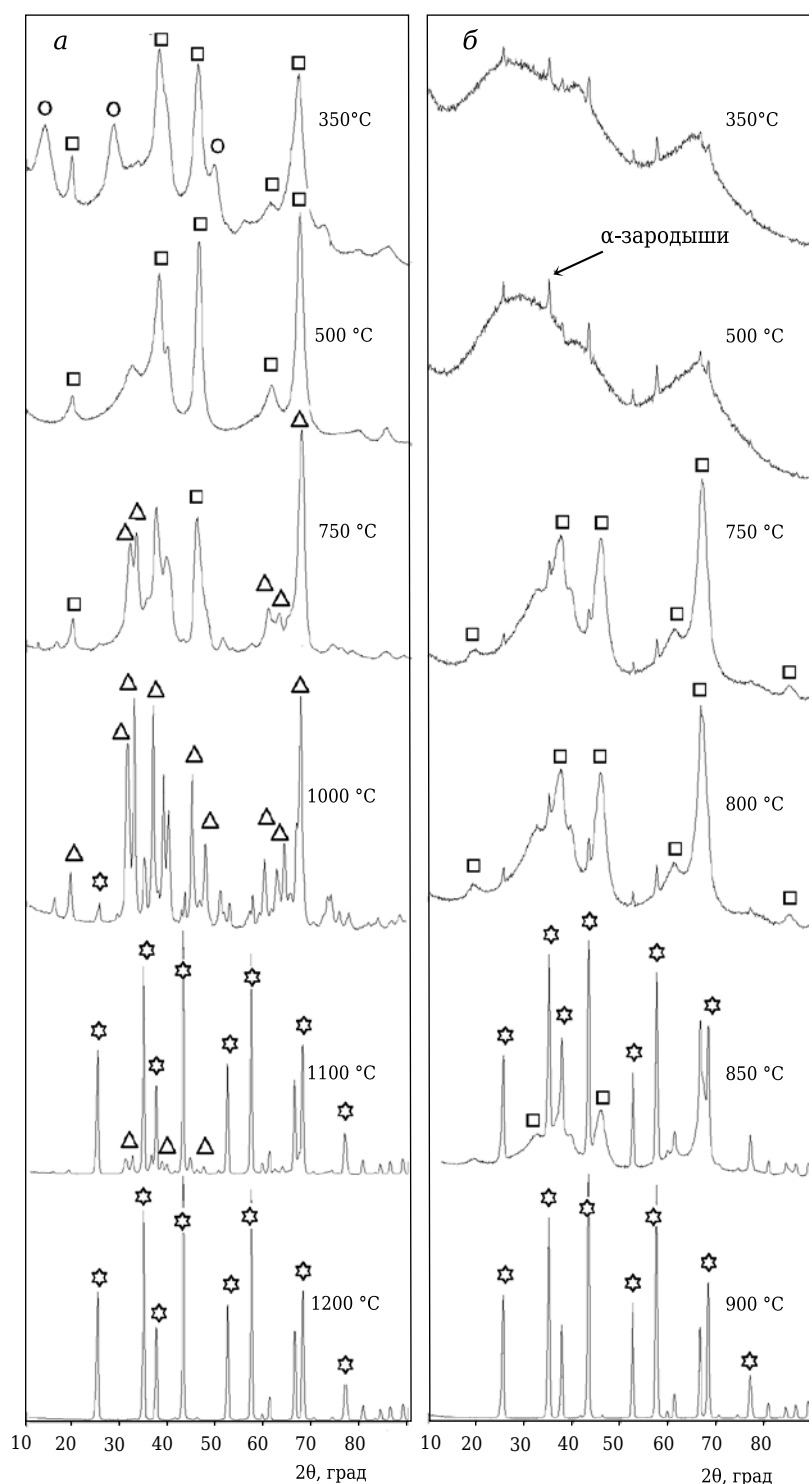
А. В. Галахов
E-mail: aleksander.galakhov@yandex.ru

вращения бёмитного осадка прямое превращение $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ исключено, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ кристаллизуется из промежуточной моноклинной θ -фазы. Температура полной кристаллизации α -фазы для обезвоженного аморфного геля значительно ниже — на 300 °С.

Более полное представление о влиянии затравочных кристаллов на ход фазовых превращений дает анализ данных, приведенных в табл. 1 и 2. Введение затравочных кристаллов в осадок (см. табл. 1) существенно повышает температуру начала кристаллизации промежуточной θ -фазы из $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Если в «чистом» осадке она формируется при 750 °С, то температура начала образования θ -кристаллов в осадке с затравкой сдвигается в более высокотемпературную область и соответствует 900 °С. При этом в «чистом» осадке эта фаза сохраняется в заметном количестве до 1100 °С, а в осадке с затравкой только до 1000 °С, т. е. добавление затравочных α -кристаллов существенно сужает температурную область существования $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$. В осадке без затравки эта область занимает «широкий» температурный промежуток от 1100 до 750 °С (350 °С). Не удивительно, что внутри этой области существует температура (900 °С), при которой весь объем осадка находится в θ -форме. В осадке с затравкой «протяженность» существования θ -фазы значительно сокращается до 100 °С от 1000 до 900 °С. Сужение этой области также сопровождается резким ростом скорости $\theta \rightarrow \alpha$ -превращения, чем обусловлено понижение температуры полной кристаллизации α -фазы с 1200 °С в «чистом» осадке до 900 °С в осадке с затравкой.

В отличие от бёмитного осадка в аморфном геле 3-ч выдержка при различных температурах не порождает заметных количественных различий в расписке протекания фазовых превращений в «чистом» геле и геле с затравкой (см.

табл. 2). И в том и в другом случае образование промежуточной θ -фазы исключается, превращение $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ инициируется при 750 °С и завершается полным синтезом $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ при 900 °С. Обращает на себя внимание только существен-



Рентгенограммы осадка (а) и геля (б) после серии 3-ч обжигов при различных температурах: ○ — бёмит, □ — $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, △ — $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, * — $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Таблица 1. Фазовый состав бёмитного осадка после 3-ч обжига при различных температурах

Температура обжига, °С	Фазы кристаллизации							
	в «чистом» осадке				в осадке с затравкой			
	бёмит	γ	θ	α	бёмит	γ	θ	α
350	31,2	68,8	—	—	98,8	—	—	0,2
500	—	100	—	—	—	99	—	1,0
750	—	31,2	68,8	—	—	99,1	—	0,9
900	—	—	100	—	—	33,0	66,0	1,0
1000	—	—	96,4	3,6	—	13,2	89,5	17,1
1100	—	—	19,4	80,6	—	—	—	100,0
1200	—	—	—	100	—	—	—	—

ный рост скорости кристаллизации α-фазы в геле с затравочными кристаллами в сравнении с «чистым» в температурном промежутке 750–900 °С. Последнее наталкивает на мысль о том, что увеличение длительности обжига должно привести к полному завершению формирования α-фазы при более низкой температуре внутри интервала превращения 750–900 °С. Это подтверждают данные по фазовому составу гелей с затравкой, обожженных при пониженной температуре (850 °С), но с увеличенным временем выдержки. Содержание α-Al₂O₃ в образцах аморфного геля после обжига при 850 °С в функции времени выдержки:

Время выдержки при 850 °С, ч.....	3	6	9	12
Содержание α-Al ₂ O ₃ , мас. %.....	32,0	72,3	91,5	98,8

Приведенные результаты можно трактовать как снижение температуры кристаллизации α-Al₂O₃ до 850 °С. Не исключено, что при увеличении времени выдержки до некоторых обозримых пределов можно достигнуть полного превращения γ-Al₂O₃ в α-фазу и при 800 °С или более низкой температуре в пределах температурного «коридора» превращения (750–900 °С).

Библиографический список

1. **Галахов, А. В.** Влияние воды на кристаллизацию α-Al₂O₃ в алюмогелях / А. В. Галахов, В. А. Зеленский, Е. В. Шелехов [и др.] // Новые огнеупоры. — 2014. — № 1. — С. 24–27.
2. **Shelleman, R. A.** Alpha alumina transformation in seeded boehmite gels / R. A. Shelleman, G. L. Messing, M. Kumagai // J. Non-crystalline Solids. — 1986. — Vol. 82. — P. 277–285.
3. **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.
4. **Krell, A.** Nanocorundum — advanced synthesis and processing / A. Krell, H. Ma // NanoStructured Materials. — 1999. — Vol. 11, № 8. — P. 1141–1153.

Таблица 2. Фазовый состав аморфного геля после 3-ч обжига при различных температурах

Температура обжига, °С	Фазы кристаллизации			
	в «чистом» геле		в геле с затравкой	
	γ	α	γ	α
350	—	—	—	0,9
500	—	—	—	1,0
750	100	—	98,2	1,8
800	97,3	2,7	97,3	2,7
850	93,5	6,5	67,4	32,7
900	4,2	95,8	—	100

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ полученных в настоящей работе результатов позволяет сделать следующие выводы. Введение затравочных кристаллов α-Al₂O₃ как в алюмогели, содержащие гидроксид алюминия в виде бёмита, так и в аморфный гель, получаемый из обезвоженного прекурсора, не влияет на температуру начала формирования α-фазы. В то же время присутствие затравочных кристаллов α-Al₂O₃ существенным образом увеличивает скорость роста α-фазы в гелях на втором этапе превращения, где фактор частоты зародышеобразования играет не столь существенную роль. Это позволяет сократить время завершения полного превращения γ-Al₂O₃ в α-фазу и при некоторых условиях понизить температуру завершения кристаллизации α-Al₂O₃. Однако эффект такого «зародышевого» метода понижения температуры кристаллизации α-Al₂O₃ не столь значителен (50–100 °С) в сравнении с эффектом, достигаемым при обезвоживании исходного прекурсора (300 °С) [1].

Получено 17.10.13

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