

Инновационные технологии получения керамики

Д. Т. Н. А. Д. Шляпин¹, К. Т. Н. А. Ю. Омаров¹,
К. Т. Н. В. П. Тарасовский², Ю. Г. Трифонов¹

¹ ФГБОУ ВПО «Московский государственный индустриальный университет», Москва, Россия

² ЗАО «НТЦ «Бакор», г. Щербинка Московской обл., Россия

УДК 666.762.1-492.2.017:620.186

ИЗУЧЕНИЕ ПОРОШКОВ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ДИСПЕРГИРОВАНИЯ АЛЮМИНИЕВО-МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ

Представлены результаты петрографического анализа порошков оксида алюминия, полученных химическим диспергированием алюминиево-магниевого сплава, в которых содержание магния 6 и 12 мас. %. Порошки отмывали путем вакуумной фильтрации и высушивали при 60–80 °С. Термообработку проводили при 1400 °С с выдержкой 1 ч. Также был проведен сравнительный анализ полученных результатов, описаны особенности фазового состава и структуры материала.

Ключевые слова: оксид алюминия, вакуумная фильтрация, сушка, термообработка, петрографический анализ, структура, фазовый состав.

Стремление к созданию новых керамических материалов, обладающих улучшенными свойствами, привело в последние десятилетия к быстрому росту научного, промышленного, а также коммерческого интереса к ультрадисперсным порошкам. В связи с этим актуально изучение порошков оксида алюминия, полученных химическим диспергированием алюминиевых сплавов.

ПОДГОТОВКА ПРОБ ПОРОШКА ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Химическое диспергирование Al–Mg сплава осуществляли путем его обработки 20 %-ным водным раствором едкого натра [1]. Процесс диспергирования проводили в емкости из термостойкого и химически стойкого стекла при непрерывном теплоотводе (с помощью водяной бани) и перемешивании:

$\text{Al-Mg} + \text{NaOH} \rightarrow \text{осадок}.$

Полученный из маточного раствора осадок фильтровали и многократно отмывали дистиллированной водой путем вакуумной фильтрации с использованием воронки Бюхнера и колбы Бунзе-

на. Объем воды, затрачиваемой на каждую отмывку, составлял 1 л. Изменение показателя pH среды (осадка в виде суспензии) после каждой отмывки определяли с помощью pH-метра HI 98108 фирмы «Hanna instruments» (Германия). Точность измерения прибора $\pm 0,1$ единицы pH. Полученные результаты приведены табл. 1.

Термообработку осадка проводили на воздухе при 1400 °С в течение 1 ч. Температурно-временные параметры термообработки устанавливали экспериментально. При выбранной температуре переход гидроксидных составляющих осадка в их высокотемпературные оксидные модификации достигался полностью [2].

ПЕТРОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА И СТРУКТУРЫ ИСХОДНЫХ ПРОБ ПОРОШКА ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Методом иммерсионных препаратов анализировали пробы, указанные в табл. 2. Характеристики основных кристаллических фаз [3], зафиксированных в пробах, приведены в табл. 3. Из приведенных данных видно, что основными фазами,

Таблица 1. Значения показателя pH среды для осадка — продукта химического диспергирования Al–Mg сплава

Содержание Mg в сплаве, мас. %	Показатель pH среды после n-кратной отмывки осадка ($n = 0 \div 10$)										
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
6	13,1	12,9	12,7	12,5	12,0	11,5	10,2	8,3	8,1	7,9	7,7
12	13,1	13,0	12,8	12,3	11,2	10,9	10,6	10,3	10,2	10,1	10,0

входящими в состав осадков, являются гиббсит и байерит. После термообработки этих осадков на воздухе (1400 °С, 1 ч) доминирующими фазами становятся гексагональный $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и благородная алюмомагнезиальная шпинель Al_2MgO_4 , кристаллизующаяся в кубической сингонии.

Примечательно также, что условия проведения химического диспергирования Al–Mg сплавов позволяют получать осадки, состоящие из субмикронных частиц размерами 400–700 нм. При этом используемые температурно-временные параметры термообработки осадков, обеспечивают сохранение в их составе мелких кристаллов размерами 0,5–4,0 мкм. Этот аспект является важным для достижения высокой прочности материалов с высокоразвитым поровым пространством вследствие эффекта «зонального уплотнения» при спекании. Петрографическим исследованием выявлены особенности фазового состава и структуры проб 1–4.

ОСАДКИ ПОСЛЕ СУШКИ НА ВОЗДУХЕ (ПРОБЫ 1 И 2)

Проба 1. Основная фаза — байерит с явно выраженной кристаллизацией ($N_p = 1,583$). Форма кристаллов — чешуйчатая, размеры чешуек от 0,5 до 0,7 мкм. Чешуйки объединены в изометричные пористые сферолиты размерами 15–25 мкм. По границам чешуек в агломератах расположен твердый раствор замещения Mg^{2+} в $\text{Al}(\text{OH})_3$ с показателем преломления $N_p < 1,534$. Распределение этой фазы между чешуйками байерита — однородное. Примесной фазы NaAlO_2 не наблюдается.

Проба 2. Частицы, входящие в состав осадка, имеют слоистое строение: в центре — непрореагировавший со щелочью алюминиевый сплав (20–25 %), представляющий собой ядро (10–12 мкм), покрытое тонким слоем (1,5–6,0 мкм) аморфного бёмита (12–15 %). Поверх указанной аморфной фазы располагается слой (20–60 мкм) гидроксида алюминия в форме байерита (40–50 %).

Габитус кристаллов байерита строго изометричный с прямыми кристаллографическими гранями. Это 6–8-угольные кристаллы размерами 0,4–0,5 мкм. По границам прямых граней байерита адсорбируется аморфная гидратная фаза благородной шпинели $(\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (10–18 %).

Зафиксировано наличие примесной фазы NaAlO_2 (4 %), которая состоит из кристаллов короткопризматической формы шириной 4–8 и длиной 8–12 мкм.

Анализ данных, полученных при изучении проб 1–2, показывает, что основной кристаллической формой гидроксида алюминия, образующегося при химическом диспергировании алюминиево-магниевого сплава, является байерит. Зафиксировано образование в составе осадков сложных гидроксидов, включающих ионы магния и алюминия, являющихся промежуточной формой благородной шпинели, синтезируемой при последующей высокотемпературной термообработке. Кроме того, в составе осадков наблюдается алюминат натрия в качестве примесной фазы, сохраняемой в результате их неполной отмывки. Такие «следы» примесной фазы очень сложно удалить путем отмывки дистиллированной водой вследствие высокой удельной поверхности осадка и его повышенной адсорбционной способности.

Отмечено формирование специфической слоистой структуры частиц осадка при значительном содержании магния (12 %) в исходном сплаве: в центре — ядро не прореагировавшего со щелочью алюминиевого сплава, поверх ядра слой аморфного бёмита, далее слой байерита. По-видимому, образование такой структуры связано со значительной степенью неравновесности процесса образования продуктов реакции диспергирования (величина изобарно-изотермического потенциала Гиббса – Гельмгольца $\Delta G \ll 0$) и его чрезвычайно высокой скоростью. В этом случае система стремится к равновесию ($\Delta G = 0$) за счет сокращения протяженности межфазной границы

Таблица 2. Пробы для анализа методом иммерсионных препаратов

Проба (осадок)	Содержание Mg в сплаве	Термообработка	Температура термообработки, °С	Выдержка, ч
1	6	Сушка	60–80	—
2	12	»	60–80	—
3	6	Обжиг	1400	1
4	12	»	1400	1

Таблица 3. Характеристика кристаллических фаз в пробах, полученных химико-термической обработкой Al–Mg сплавов

Проба (осадок)	Доминирующие кристаллические фазы	Сингония	Габитус кристаллов	Показатель преломления N_p	Размер кристаллов, мкм
1	Байерит	Не установлена	Чешуйки	1,583	0,5–0,7
2	»	»	Изометричные 6–8-угольные кристаллы	1,583	0,4–0,5
3	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	Гексагональная	Чешуйки	1,767	0,5±0,1
4	Твердый раствор $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$	Кубическая	Кубические кристаллы	1,734	<1,0
	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	Гексагональная	Многогранники (4–12 граней)	1,767	0,8–1,0
	Al_2MgO_4	Кубическая	Квадраты	1,718	1,0–3,5

взаимодействующих компонентов (твердое – жидкость, т. е. сплав Al–Mg – водный раствор щелочи) путем «захлопывания» твердого реагента в слоистую оболочку – микрокапсулу. При этом аморфизация поверхности алюминий-магниевого ядра также является следствием высокой скорости протекающей химической реакции, в результате чего кристаллизация бёмита не успевает произойти.

ОСАДКИ ПОСЛЕ ТЕРМООБРАБОТКИ НА ВОЗДУХЕ ПРИ 1400 °С С ВЫДЕРЖКОЙ 1 ч (ПРОБЫ 3 И 4)

Проба 3. Основная кристаллическая фаза (85–88 %) – α -Al₂O₃ гексагональной сингонии ($N_p = 1,767$, межплоскостные расстояния $h, k, l = 2,08$). Кристаллы α -Al₂O₃ имеют чешуйчатую форму, им присуще весьма узкое распределение по размерам – $0,5 \pm 0,1$ мкм (монофракция кристаллических частиц). Такие чешуйчатые кристаллы объединены в сферолиты, имеющие структуру типа «капуста», размерами 50–80 мкм.

По краям кристаллов α -Al₂O₃ наблюдается фаза твердого раствора Al₂O₃–MgO ($N_p = 1,734$) в виде непрерывных прослоек. Ее количество 12–15 %, размеры кристаллов, ее образующих, 0,5–1,0 мкм.

Проба 4. В пробе наблюдаются две доминирующие кристаллические фазы: α -Al₂O₃ (80 %) и благородная шпинель Al₂MgO₄ (20 %). Фазы присутствуют в виде механической смеси – между кристаллами этих фаз отсутствует срачивание. Кристаллы шпинели имеют идиоморфную структуру и представлены квадратами, размеры которых колеблются в пределах 1,0–3,5 мкм. Фаза α -Al₂O₃ кристаллизуется в виде многогранников с числом граней от 4 до 12. Размер таких кристаллов укладывается в интервале 0,8–1,0 мкм. Кроме того, наблюдаются включения металлического сплава размерами до 2 мкм в количестве 1,0–1,5 % (сверх 100 %), покрытые плотной оболочкой α -Al₂O₃ толщиной менее 1 мкм. Такие включения непрозрачны для проходящего света и имеют характерный металлический блеск.

Анализ данных, полученных при изучении проб 3–4, показывает, что основными кристаллическими фазами являются α -Al₂O₃ и благородная шпинель Al₂MgO₄. Это свидетельствует о завершении перехода γ -модификации оксида алюминия в высокотемпературную α -модификацию, а также гидратных форм шпинели в благородную шпинель при выбранном режиме термообработки.

При содержании в исходном сплаве 6 % Mg возможно образование монофракции субмикронных кристаллов α -Al₂O₃ ($0,5 \pm 0,1$ мкм). Это связано с более эффективным ростом кристаллов α -Al₂O₃ по сравнению со шпинельной фазой, распределенной по его граням. При этом очевидно, что большее содержание шпинельной фазы по граням кристаллов в большей мере понижает их поверхностную энергию, нивелируя движущую

силу процесса миграции границ вследствие рекристаллизации.

Замечено также, что субмикронные кристаллы α -Al₂O₃ объединяются в агломераты вследствие действия между ними дисперсионных сил, кристаллы α -Al₂O₃ с размерами более 1 мкм представляют собой самостоятельные частицы.

Для пробы, полученной из исходного алюминиевого сплава с большим содержанием магния (12 %), характерно наличие механической смеси кристаллических фаз: α -Al₂O₃ и Al₂MgO₄. При этом внутри плотных оболочек из кристаллов α -Al₂O₃ сохраняются включения алюминиевого сплава. В этом случае аморфная гидратная фаза благородной шпинели, адсорбированная по поверхности слоя байерита, кристаллизуется в кубическую модификацию благородной шпинели, а слои аморфного бёмита и байерита кристаллизуются в гексагональную модификацию α -Al₂O₃. Температурные коэффициенты линейного расширения этих фаз различны, что приводит к возникновению напряжений и отрыву по границам их раздела.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Петрографическое исследование показало, что основными кристаллическими формами гидроксида алюминия, образующимися при химическом диспергировании Al–Mg-сплавов, является байерит. Зафиксировано образование сложных гидроксидов, включающих ионы Mg²⁺ и Al³⁺, являющихся промежуточной фазой благородной шпинели Al₂MgO₄, синтезируемой при последующей высокотемпературной обработке. Следует отметить, что включения алюминиевого сплава сохраняются внутри оболочек фазы α -Al₂O₃ (при температуре эксперимента) благодаря их малой газопроницаемости и пассивации поверхности включений оксидными пленками.

* * *

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (государственный контракт № 16.552.11.7082) на оборудовании Центра коллективного пользования «Наукоемкие технологии в машиностроении».

Библиографический список

1. **Ген, М. Я.** Левитационно-струйный метод конденсационного синтеза ультрадисперсных порошков сплавов и окислов металлов и особенности их структуры / М. Я. Ген, И. В. Платэ, Н. И. Стоенко [и др.] // Физико-химия ультрадисперсных систем. — М. : Наука, 1987. — С. 151–157.
2. **Тресвятский, С. Г.** Высокоогнеупорные материалы и изделия из окислов / С. Г. Тресвятский, А. М. Черепанов. — М. : Metallurgizdat, 1957. — 250 с.
3. **Некрасов, Б. В.** Основы общей химии. Т. 2 / Б. В. Некрасов. — М. : Химия, 1973. — 688 с. ■

Получено 22.01.13

© А. Д. Шляпин, А. Ю. Омаров, В. П. Тарасовский,
Ю. Г. Трифионов, 2013 г.