

Д. С. Суворов (✉), к. т. н. А. Г. Юдин, Б. Б. Хайдаров, Д. В. Лысов,
к. т. н. Д. В. Кузнецов

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия

УДК 661.862'022-127.7:66.092-977

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ДОБАВКИ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ДЛЯ ОГНЕУПОРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Полые микросферы Al_2O_3 были синтезированы методом спрей-пиролиза и исследованы с помощью рентгенофазового анализа, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, а также методом низкотемпературной адсорбции азота. Результаты исследования демонстрируют, что микросферы оксида алюминия являются полыми, размер микросфер находится в интервале 5–10 мкм, а их стенки имеют аморфную структуру. Получена зависимость удельной поверхности и размера микросфер от температуры синтеза. Толщина стенок микросфер в зависимости от диаметра варьируется от 50 до 200 нм. Показана перспектива применения микросфер Al_2O_3 в огнеупорных бетонах и изделиях на их основе.

Ключевые слова: спрей-пиролиз, полые микросферы, оксид алюминия, огнеупорный бетон, модифицирующие добавки.

ВВЕДЕНИЕ

Керамические материалы на основе Al_2O_3 широко используют в качестве наполнителей огнеупорных материалов [1], исходного материала для производства пористой керамики [2] и носителей для катализаторов обезвреживания древесных масс [3]. Керамические материалы на основе Al_2O_3 получают разными способами в зависимости от их назначения. Например, для получения пористых керамических материалов в качестве теплоизоляторов используют искровое плазменное спекание [4]. Зачастую керамические материалы на основе Al_2O_3 допируют разными металлами (Mo [5], Fe [6], Ni [7], Co [8], Cu [9], Zn [10]) для повышения хрупкости на излом и других характеристик.

Наноструктурные материалы на основе Al_2O_3 получают разными методами: пиролитическим [11], высокоиндукционным нагревом [12–14], механическим помолом [15], спрей-коатингом [16], соосаждением [17], конденсацией из газовой фазы. Предложенные методы предполагают использование наноструктурных порошков на основе Al_2O_3 для получения разных по морфологии и свойствам материалов. В свою

очередь, метод спрей-пиролиза позволяет получать оксид алюминия сферической морфологии, что является оптимальным для применения в производстве качественных огнеупорных и теплоизоляционных материалов. Благодаря этому происходят снижение материальных затрат, значительная экономия топлива и повышение интенсивности тепловых процессов.

В огнеупорном производстве широко применяют полые микросферы, представляющие собой дисперсные порошки. Полые микросферы в данном случае служат наполнителем в разных теплоустойчивых композиционных материалах, а также используются самостоятельно как теплоизоляционная засыпка для высокотемпературных агрегатов. Наноструктурные микросферы Al_2O_3 благодаря своим свойствам и структуре активно применяют в качестве сырья для изготовления разных изделий, таких как фильтры, пористые легковесные изделия, огнеупорные изделия и др. С применением полых микросфер из Al_2O_3 получают огнеупоры с пористой структурой и низкой усадкой при обжиге. Одно из перспективных направлений — получение высокопористых керамических материалов путем компактирования полых наноструктурных микросфер.

Цель настоящей работы — изучение структуры и морфологии полых наноструктурных микросфер Al_2O_3 , полученных методом спрей-пиролиза при различных температурах. Показаны процессы получения микросфер, зависимости размера микросфер и удельной поверхности от температуры получения.



Д. С. Суворов
E-mail: suvorov8225@yandex.ru

ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Полые наноструктурные микросферы Al_2O_3 получали методом спрей-пиролиза. В качестве исходного материала использовали $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ квалификации ч. д. а. Раствор $Al(NO_3)_3$ концентрацией 10 мас. % помещали в ультразвуковой генератор тумана BORT BLF 216 с рабочей частотой 1,2 МГц, в результате чего образовывался аэрозоль раствора нитрата алюминия. Далее полученный аэрозоль вакуумным насосом Vacuubrand MZ 2C NT+AK+EK затягивался в трубчатую печь Nabertherme 50/250/13 мощностью 1,8 кВт. Длина реактора составляет 500 мм, внутренний диаметр 25 мм. Скорость потока газа-носителя поддерживали на постоянном уровне (16 л/мин) с помощью вакуумного насоса. Капли аэрозоля при попадании в печь начинали нагреваться, в результате чего происходили выпаривание растворителя и образование частиц соли нитрата алюминия. При дальнейшем на-

греве разложение соли нитрата алюминия проходило по реакции



На рис. 1 показана схема установки синтеза полых наноструктурных порошковых материалов методом спрей-пиролиза, на рис. 2 — схема эволюции капли до частицы. Полученный материал собирается на фильтре, а отходящие газы барботируются через колбы Бунзена, в результате чего происходит нейтрализация отходящих газов.

Образцы исследовали методами СЭМ (микроскоп JSM-6490LV фирмы JEOL, Япония), ПЭМ (JEM-2100F фирмы JEOL, Япония), а также с применением энергодисперсионного анализа (INCA SDD X-MAX фирмы Oxford Instruments, Великобритания), РФА (Дифрей 401, Россия), гранулометрического анализа (Fritsch Analysette 22, Германия) и низкотемпературной адсорбции азота (Quantachrome Nova 1200e, США).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Образцы полых наноструктурных микросфер Al_2O_3 представляют собой равномерный порошок белого цвета без агрегатов. Результаты РФА показали (рис. 3), что полученный материал является рентгеноаморфным. Для определения химического состава микросфер была использована энергодисперсионная методика. Установлено, что соотношение элементов в образцах полых наноструктурных микросфер составляет 2 : 3, что, в свою очередь, указывает на полное соответствие стехиометрии Al_2O_3 .

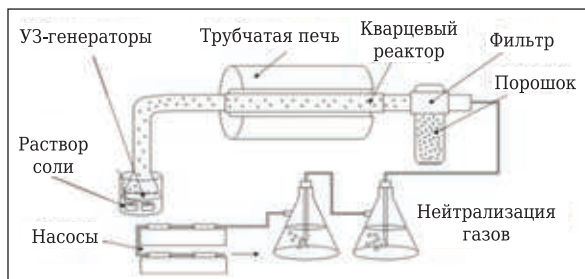


Рис. 1. Схема установки синтеза полых наноструктурных материалов методом спрей-пиролиза

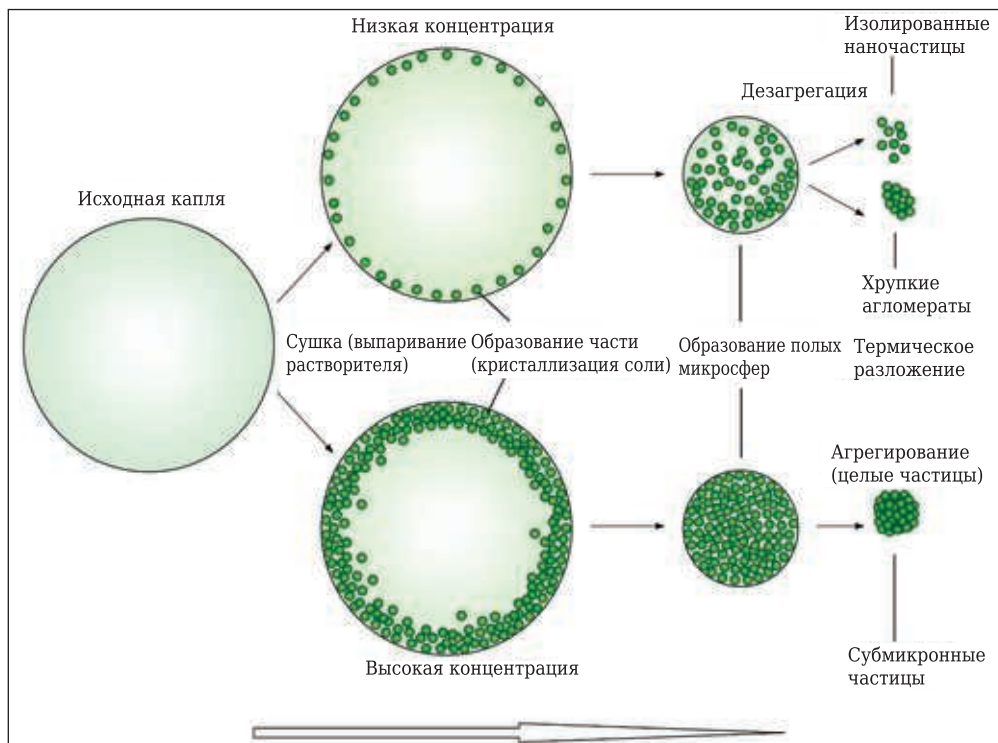


Рис. 2. Эволюция капли аэрозоля до частицы

Морфология поверхности частиц Al_2O_3 при разном увеличении показана на рис. 4. Микрофотографии образцов Al_2O_3 показывают, что синтезированный порошок состоит из сферических частиц. Видно, что сферы обладают разным диаметром (порядка 0,5–20 мкм). Следует отметить, что стенки микросфер имеют определенную толщину и, предположительно, состоят из отдельных частиц. Кроме того, по микрофотографии (см. рис. 4, в) можно установить, что толщина стенки микросферы составляет примерно 200 нм. Структуру стенок исследовали методом ПЭМ.

На рис. 5 показано распределение частиц по размерам образцов Al_2O_3 , которые были син-

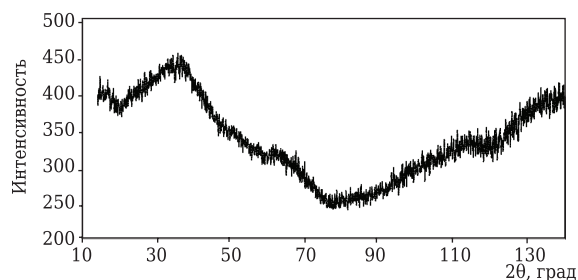


Рис. 3. Результаты РФА микросфер Al_2O_3

тезированы при разной температуре — от 700 до 1200 °С с шагом 100 °С; данные получены методом лазерной дифракции.

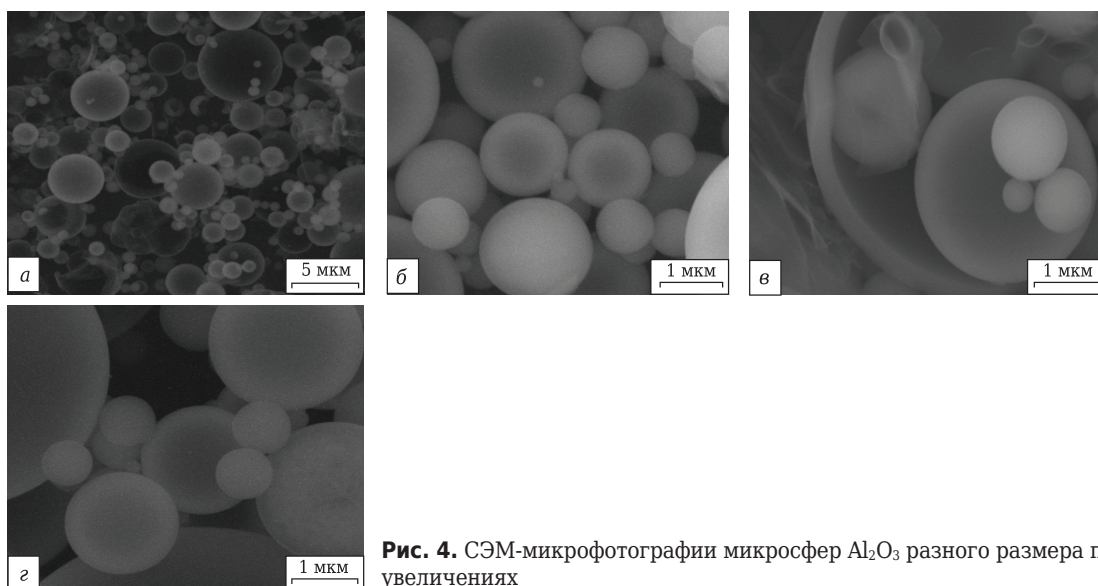


Рис. 4. СЭМ-микрофотографии микросфер Al_2O_3 разного размера при двух увеличениях

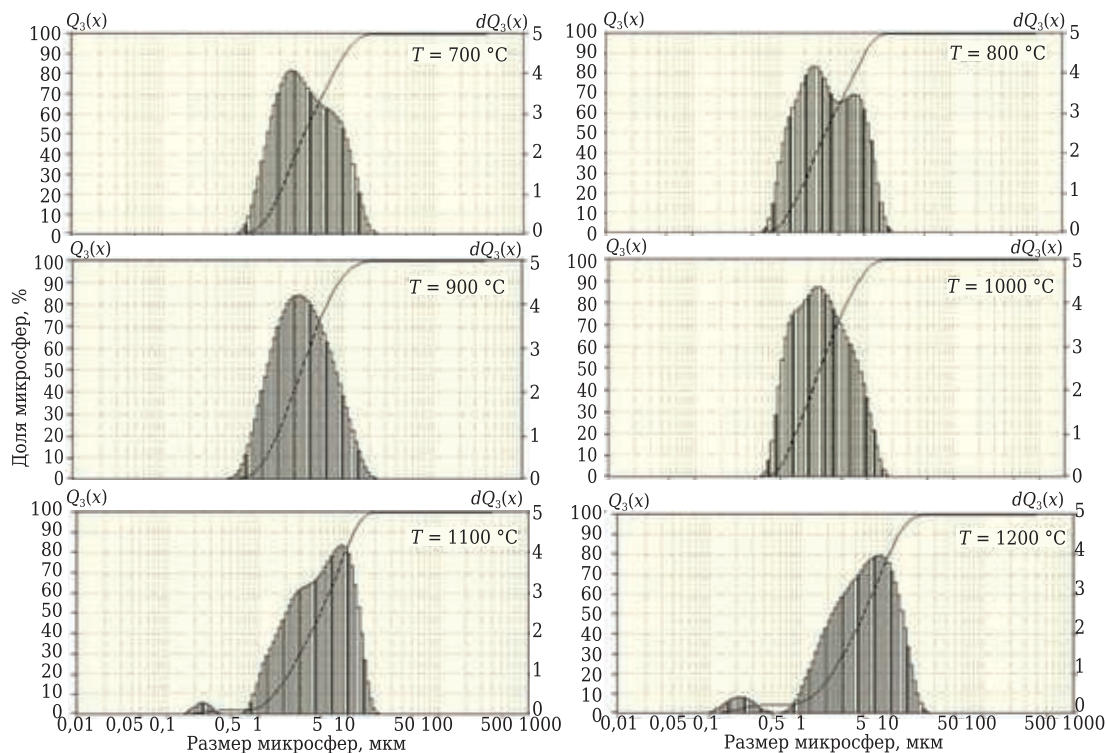


Рис. 5. Распределение микросфер Al_2O_3 по размерам при разной температуре синтеза

Гранулометрический анализ образцов полых наноструктурных микросфер Al_2O_3 показывает, что распределение микросфер по размерам является мономодальным, в некоторых случаях его можно отнести к бимодальному распределению. Диапазон размеров микросфер укладывается в интервал 0,5–20 мкм, что согласуется с результатами СЭМ.

Из рис. 5 видно, что распределение микросфер по размерам в образце Al_2O_3 , полученном при 700 °С, находится в интервале от 0,5 до 15 мкм; пик распределения примерно на 4 мкм; большая доля сферических частиц размерами 2–10 мкм. В образце Al_2O_3 , полученном при 800 °С, распределение частиц по размерам находится в более широком интервале (от 0,75 до 20 мкм). Происходит смещение пика распределения в сторону больших размеров частиц; при этом наблюдается несколько пиков, наибольший находится на 3 мкм, еще один примерно на 6 мкм. Распределение сферических частиц по размерам в образце Al_2O_3 , полученном при 900 °С, находится в интервале от 0,5 до 15 мкм. Пик распределения приходится на 4 мкм.

Средний диаметр и удельная поверхность микросфер

Образец Al_2O_3 , полученный при температуре, °С	Средний диаметр микросфер, мкм	Удельная поверхность микросфер, м ² /г
700	4,9±0,1	6,9±0,3
800	4,6±0,1	7,4±0,4
900	4,2±0,1	9,8±0,4
1000	3,7±0,1	9,7±0,4
1100	3,5±0,1	10,1±0,5
1200	3,2±0,1	19,1±0,5

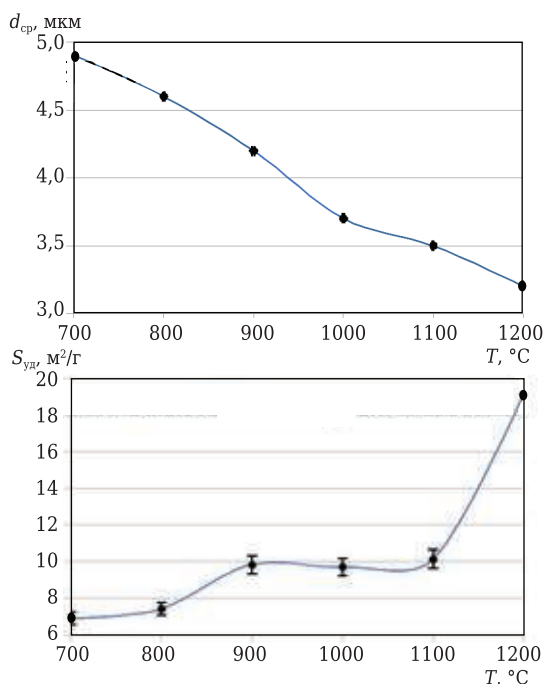


Рис. 6. Зависимости среднего размера d_{cp} микросфер Al_2O_3 и их удельной поверхности $S_{уд}$ от температуры синтеза

Большая доля микросфер имеет размер от 2 до 10 мкм. В образце Al_2O_3 , полученном при 1000 °С, увеличивается доля частиц размерами от 0,5 до 2 мкм. В образцах Al_2O_3 , полученных при 1100 и 1200 °С, распределение частиц по размерам также находится в интервале от 0,5 до 17 мкм. Наблюдаются два пика распределения: один находится примерно на 9 мкм, еще один небольшой пик примерно на 0,3 мкм. Причиной появления второго пика, предположительно, является присутствие в образце осколков, лопнувших и деформированных микросфер.

Таким образом, из анализа распределения частиц по размерам можно сделать вывод, что с ростом температуры пиролиза увеличивается интервал размеров сферических частиц, при этом средний размер меняется незначительно (от 5 до 3 мкм). Полученные результаты совпадают с результатами анализа микрофотографий методом секущих. Средний диаметр и удельная поверхность микросфер, полученных при разных температурах, приведен в таблице.

На рис. 6 показана зависимость среднего диаметра микросфер и их удельной поверхности от температуры синтеза Al_2O_3 методом спрей-пиролиза. Видно, что с ростом температуры средний размер микросфер незначительно снижается, а их удельная поверхность увеличивается. Рост удельной поверхности при повышении температуры синтеза связан с более полным протеканием физико-химических превращений, что обусловлено снижением в образцах остаточной соли и влаги.

Образцы были исследованы на просвечивающем электронном микроскопе JEM-2100F для подтверждения структуры стенок микросфер. ПЭМ-изображения некоторых образцов при разном увеличении показаны на рис. 7. Видно, что полученные микросферы являются полыми. Стенки микросфер имеют аморфную структуру, что подтверждается электронограммой, на которой отсутствуют рефлексы (см. рис. 7, е), а также результатами РФА. Пористость микросфер, рассчитанная по теории Баретта – Джайнера – Халенда, составила $4,6 \cdot 10^{-3}$ см³/г. Распределение пор по размерам находится в интервале 1,5–15,0 нм.

Полученный материал перспективен в качестве наполнителя разных теплостойких композиционных материалов, жаростойких красок и покрытий за счет отсутствия склонности к агрегированию и полый структуры микросфер, а также в качестве прекурсора для синтеза аэрогелей.

Известно, что на физико-механические и эксплуатационные характеристики материалов, в том числе и огнеупоров, значительно влияет введение модифицирующих добавок. Установлено улучшение механических свойств и повышение стойкости огнеупорных бетонов при

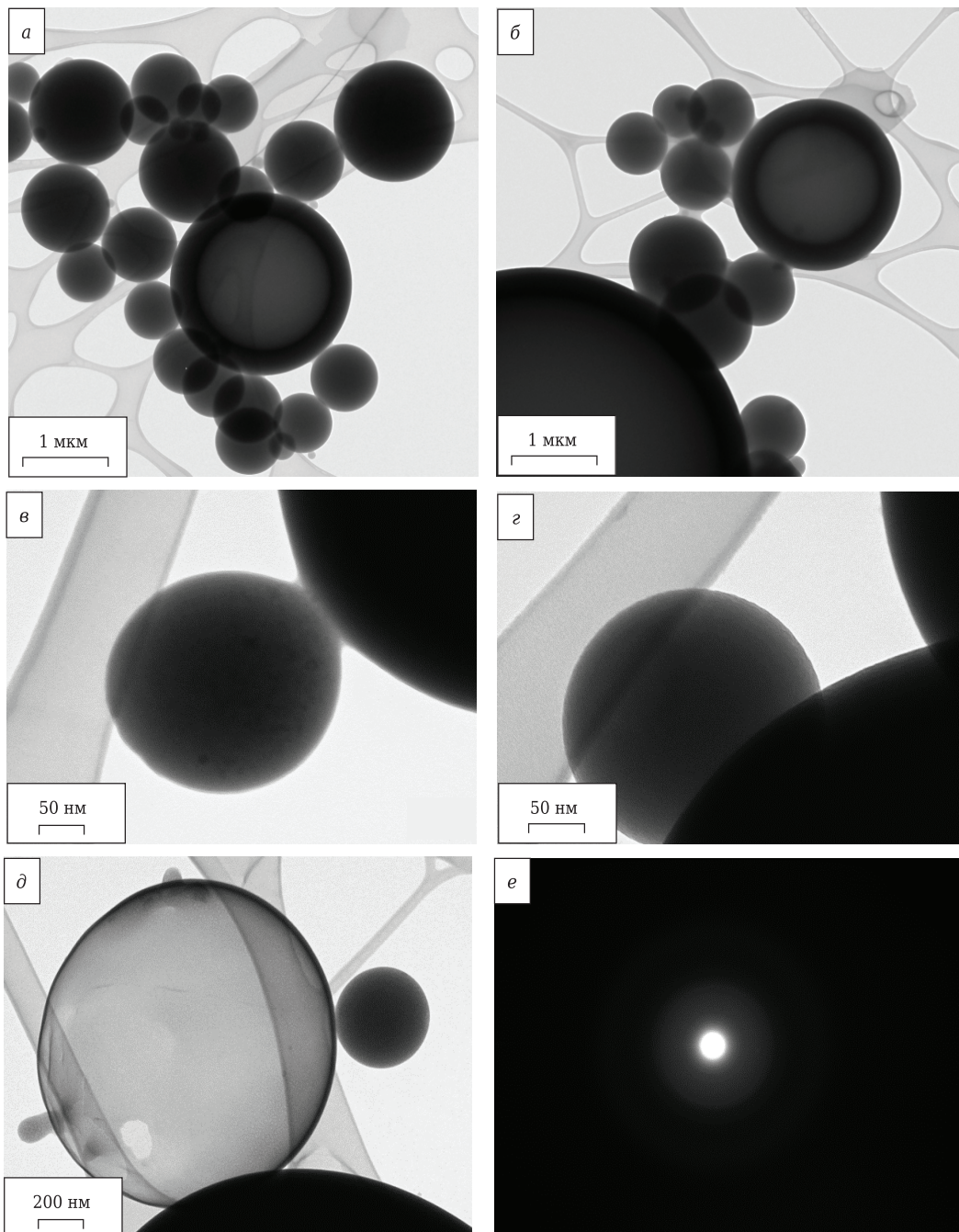


Рис. 7. ПЭМ-микрофотографии образцов полых микросфер Al_2O_3 при разном увеличении

введении в их состав нанодисперсного диоксида кремния [18].

Авторы настоящей статьи проанализировали влияние добавки разработанного порошка Al_2O_3 на предел прочности при сжатии $\sigma_{сж}$ стандартных муллитокорундовых бетонов, используемых для производства опорных блоков телег ЛПЦ, фурм продувки аргоном установки печь-ковш и других огнеупорных изделий. Результаты испытаний показали, что $\sigma_{сж}$ образцов бетонов, модифицированных добавкой 0,01, 0,05, 0,1, 0,2 и 0,5 мас. % наноструктурного Al_2O_3 , составил соответственно 51, 52, 55, 55 и 52 МПа,

в то время как $\sigma_{сж}$ контрольного образца бетона (без добавки) 45 МПа. Можно сделать вывод, что введение 0,1 мас. % нанодисперсного Al_2O_3 в состав муллитокорундового бетона приводит к повышению его $\sigma_{сж}$ по сравнению со стандартным муллитокорундовым бетоном на 22 %.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана возможность синтеза полых микросфер Al_2O_3 методом спрей-пиролиза. Установлено, что порошок состоит из полых микросфер с распределением по размерам в интервале

0,5–20,0 мкм и средним диаметром около 4 мкм. Установлена зависимость размерных характеристик микросфер от температуры их синтеза. Кроме того, показана перспектива применения микросфер Al_2O_3 в качестве добавки в огнеупорные бетоны, которая улучшает на 20 % механические и эксплуатационные характеристики огнеупорных изделий.

Библиографический список

1. **Long, B.** Thermodynamic evaluation and properties of refractory materials for steel ladle purging plugs in the system Al_2O_3 – MgO – CaO / *B. Long, B. Andreas, G. Xu* // *Ceram. Int.* — 2016. — Vol. 42. — P. 11930–11940. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.04.118>.
2. **Davis, M.** Ordered porous materials for emerging applications / *M. Davis* // *Nature.* — 2002. — Vol. 417, № 6891. — P. 813–821. <https://doi.org/10.1038/nature00785>.
3. **Tran, Q.** Hydrodeoxygenation of a bio-oil model compound derived from woody biomass using spray-pyrolysis-derived spherical γ - Al_2O_3 – SiO_2 catalysts / *Q. Tran* // *J. Ind. Eng. Chem.* — 2020. — Vol. 92. — P. 243–251. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2020.09.012>.
4. **Raimundo, R.** Effect of high energy milling on microstructure and mechanical properties of Al_2O_3 –10 wt. % Co composites consolidated by spark plasma sintering (SPS) / *R. Raimundo* // *Ceram. Int.* — 2021. — Vol. 47, № 1. — P. 677–685. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.08.176>.
5. **Shon, I.** Rapid consolidation of nanostructured Mo– Al_2O_3 composite from mechanically synthesized powders / *I. Shon* // *Ceram. Int.* — 2018. — Vol. 44. — P. 2587–2592. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.10.120>.
6. **Konopka, K.** Microstructure and the fracture toughness of the Al_2O_3 –Fe composites / *K. Konopka, A. Oziębło* // *Mater. Char.* — 2001. — Vol. 46. — P. 125–129. [https://doi.org/10.1016/S1044-5803\(01\)00113-9](https://doi.org/10.1016/S1044-5803(01)00113-9).
7. **Taha, M.** Improvement of wettability, sinterability, mechanical and electrical properties of Al_2O_3 –Ni nanocomposites prepared by mechanical alloying / *M. Taha, A. Nassar, M. Zawrah* // *Ceram. Int.* — 2017. — Vol. 43. — P. 3576–3582. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.11.194>.
8. **Aslibeiki, B.** Structural and magnetic properties of Co/ Al_2O_3 cermet synthesized by mechanical ball milling / *B. Aslibeiki, P. Kameli* // *Ceram. Int.* — 2020. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.05.086>.
9. **Zawrah, M.** Preparation by mechanical alloying, characterization and sintering of Cu – 20 wt. % Al_2O_3

- nanocomposites / *M. Zawrah, H. Zayed, R. Essawy* // *Mater. Des.* — 2013. — Vol. 46. — P. 485–490. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2007.08.059>.
10. **Karimzadeh, F.** Synthesis and characterization of Zn/ Al_2O_3 nanocomposite by mechanical alloying / *F. Karimzadeh, M. Enayati, M. Tavoosi* // *Mater. Sci. Eng.* — 2008. — Vol. 486. — P. 45–48. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2007.08.059>.
11. **Goudarzi, M.** Using pomegranate peel powders as a new capping agent for synthesis of CuO/ZnO/ Al_2O_3 nanostructures; enhancement of visible light photocatalytic activity / *M. Goudarzi, M. Salavati-Niasari* // *Int. J. Hydrogen Energy.* — 2018. — Vol. 43, № 31. — P. 14406–14416. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.06.034>.
12. **Shon, I.** Mechanochemical synthesis and consolidation of a nanostructured B– Al_2O_3 hard composite by high-frequency induction-heated sintering / *I. Shon* // *Ceram. Int.* — 2017. — Vol. 43, № 1. — P. 1612–1616. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.10.089>.
13. **Shon, I.** Mechanical synthesis and rapid consolidation of nanostructured FeAl– Al_2O_3 composites by high-frequency induction heated sintering / *I. Shon* // *Ceram. Int.* — 2012. — Vol. 38, № 7. — P. 6035–6039. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.03.073>.
14. **Samotaev, N.** Al_2O_3 nanostructured gas sensitive material for silicon based low power thermocatalytic sensor / *N. Samotaev* // *Materials Today : Proceedings.* — 2020. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.12.393>.
15. **Zhang, J.** Microstructure and properties of Al_2O_3 –13 % TiO_2 coatings sprayed using nanostructured powders / *J. Zhang* // *Rare Metals.* — 2007. — Vol. 26, № 4. — P. 391–397. [https://doi.org/10.1016/S1001-0521\(07\)60234-4](https://doi.org/10.1016/S1001-0521(07)60234-4).
16. **Romcevic, N.** Structural and optical properties of ZnO– Al_2O_3 nanopowders prepared by chemical methods / *N. Romcevic* // *Journal of Luminescence.* — 2020. — P. 117–273. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117273>.
17. **Kostyukov, A.** Photoluminescence of oxygen vacancies in nanostructured Al_2O_3 / *A. Kostyukov* // *Optical Materials.* — 2018. — Vol. 75. — P. 757–763. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2017.11.040>.
18. **Suvorov, D.** Nanomodification of refractories with finely-dispersed additives with the use of a vortex electromagnetic homogenizer / *D. Suvorov, B. Khaydarov, D. Lysov* // *IOP Conference Series: Mater. Sci. Eng.* — 2020. — Vol. 718. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/718/1/012018>. ■

Получено 14.09.21

© Д. С. Суворов, А. Г. Юдин,
Б. Б. Хайдаров, Д. В. Лысов,
Д. В. Кузнецов, 2021 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Ceramitec 2021
Technologies · Innovations · Materials

■ 16–19 ноября 2021 г.
■ г. Мюнхен, Германия

Hot spot for the ceramics industry

www.ceramitec.com