

Д. х. н. **А. В. Беляков**¹ (✉), к. т. н. **А. В. Федотов**², д. т. н. **В. И. Ванчурин**¹

¹ ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева», Москва, Россия

² ФГБНУ «Федеральный научный агроинженерный центр ВИМ», Москва, Россия

УДК 549.521.44-492.2.017:620.187

НАНОЧАСТИЦЫ БЁМИТА С РАЗНЫМИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ИЗДЕЛИЙ С ЗАДАНЫМИ ПАРАМЕТРАМИ

Приведены характеристики нанопорошков бёмита, изготовленных методами переосаждения тригидроксида алюминия, золь-гель методом путем гидролиза алкоксидов алюминия, гидротермальным синтезом из промышленных порошков алюминия. Способ получения нанопорошков бёмита оказывает решающее влияние на их структуру, дисперсность, химический и фазовый составы, технологические свойства. Показано, что при получении изделий с заданными показателями необходимо учитывать разное влияние нанопорошков бёмита на их функциональные свойства. Приведены примеры использования нанопорошков бёмита разных производителей в технологии керамики и катализаторов.

Ключевые слова: бёмит, псевдобёмит, нанопорошки, гидротермальный синтез (ГТС), золь-гель технология, метод переосаждения, катализаторы, эффект Хедвалла.

ВВЕДЕНИЕ

Гидроксиды и оксиды алюминия являются многотоннажными продуктами рынка химических веществ в мире благодаря широким областям применения. Среди гидроксидов алюминия бёмит AlOOH и в большей степени псевдобёмит (с присутствием в структуре AlOOH дополнительной молекулы воды на каждую формульную единицу, связанной в межслоевом пространстве кристаллической решетки прочными водородными связями), а также тригидроксид алюминия $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (с 34,6 мас. % H_2O) и аморфная фаза $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 1,8 \div 2,0$) являются ценными материалами для производства керамики и катализаторов. В отличие от других гидроксидов и оксидов бёмит и псевдобёмит обладают способностью к пептизации и образованию пластичных формовочных масс (пластичных паст), удобных для экструзии с получением заготовок, обладающих высокоразвитой поверхностью. Основными промышленными методами получения высокодисперсного бёмита для катализаторов являются переосаждение тригидроксида алюминия, полу-

ченного по методу Байера, и золь-гель метод путем гидролиза алкоксидов алюминия. Известны другие технологии получения бёмита: гидротермальные методы с использованием металлического алюминия и солей алюминия, осаждение из солей и другие, которые не вышли за рамки лабораторных технологий. Технология синтеза определяет структуру бёмита, его химический и фазовый составы, дисперсность. Это влияет на свойства изделий, получаемых с его использованием.

Цель настоящей работы — исследование физико-химических, механических, термомеханических и формовочных характеристик наночастиц бёмита разных производителей для получения керамики и катализаторов с заданными свойствами.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объектов исследования использовали бёмиты, полученные методом переосаждения в ЗАО «Промышленные катализаторы», г. Рязань, ОАО АЗКиОС, г. Ангарск, и ЗАО «Нижегородские сорбенты», Нижний Новгород. Фазовый состав продуктов не регламентирован, но они представлены бёмитом, псевдобёмитом, тригидроксидом алюминия и аморфной фазой. В продуктах присутствует большое количество свободной воды (до 65–70 %), поэтому в некоторых случаях материалы дополнительно высушивали. Это заметно повышает стоимость конечного продукта, что связано



А. В. Беляков
E-mail: av_bel@bk.ru

с увеличением затрат на транспортировку и удаление лишней воды. Большое количество воды нежелательно также при производстве, например, композиционных и керамических материалов, монокристаллов и др. В промышленности из бёмитов, изготовленных методом переосаждения, получают активный оксид алюминия для носителей катализаторов, сырья для производства осушителей, применяемых в разных процессах химических, нефтехимических и других производств [1, 2].

По золь-гель технологии исходный алюминий растворяют в изопропиловом спирте с получением изопропилата алюминия, который очищают перегонкой в несколько стадий. Очищенный изопропилат алюминия гидролизуют деионизированной водой с получением бёмита и изопропилового спирта [3]. Широкую номенклатуру оксигидроксидов алюминия, в том числе псевдобёмит, получаемых по золь-гель технологии, предлагает на российском рынке компания Sasol, Германия. В настоящей работе в качестве бёмита, полученного по золь-гель технологии гидролизом алкоксидов алюминия, использовали бёмит (образец) ООО «Прима» и для сравнения образец бёмита компании Sasol. Продукты компании Sasol отличаются высокой воспроизводимостью свойств, химическая и фазовая стабильность.

Помимо рассмотренных выше методов получения бёмита изучали также бёмит, синтезированный в гидротермальных условиях (ГТС) из промышленных порошков алюминия [4]. Суспензию в воде мелкодисперсного порошка алюминия ($Al/H_2O = 1/8$, размеры частиц до 20 мкм) распыляли в реактор, в котором при околокритических параметрах воды ($T = 330\div350\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 15\div17\text{ МПа}$) происходило образование бёмита. Метод позволяет практически за одну технологическую операцию синтезировать нанопорошок с одновременным получением водорода и тепла без образования побочных продуктов и сточных вод.

Размер кристаллов определяли на рентгеновском дифрактометре XRD-6000 по величине области когерентного рассеивания (ОКР) из данных по изменению формы профиля дифракционного отражения [5, 6]. Химический состав порошков бёмита определяли с помощью атомно-эмиссионного спектрометра iCAP 6300 Duo (предварительно навеску

порошка растворяли в борфтористоводородной кислоте), удельную поверхность — методом низкотемпературной адсорбции азота на анализаторе удельной поверхности Autosorb-1 [7], объем пор и их средний радиус — методом Дубинина–Астахова и методом BJH (Barrett – Joyner – Halenda) [8]. ИК-спектры образцов снимали на автоматическом спектрофотометре Thermo NICOLET 380 в диапазоне $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ с разрешением 1 см^{-1} ; пределы допускаемой абсолютной погрешности шкалы волновых чисел $\pm 0,5\text{ см}^{-1}$. Образцы готовили пресованием навески с KBr.

Образцы из нанопорошка бёмита формовали экструзией пластичной формовочной массы и одноосным статическим прессованием полусухих порошков. Для экструзии формовочную массу готовили смешением порошка с водой в мешалке Вернера (Z-образный смеситель). Заготовки формовали на лабораторном одношнековом экструдере. Диаметр отверстия фильеры 3 мм, длина сформованных заготовок (экструдатов) 10 мм. Полученные заготовки сушили и на тензометре модели H5 K-S (Hounsfield/Tinius Olsen, США) определяли их механическую прочность по образующей. Для этого высушенные заготовки нагружали с постоянной скоростью и измеряли разрушение каждой из них. Разрушающую нагрузку в килограммах фиксировали по показанию индикатора. Прочность рассчитывали как среднеарифметическое из результатов десяти измерений. Эта прочность характеризовала связывающую (клеящую) способность формовочной массы. Качество массы оценивали по 5-балльной шкале, принятой в технологии производства катализаторов [9]; цифра 5 характеризует хорошо формуемую массу и высокое качество получаемой заготовки. В массу для статического одноосного прессования вводили связку — карбоксиметилцеллюлозу (КМЦ). Влажность массы 11–13 %.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Некоторые характеристики исходных нанопорошков бёмита приведены в табл. 1. Их фазовый состав включает кроме псевдобёмита и бёмита примеси байерита $Al(OH)_3$, дойлита, гиббсита $Al(OH)_3$ и γ -глинозема.

Таблица 1. Характеристики исходных нанопорошков бёмита

Производитель бёмита, метод получения	Фазовый состав	Размер кристаллов, нм	$\Delta m_{\text{прк}}$, %	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$
ЗАО «Промышленные катализаторы», переосаждение	Псевдобёмит, примеси байерита, дойлита, гиббсита	20–80	21,6–22,5	270–280
ОАО АЗКиОС, переосаждение	Псевдобёмит, примеси байерита, гиббсита	10–20	23,0	240–260
ЗАО «Нижегородские сорбенты», переосаждение	Псевдобёмит, примеси γ -глинозема	–	17,6	200–220
ООО «Прима», золь-гель (образец)	Псевдобёмит	–	26,8	160–180
Sasol, золь-гель (образец)	Псевдобёмит	5–40	24,2	190–210
ФНАЦ ВИМ, ГТС	Бёмит	45–70	15,0	80–100

Из табл. 1 видно, что промышленные нанопорошки бёмита разных производителей, изготовленные методом переосаждения, в отличие от бёмита ГТС и бёмита, полученного по золь-гель технологии, не обладают фазовой однородностью и дополнительно могут содержать неконтролируемое количество примесей байерита, гиббсита, дойлита и других фаз. Кроме того, нанопорошки содержат не полностью закристаллизованный бёмит, а псевдобёмит, содержащий неконтролируемое количество воды (15 % сверх стехиометрического значения, исходя из формулы бёмита). Продукт золь-гель технологии представлен псевдобёмитом, о чем свидетельствуют расширенные пики на рентгенограмме и повышенные $\Delta m_{\text{прк}}$ (см. табл. 1, рис. 1). Фазовая стабильность, чистота и стехиометрическое содержание воды характерны для бёмита ГТС, который отличается высокой степенью кристалличности нанопорошка по сравнению с порошком, полученным по золь-гель технологии (см. рис. 1).

Результаты рентгенофазового анализа (РФА) подтверждаются данными инфракрасной спектроскопии (рис. 2). На рис. 2 показаны ИК-спектры бёмита разных производителей; видны схожие пики, которые указывают на колебания одних и тех же связей в структуре бёмита. Пики в области 3000–3700 см^{-1} отражают колебания свободных гидроксильных групп. Их концентрация в бёмите ГТС значительно превышает концентрацию аналогичных групп в других бёмитах. Пики в области 1900–2200 см^{-1} соответствуют колебаниям межслоевых водородосвязанных гидроксидов, в области 1630 и 1631 см^{-1}

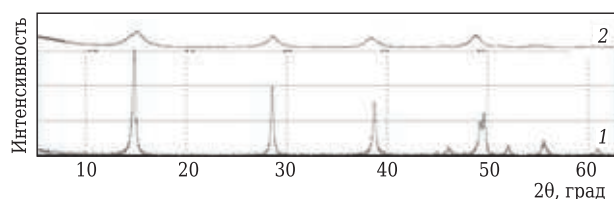


Рис. 1. Рентгенограмма образца бёмита, полученного ГТС (1) и по золь-гель технологии (2)

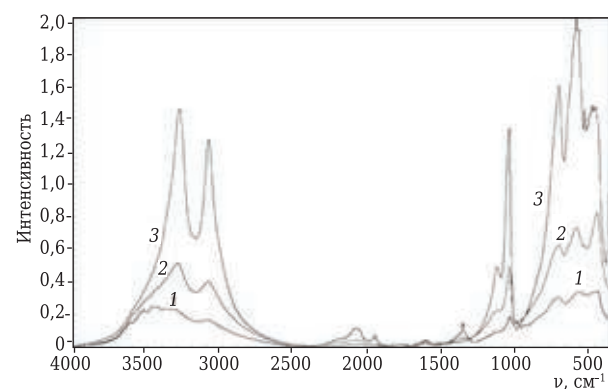


Рис. 2. ИК-спектры бёмитов (в масштабе общей шкалы): 1 — бёмит ОАО АЗКиОС; 2 — бёмит ЗАО «Промышленные катализаторы»; 3 — бёмит ГТС

— деформационным колебаниям молекул воды, в области 1070–1075 см^{-1} — деформационным колебаниям гидроксильных групп, в области 740–744 см^{-1} — колебаниям связи Al–O, в области 484–624 см^{-1} — колебаниям связи Al–O, в которой Al находится в октаэдрической координации. Максимальное поглощение, наблюдаемое у бёмита ГТС, как наиболее окристаллизованного продукта, обусловлено высоким содержанием соответствующих функциональных групп в структуре соединения. Как следствие, продукт является более окристаллизованным (менее обводненным). Для бёмита ЗАО «Промышленные катализаторы» характерно наличие еще двух пиков при 1022 и 970 см^{-1} , которые отвечают деформационным колебаниям OH-групп гидроксидов. Таким образом, ИК-спектры подтверждают, что бёмит содержит много разных OH-групп.

Максимальная фазовая однородность, отсутствие посторонних соединений характерны для бёмита ГТС. Менее закристаллизованы бёмиты, полученные методом переосаждения. Появление в их спектре дополнительных полос поглощения свидетельствует о присутствии других соединений гидроксидов алюминия, кроме бёмита. При этом поглощение тем больше, чем больше содержание соответствующих функциональных групп в структуре.

Химическая чистота порошков определяется технологией получения и чистотой исходного сырья (табл. 2). Наименьшее содержание примесей у нанопорошков, полученных методом ГТС и по золь-гель технологии. Бёмит ГТС содержит от 99,9 до 99,995 % основной фазы (при дополнительной очистке воды и использовании алюминия высокой чистоты). В результате тестирования корунда, полученного из бёмита ГТС в ОИВТ РАН, было установлено, что химическая чистота корунда составляет 99,997 %. Полученный образец корунда высокой чистоты прошел тестирование в ОАО «Монокристалл» (г. Ставрополь). Отличительная особенность исходного бёмита ГТС — высокая стабильность химического состава и структуры.

Все исходные порошки являются наноструктурными материалами (размер кристаллов менее 100 нм, см. табл. 1), и поэтому все они агрегативно неустойчивы. Агрегация первичных кристаллов происходит не только в процессе синтеза в водной среде, но и главным образом при высушивании суспензии, когда температура повышается, а образующиеся новые поверхности частично освобождаются от гидратных оболочек. Это способствует образованию агрегатов с прочными связями между наночастицами (рис. 3). Это закономерно, поскольку наночастицы обладают высокой поверхностной энергией и система стремится уменьшить ее за счет их агрегирования.

Как отмечено выше, нанопорошки бёмита седиментационно неустойчивы в водной среде. При этом высокая удельная поверхность частиц

Таблица 2. Содержание химических элементов в наночастицах бёмита разных производителей*

Элемент	Содержание элемента в наночастицах бёмита, полученного разными методами, мас. %			
	ГТС	по золь-гель технологии		пересаживанием
		компании Sasol	ООО «Прима»	
Натрий	$10 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$23,3 \cdot 10^{-4}$	0,02–0,08
Железо	$5 \cdot 10^{-4}$	$14,7 \cdot 10^{-4}$	$95,2 \cdot 10^{-4}$	0,03–0,07
Калий	$6 \cdot 10^{-4}$	Не обнаружен	$7,6 \cdot 10^{-4}$	–
Кремний	$15 \cdot 10^{-4}$	$25,2 \cdot 10^{-4}$	$26 \cdot 10^{-4}$	–

* По данным компании Sasol.

усиливает их агрегацию. Например, за 3 ч пребывания в воде в одинаковых условиях осаждался 94 % нанопорошка бёмита с высокой удельной поверхностью — $220 \text{ м}^2/\text{г}$ (порошок ЗАО «Нижегородские сорбенты») и только 53 % нанопорошка закристаллизованного бёмита с меньшей удельной поверхностью — $90 \text{ м}^2/\text{г}$ (нанопорошок ГТС).

При нагреве бёмита в результате дегидратации происходит перестройка структуры с уменьшением объема (~36 % при переходе наночастиц бёмита в корунд, 32 % при переходе в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). Возникающие механические напряжения, которым способствует интенсивный поток испаряющейся воды, приводят к разрушению частиц. Разрушение кристаллической структуры при фазовых переходах сопровождается ростом $S_{\text{уд}}$ нанопорошка (рис. 4). При дальнейшем нагреве $S_{\text{уд}}$ уменьшается, что связано с процессами спекания и рекристаллизации агрегатов в материале. Такая зависимость характерна для наночастиц бёмита ГТС и для псевдобёмитов, полученных методом пересаживания, что определяется химической природой гидроксида. Максимальная $S_{\text{уд}}$ нанопорошков достигается после термообработки в диапазоне 300–500 °С. В отличие от удельной поверхности размер нанокристаллов и агрегатов в этом диапазоне температур минимальный и начинает расти с повышением температуры, но с разной скоростью. Поэтому при некоторой температуре термообработки размеры кристаллов и агрегатов (при 1050 и 1300 °С) исходного бёмита и оксида алюминия начинают сближаться (табл. 3). Однако средний размер пор, их объем и особенно удельная поверхность уменьшаются в несколько раз. При этом $S_{\text{уд}}$ после термообработки при 1300 °С уменьшается более чем на порядок (от 111,5 до $6,9 \text{ м}^2/\text{г}$).

Такой сложный характер изменения текстурных свойств бёмита определяется протеканием многочисленных физико-химических процессов. Некоторые из них проходят одновременно, другие последовательно, накладываясь друг на друга. При нагреве определяющими являются дегидратация и сопровождающее ее изменение фазового состава. Разрушение структуры при дегидратации бёмита сопровождается образованием большого количества мелких пор, которые в первую очередь «залечиваются» при дальнейшем нагреве. В дальнейшем основными причинами изменения структуры частиц и агрегатов являются рекристаллизация и спекание материала.

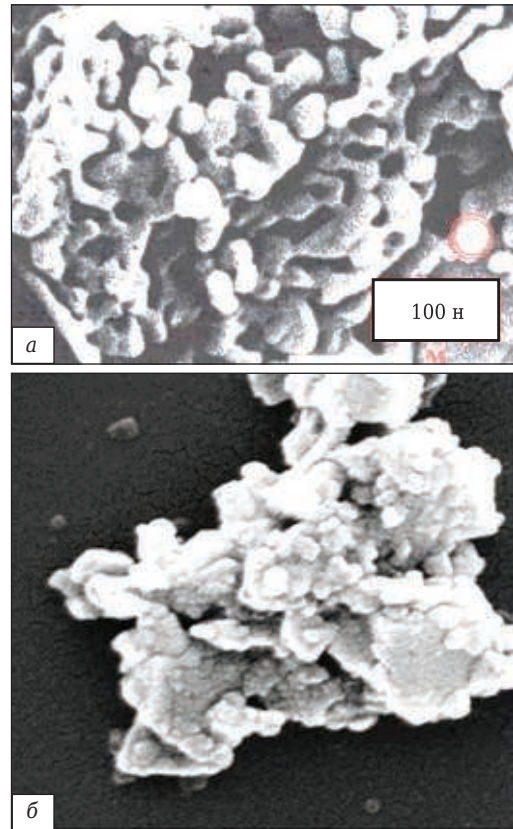


Рис. 3. Электронно-микроскопические снимки бёмита, полученного методами пересаживания (а) и ГТС (б). Скан 400×400 нм

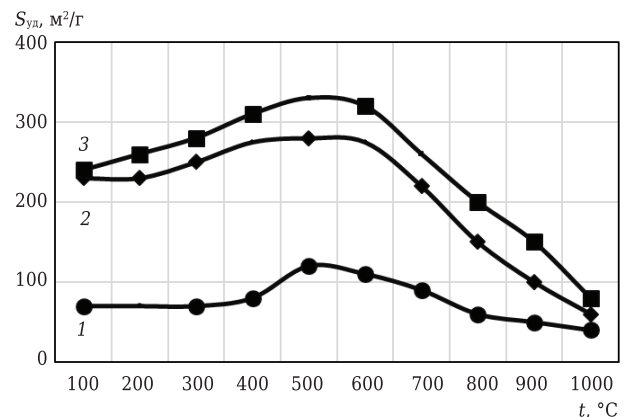


Рис. 4. Изменение удельной поверхности $S_{\text{уд}}$ нанопорошков в зависимости от температуры t : 1 — бёмит ГТС; 2 — бёмит ОАО АЗКИОС; 3 — бёмит ЗАО «Промышленные катализаторы»

Таблица 3. Некоторые характеристики нанопорошка бёмита ГТС

Образец	Фазовый состав	$S_{уд}$, м ² /г	Размер, нм		Размер пор, нм
			кристаллита	агрегата	
Исходный бёмит	γ -AlOOH	75,2	31,2	160	29
После термообработки:					
при 500 °С	γ -Al ₂ O ₃ , δ -Al ₂ O ₃ , γ -AlOOH	111,5	7,3	75	–
при 900 °С	δ -Al ₂ O ₃ , θ -Al ₂ O ₃	50,9	9,0	80	–
при 1050 °С	α -Al ₂ O ₃ , θ -Al ₂ O ₃ , γ -Al ₂ O ₃	31,8	29,8	90	–
при 1300 °С	α -Al ₂ O ₃	6,9	83,9	130	8

Область применения порошков и композиций с добавками бёмита обширна, и ее полное рассмотрение выходит за рамки настоящей статьи. В качестве примера можно привести наноструктурный бёмит ГТС, который хорошо зарекомендовал себя в разных композициях: в керамике и бетоне, пластмассах, защитных покрытиях, фильтрующих элементах, абразивных материалах, клеевых пастах, металлических сплавах и т. д. [10]. В настоящей работе будет уделено основное внимание функциональным свойствам бёмитов для их применения в производстве катализаторов и керамики.

Распространенным способом формования заготовок для катализаторного производства является экструзия. В табл. 4 представлены результаты формования разных порошков бёмита. Видно, что наилучшими формовочными свойствами (качество массы и прочность заготовки) обладали массы из бёмита ЗАО «Промышленные катализаторы» и компании Sasol. Эти бёмиты наиболее активны в различных физико-химических процессах (адсорбция, катализ и др.) благодаря высокой $S_{уд}$ и структуре псевдобёмита. Условия синтеза подбирают таким образом, чтобы получить нанопорошки с минимальным размером частиц. Псевдобёмитная структура и высокая $S_{уд}$ определяют повышенную пластичность экструзионных паст и активность в катализе. Масса на основе бёмита ГТС обладала низкими показателями фор-

муемости и прочности высушенных заготовок, что связано с невысокой $S_{уд}$ и более совершенной кристаллической структурой.

При гетерогенном катализе определяющим для каталитической активности является размер реакционной поверхности. Это видно из степени превращения CO в CO₂ в катализаторе (нейтрализаторе), под которой понимают отношение количества CO, превращенного в CO₂, к исходному количеству CO в отработавших газах двигателей внутреннего сгорания (табл. 5). Авторы использовали суспензию бёмитного порошка, наносимого в виде покрытия на поверхность пор керамических блоков, для создания развитой поверхности. В качестве каталитического покрытия использовали оксиды металлов, наносимые на поверхность бёмитного покрытия. Оказалось, что температура нейтрализатора при одинаковой степени превращения CO в CO₂ намного ниже при использовании каталитических покрытий из бёмита с меньшей удельной поверхностью.

Несмотря на меньшие прочность и удельную поверхность, заготовки из бёмита ГТС по некоторым эксплуатационным свойствам оказались предпочтительнее заготовок из псевдобёмитных масс для катализаторного применения, например по термостойкости и постоянству свойств при повышенных температурах (поскольку изначально имеют термодинамически более ста-

Таблица 4. Связывающая (клеящая) способность формовочной массы из порошков на основе бёмита по 5-балльной шкале и прочность заготовок (экструдатов) после сушки

Бёмит	Влажность массы, %	$S_{уд}$, м ² /г	Качество массы	Прочность*, кг
ГТС	16,0	80–100	2	2,46
ЗАО «Промышленные катализаторы»	20,4	270–280	5	3,05
ЗАО «Нижегородские сорбенты»	19,0	210	4	2,70
ООО «Прима»	18,0	160–180	4	2,40
Sasol	19,2	230–250	5	3,00

* Определяют по нагрузке в килограммах.

Таблица 5. Сравнительная температура нейтрализаторов при одинаковой степени превращения оксида углерода*

$S_{уд}$ бёмита, м ² /г	Температура нейтрализатора, °С, при степени превращения CO, %					
	10	20	40	60	80	90
78,4 (ГТС)	160	170	185	200	215	225
170,2 (метод переосаждения)	70	90	110	120	140	160

* Табл. 5 построена из данных графика работы [11].

бильную кристаллическую структуру и высокую чистоту). В качестве примера можно привести результаты испытаний медьсодержащих катализаторов для дегидрирования циклогексанона в циклогексанон при производстве капролактама. Образцы катализаторов были изготовлены с использованием добавок разных бёмитов (содержание 17 мас. %). Один из бёмитов получен методом переосаждения в ЗАО «Промышленные катализаторы» (катализатор МАК-Р), другой синтезирован методом ГТС (катализатор МАК-М). Оба катализатора прошли испытания при рабочей температуре 250 °С в идентичных условиях на сертифицированной установке в ЦЗЛ ОАО «Гродно Азот». После завершения основных испытаний катализаторы исследовали на термостабильность, для чего их перегревали в течение 5 ч в токе паров циклогексанола при 350 °С, а затем повторно испытывали. Результаты испытаний приведены в табл. 6.

По итогам испытаний можно утверждать, что несмотря на то, что катализатор МАК-Р проявляет более высокую активность, он значительно менее селективен. Последнее для сложной реакции является основным критерием качества катализатора. При этом катализатор МАК-М по термостабильности превосходит катализатор МАК-Р, у него также в меньшей степени уменьшается $S_{уд}$. Таким образом, бёмитная составляющая в катализаторе не является инертным компонентом. По данным РФА и химических анализов, бёмит ЗАО «Промышленные катализаторы» содержит примеси исходного тригидроксида разных форм (гибсит, байерит, дойлит) и повышенное количество оксидов железа и натрия. Увеличенное содержание примесей в бёмите катализатора МАК-Р, видимо, ухудшает функциональные свойства катализатора как вещества, избирательно ускоряющего целевую реакцию. Бёмит ГТС отличается более высокой фазовой и химической чистотой, практически полностью окристаллизован и содержит до 100 % бёмита. Таким образом, в некоторых случаях эксплуатации удельная поверхность может не являться определяющим фактором. Априори не удается предсказать поведение катализатора в конкретном процессе, необходимо проведение дальнейших экспериментов.

При сушке экструдатов происходит значительная линейная усадка (10,0 % у бёмита ГТС и до 16,0 % у бёмита ЗАО «Промышленные катализаторы», которая зависит от формовочной влажности порошков). Повышенная формовочная влажность массы приводит к росту усадки. Получение плотной керамики из чистых бёмитных порошков представляет значительные трудности, обусловленные большими объемными изменениями в результате удаления воды и уменьшения объема при полиморфных переходах оксидов алюминия при обжиге. Усадка в обжиге и рост прочности наблюдаются при температурах 1300 °С и выше (табл. 7) [12].

Таблица 6. Результаты испытаний образцов катализаторов с разными видами бёмита в реакции дегидрирования циклогексанола при 250 °С и объемной скорости подачи циклогексанола 1 ч⁻¹

Катализатор	$S_{уд}$, м ² /г	Активность, %	Селективность, %
МАК-Р:			
до испытания	282	63,5	93,2
после перегрева*	220	42,1	91,2
МАК-М:			
до испытания	173	60,8	99,1
после перегрева	148	48,2	99,2

* Для определения термостабильности катализаторы специально перегревали в токе паров циклогексанола при 350 °С 5 ч.

Прессование порошка бёмита ГТС, в том числе взрывное прессование при давлении 4 ГПа, не позволило получить плотность прессовки выше 75 %. Последующий обжиг в вакууме в течение 1,5 ч при 1800 °С мало изменил относительную плотность (76,2 %). Причины те же — большие объемные изменения (усадка) в материале при обжиге, возникающие при этом локальные уплотнения и находящиеся между ними более пористые области, которые замедляют дальнейшую усадку [13].

Получение плотной керамики из бёмитных порошков возможно только после их дегидратации и последующей термообработки для перевода в корунд, что уменьшает объемные изменения в обжиге, или при использовании специальных приемов, исключающих агрегативную структуру порошка. Однако полиморфный переход из γ -Al₂O₃ в корунд приводит к эффекту Хедвалла, при котором резкое увеличение диффузионного массопереноса обуславливает быстрый рост кристаллов за пределы наноразмера. В керамическом производстве обычно проводят дополнительный обжиг порошка глинозема перед формованием изделий. Другие перспективные направления использования наноструктурных порошков бёмита в керамике заключаются в создании композиций с функциональными свойствами разного назначения [14]. В корундовой керамике добавка нанокластеров бёмита эффективно тормозит распространение трещин и увеличивает трещиностойкость на 25–40 %.

Таблица 7. Характеристика образцов, полученных из бёмита ГТС (экструзионное формование)

Показатель	Значение показателя образца после термообработки		
	при 500 °С	при 900 °С	при 1300 °С
Пористость, %	58,2	57,9	48,5
Усадка, %	0,0	0,0	8,9
Прочность на раздавливание по образующей, МПа	10	13	51
Размер кристаллов, нм	5,3	10,2	80,6

При этом трещины, скорее всего, тормозятся на нанопорах. Применение нанопорошков бёмита открывает еще одно из направлений повышения активности при спекании и твердофазном синтезе новых фаз: дегидратация бёмита и полиморфные превращения безводных форм оксида алюминия приводят к появлению структур, далеких от состояния термодинамического равновесия. В результате эффекта Хедвалла повышается химическая и диффузионная активность. Для наноструктурных порошков бёмита активность обусловлена еще и малым размером частиц, что увеличивает реакционную поверхность, ускоряет диффузию, сокращает путь реагирующих веществ через слой новообразований.

Эффект Хедвалла наблюдали при синтезе огнеупорной связки из алюмомагнезиальной шпинели при разработке технологии огнеупоров на основе SiC. Синтез шпинели происходил из бёмита и гидроксида магния, которые разлагались в близком температурном диапазоне. В результате этого температура синтеза шпинели была на 300 °C ниже, чем при применении технического глинозема. Использование наноструктурного бёмита позволило не только снизить температуру обжига и спекания, повысить плотность, но и резко (в 3–4 раза) увеличить прочность огнеупора.

Эффект Хедвалла был реализован также при разработке технологии антипригарного покрытия [15]. Основным сырьевым компонентом покрытия являлся дистен-силлиманитовый порошокобразный концентрат с добавками бёмита. При нагревании концентрат разлагался на муллит и оксид кремния при температурах, превышающих температуру дегидратации бёмита. Однако образующийся при разложении бёмита оксид алюминия проходил через ряд полиморфных превращений, при которых кристаллическая решетка оксида алюминия становится временно нестабильной, что повышает скорость реакции образования муллита. Активное спекание «первичного», образующегося при разложении кианита, и синтезированного муллита приводит к созданию мелкокристаллической структуры, повышению прочности и износостойкости материала.

Учитывая высокую усадку при дегидратации бёмита, эффективно его применение для получения высокопористой керамики. Такую керамику используют, например, в тепло- и звукоизоляции, для фильтрации жидкостей и газов, в качестве носителей катализаторов, для изготовления композиционных материалов пропиткой пор полимерами или металлами. Бёмит можно добавлять в формовочную массу, изготовленную из зернистого наполнителя и высокодисперсной связки. Связка может состоять из смеси высокодисперсного корунда и наноразмерных частиц бёмита. Можно формовать заготовки из высокодисперсных порошков и термообрабатывать их при температурах, когда упрочнение будет

достаточным для их применения, а открытые поры еще сохраняются. Введение бёмита снизит температуру обжига для достижения достаточной прочности и позволит получить мелкокристаллическую структуру. Высокая открытая пористость, если получать ее при использовании бёмита, позволит сохранить размер кристаллов, близкий к наноразмерным, и это может повысить прочность керамики [16–18].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучены физико-химические и технологические свойства нанопорошков бёмита, полученных методом переосаждения тригидроксида алюминия, по золь-гель технологии при гидролизе алкоксидов алюминия и гидротермальным синтезом (ГТС) из промышленных порошков алюминия. Способ получения оказывает решающее влияние на структуру, дисперсность, химический и фазовый составы, а также технологические свойства нанопорошков бёмита. Высокую фазовую и химическую чистоту показывают порошки, полученные ГТС и по золь-гель технологии. Высокой удельной поверхностью обладают порошки, полученные методом переосаждения и по золь-гель технологии. Хорошие формовочные свойства пластичных масс для керамики и катализаторов, а также прочность изделий из них обеспечивают бёмиты, полученные методом переосаждения и по золь-гель технологии.

Плотную керамику из порошков бёмита без применения внешнего давления при обжиге получить не представляется возможным вследствие больших объемных изменений при спекании. Добавки бёмита в формовочные массы благодаря уменьшению объема при удалении воды и фазовых переходах позволяют получать высокопористую керамику. При использовании бёмитовых масс можно получить высокопористую керамику с размерами кристаллов, близкими к наноразмерным.

Перспективно использование нанопорошков бёмита для создания инновационных композиционных материалов с новыми свойствами. Наночастицы бёмита модифицируют свойства материала или активируют синтез и спекание новых фаз благодаря наноструктуре и проявлению эффекта Хедвалла. Заполняя открытые поры высокопористой керамики полимером или металлом, можно получить композиты с этими матрицами. Пористая керамика применяется в разных областях техники.

В технологии катализаторов для улучшения формовочных свойств, обеспечения высокой удельной поверхности и прочности материала эффективны нанопорошки, полученные методом переосаждения и по золь-гель технологии. Для достижения высокой фазовой и химической чистоты катализаторных изделий целесообразно использовать порошки ГТС и полученные по

золь-гель технологии. Отмечено, что более закристаллизованные и содержащие меньше примесей порошки, полученные из бёмита, имеют меньшие удельную поверхность и каталитическую активность, но позволяют повысить селективность, температуру и срок службы катализатора. Выполнение специфических требований

конкретного каталитического процесса требует проведения исследований на порошках бёмита разных производителей.

Необходимы дальнейшие исследования по оптимальному применению бёмитных порошков в перспективных областях техники, в том числе для каталитических процессов.

Библиографический список

1. **Иванова, А. С.** Оксид алюминия и системы на его основе, применение / А. С. Иванова // Кинетика и катализ. — 2012. — Т. 53, № 4. — С. 446–460.
2. **ГОСТ 8136–85.** Оксид алюминия активный. Технические условия. — М.: ИПК Издательство стандартов, 1986. — 8 с.
3. **Шефер, К. И.** Структурные особенности высокодисперсного псевдобёмита, полученного золь-гель методом / К. И. Шефер, Д. А. Яценко, С. В. Цыбуля [и др.] // Журнал структурной химии. — 2010. — Т. 51, № 2. — С. 337–341.
4. **Пат. 2223221 Российская Федерация.** Способ получения гидроксидов или оксидов алюминия и водорода / Берш А. В., Жуков Н. Н., Иванов Ю. Л., Иконников В. К., Мазалов Ю. А., Рыжкин В. Ю., Трубочев О. А.; опубл. 10.02.2004, Бюл. № 4.
5. **Lee, M.** X-ray diffraction for materials research. From fundamentals to applications / M. Lee. — Oakville: Apple Academic Press, Inc., 2016. — 282 p.
6. **Лупо, В. А.** Рентгеновская дифрактометрия / В. А. Лупо, В. В. Война. — Гродно, 2003. — С. 31–35.
7. **ГОСТ 23401–90.** Порошки металлические. Катализаторы и носители. Определение удельной поверхности. — М.: Изд-во стандартов, 1991. — 12 с.
8. **Barrett, E. P.** The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms / E. P. Barrett [et al.] // J. Am. Chem. Soc. — 1951. — Vol. 73. — P. 373–380.
9. **ASTM D6175-03(2019).** Standard Test Method for Radial Crush Strength of Extruded Catalyst and Catalyst Carrier Particles. Active Standard ASTM D6175 | Developed by Subcommittee: D32.02. Book of Standards Volume: 05.06. — 11 p.
10. **Витязь, П. А.** Функциональные материалы на основе наноструктурированных порошков гидроксида алюминия / П. А. Витязь, А. Ф. Ильюшенко, Л. В. Судник [и др.]. — Минск: Беларус. Навука, 2010. — 183 с.
11. **Пат. 2515727 Российская Федерация.** Способ получения наноструктурных каталитических покрытий на керамических носителях для нейтрализации отработавших газов двигателей внутреннего сгорания / Черноиванов В. И., Мазалов Ю. А., Меренов А. В., Берш А. В., Дунаев А. В., Пронская Т. В.; опубл. 20.05.2014, Бюл. № 14.
12. **Bersh, A. V.** Corundum composite ceramic prepared using boehmite nanoparticles / A. V. Bersh, A. V. Belyakov, D. Y. Mazalov [et al.] // Refract. Ind. Ceram. — 2017. — Vol. 57, № 5. — P. 545–550.
13. **Берш, А. В.** Формование и спекание нанопорошков бёмита и оксида алюминия / А. В. Берш, А. В. Беляков, Д. Ю. Мазалов [и др.] // Новые огнеупоры. — 2016. — № 12. — С. 46–51.
14. **Belyakov, A. V.** Synergetic and quasichemical approaches in ceramic technology (a review) / A. V.

Belyakov // Glass and Ceramics. — 2003. — Vol. 60, № 9/10. — P. 274–279.

Беляков, А. В. Синергетический и квазихимический подходы в технологии керамики (обзор) / А. В. Беляков // Стекло и керамика. — 2003. — № 9. — С. 21–27.

14. **Федотов, А. В.** Нанопорошки оксигидроксида алюминия и области их применения / А. В. Федотов, В. И. Ванчурина, А. В. Беляков // Материалы IV Всероссийской заочной научно-практической молодежной конференции с международным участием «Современные технологии композиционных материалов», Уфа, 15 апреля 2019 г. — С. 236–242.

15. **Bersh, A. V.** Influence of nanocrystalline boehmite additive on the properties of non-stick coating / A. V. Bersh, Yu. A. Mazalov, L. V. Sudnik, A. V. Fedotov // Technology of metals. — 2010. — № 12. — P. 22–26.

Берш, А. В. Влияние добавки нанокристаллического бёмита на свойства антипригарного покрытия / А. В. Берш, Ю. А. Мазалов, Л. В. Судник, А. В. Федотов // Технология металлов. — 2010. — № 12. — С. 22–26.

16. **Belyakov, A. V.** High-density micro- and nano-grain size ceramics. Transition from open into closed pores. Part 1. Powder preparation, molding mixture, molding / A. V. Belyakov // Refract. Ind. Ceram. — 2020. — Vol. 60, № 6. — P. 574–581.

Беляков, А. В. Высокоплотная микро- и нанозернистая керамика. Переход открытых пор в закрытые. Часть 1. Подготовка порошка, формовочной массы, формование / А. В. Беляков // Новые огнеупоры. — 2019. — № 11. — С. 49–58.

17. **Belyakov, A. V.** High-density micro- and nano-grain size ceramics. Transition from open into closed pores. Part 2. Binder removal from a workpiece / A. V. Belyakov // Refract. Ind. Ceram. — 2020. — Vol. 60, № 6. — P. 582–589.

Беляков, А. В. Высокоплотная микро- и нанозернистая керамика. Переход открытых пор в закрытые. Часть 2. Удаление связки из заготовки / А. В. Беляков // Новые огнеупоры. — 2019. — № 12. — С. 19–27.

18. **Belyakov, A. V.** High-density micro- and nano-grain size ceramics. Transition from open into closed pores. Part 3. Workpiece sintering without external pressure / A. V. Belyakov // Refract. Ind. Ceram. — 2020. — Vol. 61, № 1. — P. 40–49.

Беляков, А. В. Высокоплотная микро- и нанозернистая керамика. Переход открытых пор в закрытые. Часть 3. Спекание заготовок без внешнего давления / А. В. Беляков // Новые огнеупоры. — 2020. — № 1. — С. 39–50. ■

Получено 20.01.21

© А. В. Беляков, А. В. Федотов,
В. И. Ванчурина, 2021 г.