

К. х. н. **Ф. З. Бадаев**¹, к. т. н. **В. П. Тарасовский**^{1, 2} (✉),
Р. А. Новосёлов¹, к. х. н. **А. Х. Хайри**¹, **А. В. Резниченко**¹

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

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

УДК 666.76.017:620.22

ПОЛУЧЕНИЕ ПРЕКУРСОРОВ АЛЮМООКСИДНОЙ КЕРАМИКИ ХИМИЧЕСКИМ ДИСПЕРГИРОВАНИЕМ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА Д16

Химическим методом при взаимодействии алюминиевого сплава Д16 и водного раствора гидроксида натрия получен высокодисперсный порошок гидроксида алюминия. Методом рентгенофазового анализа установлено, что полученный порошок состоит из трех модификаций гидроксида алюминия: гиббсита, бёмита и байерита. Методом лазерной дифракции установлено, что в суспензии гидроксида алюминия наблюдается широкое бимодальное распределение частиц по размерам (0,4–190 мкм). Полученный порошок является прекурсором для получения алюмооксидной керамики.

Ключевые слова: алюмооксидная керамика, алюминиевые сплавы, гидроксид алюминия, оксид алюминия, раствор гидроксида натрия.

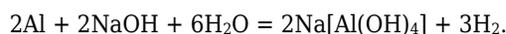
ВВЕДЕНИЕ

Проблема синтеза высокодисперсных и реакционно-способных прекурсоров технической керамики весьма актуальна в связи с широким применением оксидной керамики в электрической и радиоэлектронной промышленности для изготовления диэлектрических, полупроводниковых, пьезоэлектрических, магнитных, металлокерамических и других изделий [1].

Твердофазный синтез порошков обычно не приводит к полному протеканию реакций взаимодействия. В спеченных изделиях остаются заметные следы исходных фаз. В этой связи актуальными являются химические методы получения ультрадисперсных порошков простых и сложных оксидов, называемых прекурсорами, последующее спекание которых гарантирует получение высокоплотной керамики с однородной структурой, обеспечивающей хорошую воспроизводимость эксплуатационных свойств [2]. Кроме того, химические методы получения высокодисперсных порошков обладают по сравнению с другими методами низкой энергоемкостью и возможностью регулирования процесса формирования частиц [3].

Методы получения высокодисперсных порошков различных соединений путем проведения химических реакций с образованием

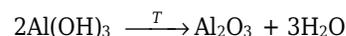
частиц нерастворимых в среде соединений относятся к методам химического диспергирования [4]. В настоящее время активно изучается реакция алюминия с раствором щелочи. Взаимодействие алюминия с раствором NaOH — сложный гетерогенный процесс, который описывается уравнением реакции



В результате этой реакции можно получать гидроксид алюминия, а из него — высокодисперсные порошки оксида алюминия. Получение гидроксида алюминия основано на смещении равновесия обратимой реакции вправо:



После термообработки $\text{Al}(\text{OH})_3$ в результате протекания реакции



получают различные модификации оксида алюминия. Изучение реакции алюминиевых сплавов с растворами щелочей с целью получения высокодисперсных порошков имеет важное прикладное значение.

Цель настоящей работы — получение высокодисперсных порошков путем химического взаимодействия алюминиевого сплава Д16 с водным раствором гидроксида натрия и исследование их свойств.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Химическому диспергированию подвергали промышленно получаемый алюминиевый

✉
 В. П. Тарасовский
 E-mail: tarasvp@mail.ru

сплав Д16. Химический состав сплава Д16 (ГОСТ 4784), мас. %: Fe ≤ 0,5, Si ≤ 0,5, Mn 0,3–0,9, Cr ≤ 0,1, Ti ≤ 0,15, Al 90,9–94,7, Cu 3,8–4,9, Mg 1,2–1,8, Zn ≤ 0,25, примеси 0,15 (каждая 0,05). В сплаве Д16 из легирующих компонентов в наибольшем количестве содержатся медь и магний.

Болванка сплава была превращена в стружку с помощью токарного станка. Затем стружку вводили в реакцию с водным раствором гидроксида натрия NaOH, концентрация которого составляла 4 моль/л. Реакция протекала с выделением тепла. Температуру в реакторе поддерживали на уровне (90 ± 2) °С. Для проведения реакции использовали растворы NaOH, которые готовили из соответствующего реактива квалификации ч. д. а. путем растворения навески кристаллического вещества в дистиллированной воде. Водородный показатель промывных вод определяли на рН-метре «Эксперт-рН (3 × 1)».

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показана технологическая схема получения легированного порошка гидроксида алюминия из алюминиевого сплава Д16 путем химического диспергирования в лабораторных условиях.

После охлаждения реактора реакцию смесь сливали в буферную емкость для отстаивания осадка. В смесь добавляли воду для смещения равновесия в сторону образования осадка. Суспензию многократно промывали водопроводной водой методом декантации до водородного показателя промывных вод pH ≈ 9. После промывки осадок отделяли от жидкости с помощью фильтрования под вакуумом на воронке Бюхнера и помещали в сушильный шкаф для сушки на воздухе при температуре около 120 °С в течение 4 ч.

Изучение частиц методом лазерной дифракции. Изучение размеров частиц в полученных суспензиях проводили на анализаторе размеров частиц «MicrotracBluewave». Измерения частиц исследуемых порошков проводили при диспергировании в дистиллированной воде при температуре окружающей среды (22 ± 3) °С. При этом измерения при диспергировании в жидкости были проведены после ультразвуковой обработки в течение 3 мин при мощности 40 Вт. Метод лазерной дифракции позволяет определить распределение частиц (агрегатов) по размерам.

Распределение частиц по размерам (интегральное и дифференциальное) полученного порошка показано на рис. 2. Следует отметить,

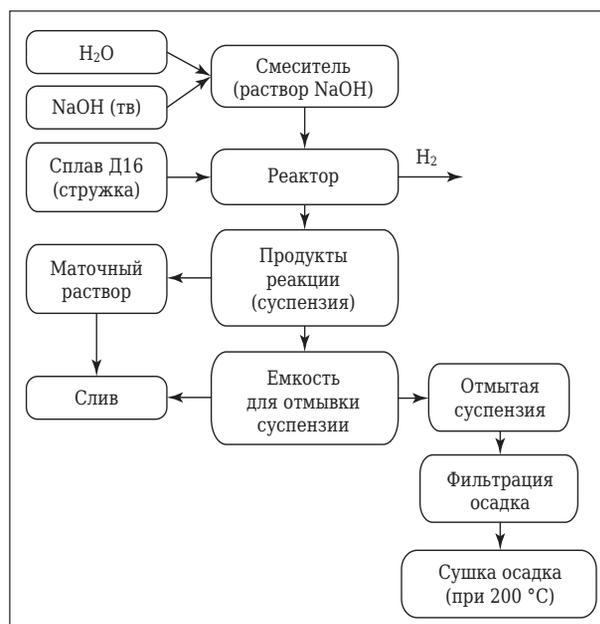


Рис. 1. Схема получения высокодисперсного порошка из сплава Д16

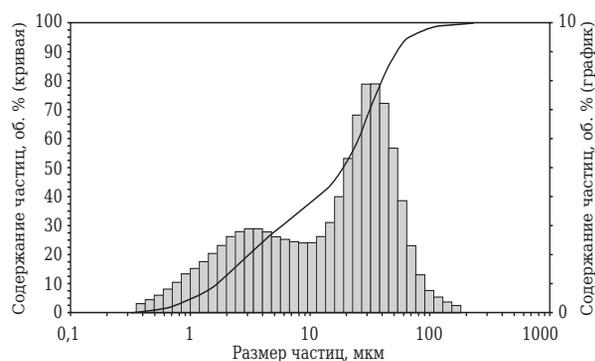


Рис. 2. Объемное распределение частиц по размерам в суспензии, полученной из сплава Д16

что синтезированный порошок имеет широкое распределение частиц по размерам — от 0,4 до 190 мкм. При этом на дифференциальной кривой распределения частиц по размерам наблюдаются два максимума, относящиеся к частицам порошка с размерами 3 и 30 мкм, что позволяет однозначно отнести полученный порошок к порошкам с бимодальным распределением частиц по размерам.

Изучение частиц методом просвечивающей электронной микроскопии. Следует учитывать, что метод лазерной дифракции дает распределение по размерам агрегатов, которые состоят из более мелких первичных частиц. Методом просвечивающей электронной микроскопии на приборе «Тесна1™ G² F30» получены изображения частиц в изучаемых суспензиях. Установлено, что в суспензии присутствуют агрегаты, состоящие из пер-

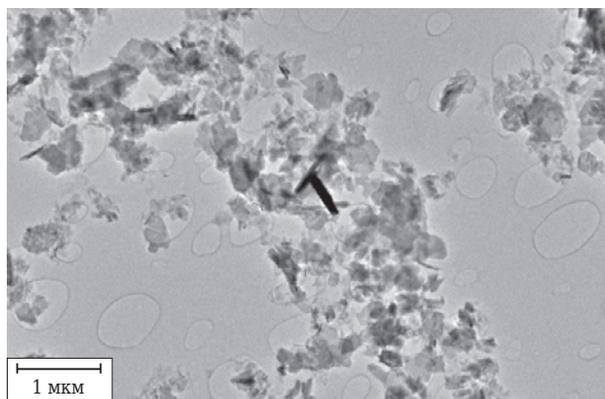


Рис. 3. Микрофотография суспензии продукта взаимодействия сплава Д16 с водным раствором NaOH

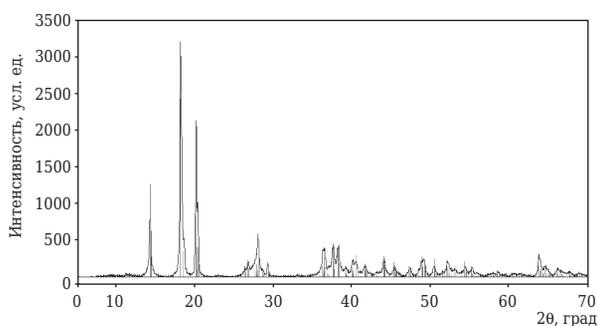


Рис. 4. Дифрактограмма порошка, полученного из сплава Д16, с наложенными штрих-диаграммами фаз из базы данных PDF-2

вичных частиц, имеющих фрактальную структуру. В качестве примера на рис. 3 показана микрофотография кластера. Видно, что он состоит из первичных частиц размерами 0,2–1,0 мкм.

Рентгенографический анализ. Порошок после сушки исследовали с помощью дифрактометра ARL X'TRA, Швейцария — полноразмерного порошкового дифрактометра θ - θ -геометрии с радиусом гониометра 260 мм и источником в виде узкофокусной трубки с медным анодом ($\lambda_{\text{Cu}} = 1,5418 \text{ \AA}$) мощностью 2200 Вт. Рентгенограммы были получены при напряжении 40 кВ и силе тока 40 мА. Сканирование дифракционной картины проводилось в диапазоне $2\theta = (5 \div 110)$ град с шагом $\Delta\theta = 0,02$ град и длительностью экспозиции 3 с.

Качественный фазовый анализ выполняли с помощью пакета компьютерных программ «Crystallographica search-match CSM-3» и базы Международного центра дифракционных данных (ICDD) PDF-2. Полуколичественный фазовый анализ осуществляли в программе «Crystallographica search-match CSM-3» на основании соотношений корундовых чисел. Диф-

рактограмма порошка, полученного из сплава Д16 показана на рис. 4.

Установлено, что в полученном порошке присутствуют четыре фазы: $\text{Al}(\text{OH})_3$ — гиббсит (64,8 %), $\text{Al}(\text{OH})_3$ — байерит (8,8 %), $\text{AlO}(\text{OH})$ — бёмит (20,0 %), CaCO_3 — кальцит (6,4 %). В наибольшем количестве образовался гидроксид алюминия в виде гиббсита. Присутствие кальцита связано, по-видимому, с тем, что суспензию отмывали водопроводной водой, в которой присутствует гидрокарбонат кальция. При термообработке порошка гидрокарбонат кальция превращается в CaCO_3 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально химическим методом получены высокодисперсные порошки гидроксида алюминия из алюминиевого сплава Д16 при взаимодействии с водным раствором гидроксида натрия.

Методом лазерной дифракции установлено, что в суспензии частиц гидроксида алюминия в воде наблюдается бимодальное объемное распределение частиц по размерам. Методом просвечивающей электронной микроскопии выявлено, что частицы в суспензиях являются агрегатами, состоящими из более мелких первичных частиц. Методом рентгенофазового анализа установлено, что полученный порошок состоит в основном из трех модификаций гидроксида алюминия: гиббсита, бёмита, байерита.

Таким образом, полученный порошок пригоден для изготовления алюмооксидной керамики. Результаты проведенного исследования могут быть использованы при разработке технологии получения порошковых материалов на основе оксида алюминия из отходов машиностроительных производств.

* * *

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации по ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы» в рамках выполнения ПНИР «Разработка технологии крупногабаритных керамических изделий сложной конфигурации для различных областей промышленности на основе высококонцентрированных наномодифицированных суспензий» [соглашение № 14.577.21.0009; уникальный идентификатор прикладных научных исследований (проекта) RFMEF157714X0009] на оборудовании Центра коллективного пользования МГИУ «Наукоемкие технологии в машиностроении».

Библиографический список

1. **Шабанова, Н. А.** Химия и технология нанодисперсных оксидов : учебное пособие / Н. А. Шабанова, В. В. Попов, П. Д. Саркисов. — М. : Академия, 2007. — 309 с.
2. **Романова, Р. Г.** Разработка составов керамических материалов с использованием наноразмерных прекурсоров / Р. Г. Романова, А. Ф. Дресвянников, А. Р. Абдуллина // Вестник Казанского технологического университета. — 2012. — Т. 15, №16. — С.276–280.
3. **Тарасов, Б. П.** Химические методы диспергирования металлических фаз / Б. П. Тарасов, Э. Э. Фокина, В. Н. Фокин // Известия Академии наук. Серия химическая. — 2011. — № 7. — С. 1228–1236.
4. **Рыжонков, Д. И.** Наноматериалы : учебное пособие / Д. И. Рыжонков, В. В. Лёвина, Э. Л. Дзидзигури. — М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008. — 365 с. ■

Получено 15.09.14

© Ф. З. Бадаев, В. П. Тарасовский,
Р. А. Новосёлов, А. Х. Хайри,
А. В. Резниченко, 2015 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Национальная академия наук Беларуси
Государственное научно-производственное объединение порошковой металлургии
Институт порошковой металлургии
Государственный комитет по науке и технологиям Республики Беларусь
European Powder Metallurgy Association

9-й международный симпозиум

«ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ: инженерия поверхности, новые порошковые композиционные материалы, сварка»

8–10 апреля 2015 г., г. Минск, Беларусь

Уважаемые коллеги!

Приглашаем Вас принять участие в 9-м международном симпозиуме «ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ: инженерия поверхности, новые порошковые композиционные материалы, сварка», который состоится 8–10 апреля 2015 г. на базе ГНУ «Институт порошковой металлургии» по адресу: г. Минск, ул. Платонова, 41. Параллельно 7–10 апреля 2014 г. будет проводиться 15-я международная специализированная выставка «Порошковая металлургия-2015» по адресу: г. Минск, пр-т Победителей, 20/2 (футбольный манеж). В работе симпозиума предполагается участие ведущих специалистов, занимающихся исследованиями, разработками, производством и использованием порошковых материалов, сварочных технологий, модифицированием функциональных поверхностей, нанесением защитных покрытий. Предполагается участие в симпозиуме специалистов Беларуси, России, Украины, Латвии, Польши, Германии и других зарубежных стран.

Тематика симпозиума

- Секция 1. «Порошковая металлургия: материалы, технологии, оборудование»
- Секция 2. «Новые порошковые композиционные материалы: проблемы получения и применение»
- Секция 3. «Инженерия поверхности»
- Секция 4. «Функциональные защитные покрытия: материалы, технологии, оборудование»
- Секция 5. «Передовые сварочные технологии, материалы и оборудование. Совершенствование нормативной базы»
- Секция 6. «Наноматериалы и нанотехнологии»

Официальные языки симпозиума — русский и английский.

Контакты:

✉ **220005, Беларусь, г. Минск, ул. Платонова, 41, Институт порошковой металлургии**
☎ **(017) 290-99-93 Комякова Ольга Витальевна**
(017) 290-95-64 Макарская Кристина Анатольевна
Факс: **(017) 292-82-42, e-mail: info50@mail.ru**