

УДК 542.06+546.05

Получение нанокристаллического α - Al_2O_3 путем введения в прекурсоры затравки

Г. Р. КАРАГЕДОВ

*Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН,
ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск 630128 (Россия)**E-mail: garik@solid.nsc.ru*

(Поступила 15.11.10; после доработки 15.03.11)

Аннотация

При введении в раствор нитрата алюминия или в сухой гидроксид алюминия 1–10 мас. % порошка α - Al_2O_3 с размером частиц 25 нм кинетика образования стабильной α -фазы при последующем нагревании прекурсора значительно ускоряется. В зависимости от количества и способа введения затравки полная трансформация прекурсора в α - Al_2O_3 происходит при температурах от 800 до 930 °С. Образующийся при столь низких температурах порошок состоит из пористых агрегатов размером 10–20 мкм, при этом размер составляющих их кристаллитов не зависит от количества введенной затравки и приблизительно равен 50–60 нм. Измельчение в мягких условиях приводит к разрушению агрегатов и образованию нанопорошка, активного по отношению к спеканию, из которого в дальнейшем при 1450 °С получают керамический материал с пористостью на уровне 1 %.

Ключевые слова: α -оксид алюминия, нанопорошок, синтез, спекание

ВВЕДЕНИЕ

Для получения керамических порошков оксида алюминия высокой чистоты используется осаждение его чистых солей (хлорид, нитрат, сульфат) аммиаком и последующая термообработка образовавшегося гидроксида. Последняя сопровождается превращением его в оксигидроксиды и затем в различные переходные формы оксида, последняя из которых – термодинамически стабильная α -модификация. Например, бемит (γ - AlOOH) $> \gamma > \delta > \theta > \alpha$ - Al_2O_3 [1]. Именно α -модификация преимущественно используется в керамическом производстве, поскольку протекающие одновременно со спеканием фазовые переходы переходных форм разрушают материал.

Все превращения различных форм оксида алюминия хорошо изучены [2–4]. Установлено, что вплоть до θ - Al_2O_3 переходы осуществляются топотактически, т. е. без кардинальных изменений кристаллической структуры бемита. Эти переходы сопровождаются

только удалением молекул воды и, как следствие, возникновением пористости, а также последующей трансформацией пор, обусловленной уплотнением оксида алюминия. Превращение же в стабильную α -модификацию сопряжено уже со значительной перестройкой структуры и требует преодоления высокого активационного барьера, необходимого для формирования зародышей новой фазы. Поскольку стадия зародышеобразования лимитирует скорость фазового перехода, продукт состоит из “небольшого” количества крупных частиц, которые при высокой температуре перехода прочно сцепляются между собой в агломераты.

Многие исследователи пытались снизить температуру образования α - Al_2O_3 за счет введения в качестве затравки частиц различных оксидов (до 5 мас. %), тем самым искусственно внедряя центры кристаллизации. С этой целью были опробованы оксиды меди, железа, хрома, магния. Показано, что в ряде случаев температуру образования α - Al_2O_3 уда-

лось снизить с ~1200 до 1050 °С. В 1985 г. путем многократной седиментации дисперсии коммерческого порошка оксида алюминия (A-16SG, Alcoa Inc.) удалось выделить фракцию со средним размером 0.1 мкм [5]. Это позволило исследовать влияние затравки из данного порошка на процесс образования α -Al₂O₃ из коммерческого бемита (Catapal SB, Vista Chemical). Для этого в прозрачный золь бемита добавляли оксид алюминия с размером частиц 0.1 мкм, золь нагревали на электроплитке до образования геля. Показано, что с увеличением концентрации затравки снижается температура полной кристаллизации α -Al₂O₃, достигая 1025 °С при 10 % (на сухую массу). При этом размер зерен не превышает 0.1–0.4 мкм, поскольку низкая температура препятствует росту частиц α -Al₂O₃ и тем самым способствует получению более дисперсного порошка. Попытка дальнейшего снижения температуры кристаллизации α -фазы за счет использования затравки с размером частиц α -Al₂O₃ около 25 нм [6] показала, что 100 % переход может быть достигнут уже при 900 °С с размером зерен продукта на уровне 45–50 нм.

В последние годы возрос интерес к получению нанопорошков оксида алюминия коммерчески эффективным способом. Цель данной работы – систематическое изучение влияния затравки из нанопорошка α -Al₂O₃ на свойства получаемого при кристаллизации алюмогидроксидного гель-продукта.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В работе использовались Al(NO₃)₃ · H₂O и гидроксид алюминия (ГОСТ 11841–66, рентгенограмма соответствует гиббситу) квалификации “ч. д. а.”, 25 % раствор аммиака квалификации “х. ч.”. В качестве затравки использовался нанопорошок α -Al₂O₃ со средним размером частиц около 25 нм, полученный по методике, описанной в работе [7]. Содержание примесного железа в нанопорошке α -Al₂O₃ составляло 0.15 %.

Рентгенофазовый анализ порошков и спеченных материалов проводился с использованием рентгеновского дифрактометра ДРОН-4 (CuK_{α1}-излучение, графитовый монохроматор). Определение размеров кристаллитов в порош-

ках выполнялось при помощи программы PowderCell 2.4 с учетом приборного уширения линий, определенного при съемке отожженных при 1800 °С корундовых пластин. Высококачественное описание рентгеновских пиков образующихся промежуточных фаз оксида алюминия было затруднено, поэтому при количественном фазовом анализе в качестве второй фазы в программу всегда вводились данные для γ -Al₂O₃. Ввиду этого полученные сведения о содержании α -Al₂O₃ в продукте следует рассматривать лишь как грубое приближение.

Удельная поверхность порошков определялась с помощью установки “Сорбтометр” методом тепловой десорбции азота. Изучение гранулометрического состава проводилось на лазерном гранулометре Nicomp 380 ZLS (USA). Электронно-микроскопический анализ выполнен с использованием просвечивающего электронного микроскопа JEM 2000 FX2 (Япония).

Измельчение порошков проводилось с использованием планетарной мельницы АГО-2М (материал барабанов и шаров – износостойкая керамика на основе ZrO₂).

Термическая обработка образцов проводилась на воздухе в печи VP 04/17 (Россия) с точностью регулировки температуры ±1 °С.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В водный раствор нитрата алюминия при энергичном перемешивании приливали взбитую в ультразвуке водную (рН 3.5) суспензию нанопорошка α -Al₂O₃. При энергичном перемешивании в нагретую до 70 °С полученную суспензию по каплям добавляли 25 % раствор аммиака в количестве, рассчитанном по уравнению $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{NH}_4\text{OH} \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{NH}_4\text{NO}_3$

Образующийся гель состаривали в течение примерно 12 ч, сушили на плитке и затем нагревали в печи со скоростью 5 °С/мин до различных температур с последующей изотермической выдержкой. Далее проводили рентгенофазовый анализ.

На рис. 1 приведены рентгенограммы прогретых в одинаковых условиях образцов геля, содержащих затравку и без затравки. Видно, что гель, не содержащий нанопорошка, трансформируется в переходные формы ок-

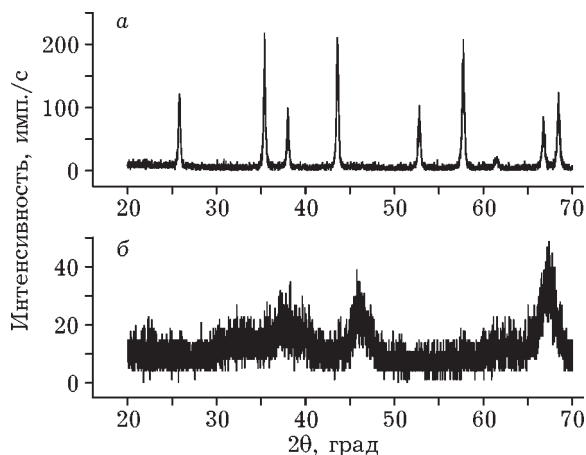


Рис. 1. Рентгенограммы гелей, прогретых в течение 30 мин при 930 °С. Концентрация затравки, мас. %: 1.5 (а), 0 (б).

сида алюминия, а гель с затравкой представляет собой хорошо окристаллизованную фазу α - Al_2O_3 с размером кристаллитов 55 нм и удельной поверхностью $S = 32\text{--}34 \text{ м}^2/\text{г}$. Размер частиц D , определенный по формуле: $D = 1.5/S$, составляет 44–47 нм.

Из данных рис. 2, следует, что единственной кристаллической фазой в порошке, прогретом при 200 °С, является нитрат аммония, после разложения которого остается аморфный продукт. Дальнейший кратковременный прогрев при 870 °С приводит к появлению на рентгенограмме преимущественно переходных форм оксида алюминия, но уже после 910 °С основной фазой становится α - Al_2O_3 , хотя переход в термодинамически стабильную модификацию в этих условиях еще не завершен. Об этом свидетельствует и величина удельной поверхности порошка, превышающая $150 \text{ м}^2/\text{г}$, что никак не соответствует профилю рентгеновских пиков α -фазы. По-

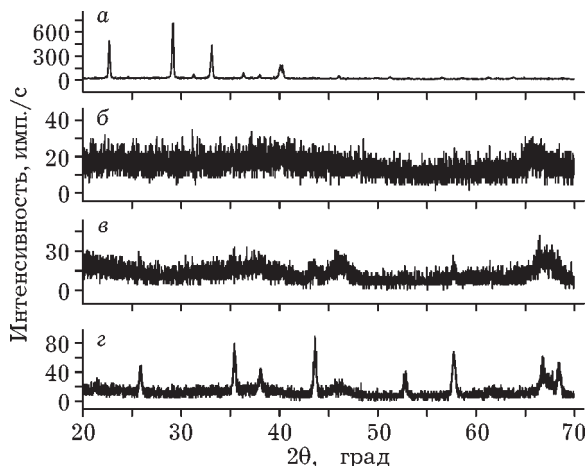


Рис. 2. Рентгенограммы геля, содержащего 1.5 мас. % затравки (на сухой продукт): а, б – прогретого в течение 1 ч при 200 и 340 °С соответственно; в, г – прогретого в течение 20 мин при 870 и 910 °С соответственно.

димому, в порошке сохраняются остатки других форм оксида алюминия, что и определяет его высокую удельную поверхность.

Из данных табл. 1 следует, что размер кристаллитов образующегося оксида практически не зависит от концентрации введенной в гель затравки. Необходимо отметить, что 100 % переход в α -фазу при 910 °С и концентрации затравки в 1.5 мас. % не противоречит данным рис. 2, так как предварительный прогрев этого образца при 870 °С уже внес определенный вклад в конечный результат.

На основании того факта, что размер кристаллитов не зависит от количества затравки, сделан вывод о том, что частицы введенной затравки не играют роли зародышей новой фазы. В противном случае с увеличением числа зародышей должен был умень-

ТАБЛИЦА 1

Влияние концентрации (в расчете на сухой продукт) введенной затравки на кристаллизацию и размер зерен α - Al_2O_3 (продолжительность изотермической выдержки 20 мин)

Концентрация затравки, мас. %	Содержание α -фазы, %		Размер кристаллитов α -фазы после прогрева при 910 °С, нм
	Температура, °С		
	870	910	
1	13	68	62
1.5	40	100	61
3	40	100	69
8	42	100	58
10	40	100	55

шаться конечный размер кристаллитов образующегося α - Al_2O_3 .

Кроме того, в случае, если концентрация затравки составляет 1.5 мас. %, то для заполнения растущими зародышами всего объема материала их объем должен вырасти более чем в 65 раз, а это соответствует увеличению размера зародышей более чем в четыре раза. Таким образом, если растут только искусственно введенные частицы затравки, то конечный размер кристаллитов α -фазы не может быть меньше 100 нм, а это противоречит эксперименту. Авторами работы [5] установлено следующее: несмотря на то, что размер введенной затравки был равен 100 нм, размер большинства зерен образующейся при 1025 °C фазы α - Al_2O_3 при 95 % степени превращения составлял около 50 нм и лишь в дальнейшем увеличился до 0.1–0.4 мкм.

В качестве альтернативного варианта объяснения влияния затравки можно предположить, что ее частицы оказывают эффект на структуру формирующегося вокруг них алюмогидроксидного геля или на структуру формирующихся переходных форм оксида, снижая энергию активации перехода в α - Al_2O_3 . В этом случае представляется логичным, что снижение энергии активации перехода будет тем существеннее, чем больше число (а не концентрация) частиц затравки. Иными словами, чем меньше количество частиц затравки, тем больше расстояние между ними и тем меньше вероятность зарождения зародышей α - Al_2O_3 в наиболее удаленных от этих частиц областях. Тем самым, при заданной температуре для полного превращения потребуется больше времени либо при заданном времени эксперимента необходима более высокая температура.

Что касается размера кристаллитов α - Al_2O_3 в продукте, то здесь необходимо отметить, что плотность α -модификации существенно превышает плотность геля или переходных форм оксида алюминия. Следовательно, при образовании зародыша в матрице переходного оксида неизбежно должны возникать упругие напряжения. Последние не могут релаксировать в условиях отсутствия достаточной диффузионной подвижности элементов кристаллической решетки при низких температурах. С ростом зародыша напряже-

ния нарастают и при определенном его размере превышают некий критический предел, после которого частица новой фазы, вероятно, отрывается от матрицы, и рост ее прекращается. Именно по этой причине размер частиц α - Al_2O_3 не зависит от количества вводимой затравки, а полученные нами данные (см. табл. 1) практически совпадают с результатами работы [5]. При этом, если при 1025 °C диффузионный массоперенос, по-видимому, обеспечивал дальнейший рост “оторванных” от матрицы зерен с 50 до 100–400 нм, то при 930 °C его уже недостаточно.

В случае, если приведенные выше рассуждения справедливы, то при температурах ниже ~1000 °C уменьшение размера частиц затравки при их неизменной массе не должно существенно влиять на размер частиц α - Al_2O_3 , но должно приводить к снижению температуры 100 % кристаллизации оксида за определенное время.

Для проверки данной гипотезы водную суспензию, содержащую частицы затравки, подвергли центрифугированию в течение 10 мин при ускорении 2000g. Выделенную таким образом наиболее тонкую фракцию (10 %) ввели в раствор нитрата алюминия в количестве, обеспечивающем 2 мас. % затравки в расчете на итоговый α - Al_2O_3 . Размер кристаллитов в тонкой фракции оказался даже незначительно больше по сравнению с таковым для исходной затравки (~28 нм), что либо связано с невысокой точностью их определения, либо с преимущественной агрегацией наиболее мелких частиц.

Уже после выдержки в течение 30 мин при 900 °C на рентгенограмме продукта идентифицируется 100 % α - Al_2O_3 . При этом размер кристаллитов вновь оказался примерно таким же (52 нм), а удельная поверхность составила 32 м²/г. Таким образом, за счет уменьшения размера частиц затравки удалось снизить температуру полного превращения еще на 30 °C, при этом размер кристаллитов в продукте остался примерно таким же (50–60 нм).

По внешнему виду продукт представляет собой материал бледно-желтого цвета, состоящий из пористых гранул размером 1–2 мм. Измельчение легкими керамическими шарами в этаноле при ускорении 4–6g продолжительностью в несколько минут приводит

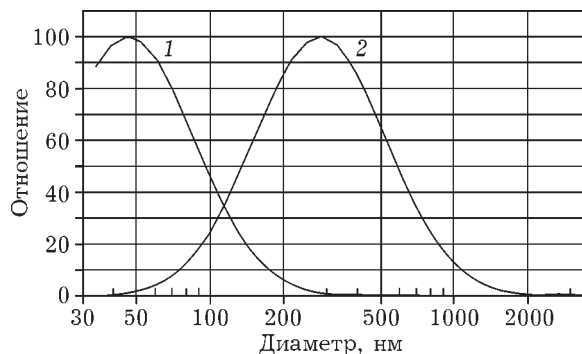


Рис. 3. Численное (1) и объемное (2) распределения частиц по размерам в порошке, полученном при $900\text{ }^\circ\text{C}$ и измельченном в течение 5 мин при ускорении $4g$.

к разрушению гранул, но не влияет на величину удельной поверхности. Цвет порошка становится сероватым; по данным оптической микроскопии, он состоит из частиц диаметром около $20\text{ }\mu\text{m}$, которые при растирании в жидкости уменьшаются до размера менее $1\text{ }\mu\text{m}$. Если поместить небольшое количество порошка в слабокислую водную среду и подвергнуть непродолжительному ультразвуковому воздействию, то при разрушении гранул образуются частицы размером 50 nm (рис. 3). Средний размер по объемному распределению равен 300 nm , а это указывает либо на то, что 5 min измельчения недостаточно для полного разрушения всех агломератов, либо на образование агломератов частиц непосредственно в суспензии.

На рис. 4 приведены данные электронной микроскопии высушенной суспензии, которые также однозначно свидетельствуют о том, что размер частиц порошка примерно равен 50 nm . Таким образом, продукт низкотемпературной кристаллизации действительно состоит из неплотно упакованных в гранулы размером 50 nm кристаллов, а при слабом механическом воздействии гранулы могут быть легко разрушены до индивидуальных кристаллитов.

Важно понимать, что размер составляющих затравку кристаллитов (в нашем случае 25 nm) не может определять ее эффективность. В конечном итоге важна равномерность распределения кристаллитов по прекурсор α -фазы. Известно, что сухой нанопорошок состоит из агрегатов, прочность которых зависит от условий его получения. В нашем случае данных, свидетельствующих о полном разрушении агрегатов при образовании затравочной суспензии, нет, поэтому не исключено, что частицы затравки распределяются в геле неравномерно. Возможно, в ходе описанной выше процедуры центрифугирования были удалены только наиболее крупные агрегаты.

Более эффективным способом разрушения агрегатов, исключаящим реагрегирование, может быть совместное измельчение нанопорошка с некоторым количеством нитрата алюминия. Вводимая в раствор суспензия была образована из приготовленной таким образом навески, при этом изменения размера кри-

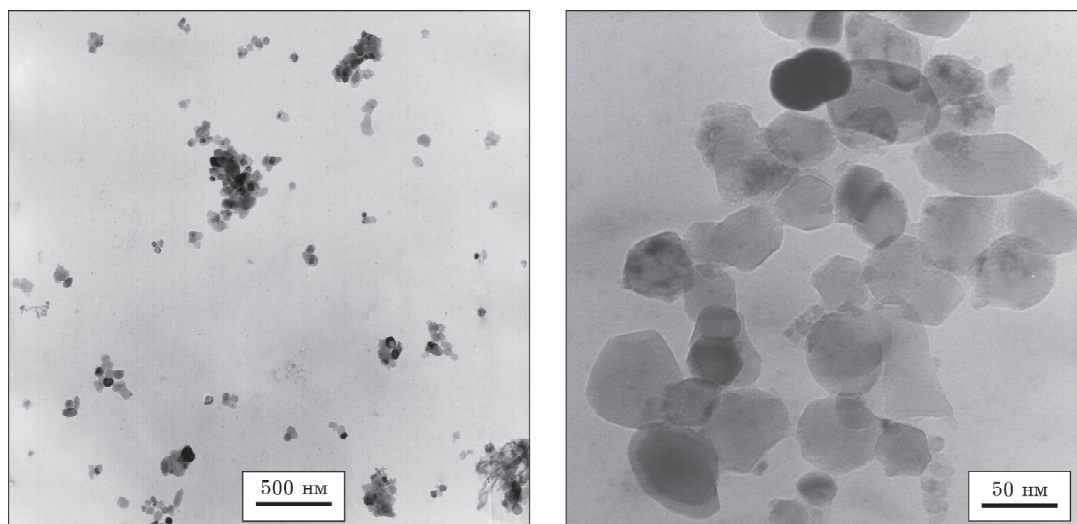


Рис. 4. Водная суспензия порошка, полученного при $900\text{ }^\circ\text{C}$ и измельченного в течение 5 мин при ускорении $4g$ в этаноле.

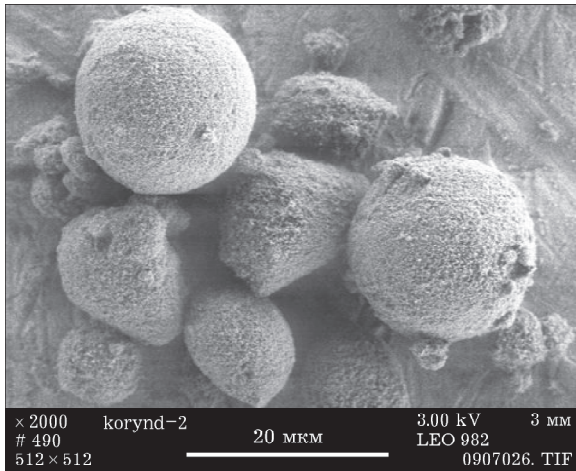


Рис. 5. СЭМ порошка, полученного при 950 °С и измельченного в течение 5 мин при ускорении 4g в ацетоне.

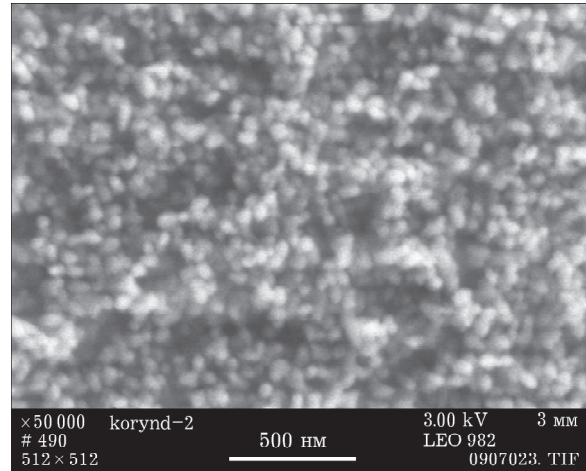


Рис. 6. Строение агрегата в порошке, полученном при 950 °С и измельченном в течение 5 мин при ускорении 4g в ацетоне.

таллитов затравки после измельчения с солью в течение 10 мин при ускорении 15g не произошло. Оказалось, что использование этой процедуры в случае, когда концентрация затравки равна 5 мас. %, позволяет добиться полного перехода в α -модификацию оксида алюминия за 30 мин всего при 850 °С. Удельная поверхность полученного таким способом продукта равна 32 м²/г, размер кристаллитов – 60 нм. Интересно, что дальнейший прогрев в течение 30 мин при 900 °С не приводит к изменению размера кристаллитов, т. е. массоперенос в этих условиях действительно не способен обеспечить заметный рост кристаллитов.

Из данных рис. 5 видно, что после 5 мин измельчения при 4–6g в ацетоне высушенный на воздухе порошок представляет собой пористые агрегаты размером 10–20 мкм, состоящие из равновеликих сферических частиц размером около 60 нм в диаметре (рис. 6).

Если концентрацию затравки уменьшить до 3 мас. %, то на рентгенограмме прогретого при 850 °С порошка обнаружены как пики, соответствующие α -Al₂O₃ с размером кристаллитов 53 нм, так и небольшие широкие пики переходных форм оксида. Высокое значение удельной поверхности (60 м²/г) также указывает на незавершенность фазового перехода. Последующий прогрев продолжительностью в 30 мин уже при 900 °С позволяет завершить образование α -Al₂O₃, причем размер кристаллитов с точностью до 5 % остается таким же.

Интересно отметить, что этот порошок легко формуется сухим прессованием и при спекании на воздухе при 1450 °С достигает плотности 3.94–3.95 г/см³, т. е. 99 % от теоретически возможной. Таким образом, остаточная пористость образцов не превышает 1 %.

Очевидно, что использованная методика введения затравки путем вливания суспензии в раствор нитрата алюминия не позволяет добиться полного отсутствия агрегированных (агрегированных) частиц в прекурсор. При введении в раствор нитрата даже идеально приготовленной суспензии из наночастиц затравки могут и должны образовываться агрегаты: авторами [8] хорошо изучено влияние присутствующих в растворе многозарядных катионов на изменение параметров двойного электрического слоя и коагуляцию суспензий. Представляло интерес проверить универсальность приведенных выше выводов в других условиях формирования прекурсора и устранить подвижность частиц затравки, по причине которой они агрегируются в растворе нитрата.

С этой целью смесь гидроксида алюминия и нанопорошка α -Al₂O₃ (5 мас. %) активировали в мельнице при ускорениях 10–25g в течение 20 мин. Далее полученный сухой порошок прогревали в печи при различных температурах. Оказалось, что при ускорениях от 15g и продолжительности прогрева более 20 мин при 800 °С уже образуется монофазный α -Al₂O₃ (рис. 7, а) с размером кристаллитов при-

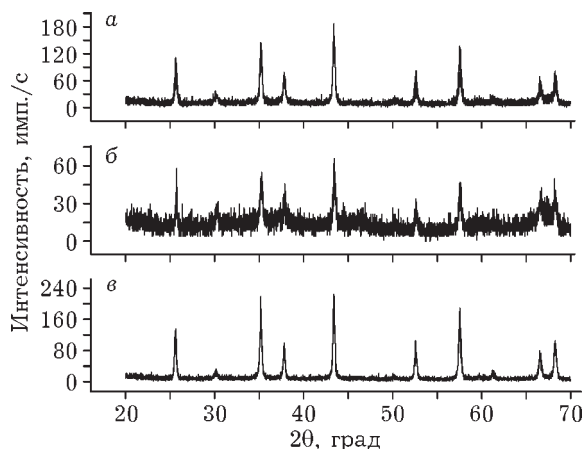


Рис. 7. Рентгенограммы активированных при 15g в течение 20 мин смесей гидроксида алюминия с нанопорошком в концентрации 5 (а) и 1 % (б, в) и прогретых при 800 (а, б) и 850 °С (в).

мерно 50 нм. Если ускорение уменьшить до 10g или снизить концентрацию затравки при 15g до 1 мас. %, то для 100 % перехода в α -фазу потребуется более высокая температура (см. рис. 7, б, в), однако на размере кристаллитов продукта это практически не сказывается.

Интересно отметить, что при активации в мельнице гидроксида алюминия без затравки или замене планетарной мельницы на ступку или валковую мельницу (продолжительность обработки 6 ч) сопоставимых эффектов в аналогичных условиях не наблюдается.

ВЫВОДЫ

При введении в раствор нитрата алюминия или в сухой гидроксид алюминия в качестве затравки нанопорошка α - Al_2O_3 (1–10 мас. %) с размером частиц 25 нм образова-

ние стабильной α -фазы при последующем нагреве смеси требует значительно более низких температур. Максимальный эффект достигается при максимальном числе равномерно распределенных в прекурсор нанокристаллитов затравки, что позволяет получать монофазный продукт уже при 800 °С. Размер кристаллитов образовавшегося при температурах 800–930 °С оксида алюминия не зависит от количества введенной затравки и приблизительно равен 50–60 нм. Измельчение в мягких условиях полученного при низких температурах α - Al_2O_3 приводит к образованию активного по отношению к спеканию порошка, из которого при 1450 °С получают керамический материал с пористостью около 1 %.

Автор выражает искреннюю признательность проф. Ю. Д. Котову (Институт электрофизики УрО РАН) за обсуждение описанных результатов и предоставление микрофотографий со сканирующего электронного микроскопа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Wefers K., Bell G. M. Oxides and Hydroxides of Aluminium / Alcoa. Tech. Paper No. 19. 1972. 74 p.
- 2 Per R. K. // J. Amer. Ceram. Soc. 1968. Vol. 44, No. 12. P. 618–624.
- 3 Wilson S. J. // Mineral. Mag. 1979. Vol. 43. P. 301–308.
- 4 Кулько Е. В., Иванова А. С., Литвак Г. С., Крюкова Г. Н., Цыбуля С. В. // Кинетика и катализ. 2004. Т. 45, № 5. С. 754–762.
- 5 Kumagai M., Messing G. // J. Amer. Ceram. Soc. 1985. Vol. 68, No. 9. P. 500–505.
- 6 Karagedov G. R. Synthesis, Processing, and Sintering of Nanosized Alpha Alumina Powder // Ceramics – Processing, Reliability, Tribology and Wear / G. Muller (Ed.). Wiley-VCH, 2000. P. 63–68.
- 7 Пат. 2392226 РФ, 2010.
- 8 Иванов И. Б., Платицанов Д. Н. Коллоиды. М.: Химия, 1975. 152 с.