

**ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ**

Հայաստանի քիմիական հանդես 62, №1-2, 2009 Химический журнал Армении

УДК 661.862.232:666.9.04:621.926.085:666.762.11

**СИНТЕЗ ИСХОДНЫХ КОМПОНЕНТОВ ИЗНОСОСТОЙКОЙ КОРУНДОВОЙ
КЕРАМИКИ**

А. А. ХАНАМИРОВА, А. Р. АДИМОСЯН, Л. П. АПРЕСЯН и Л. А. ЧИЛИНГАРЯН

Институт общей и неорганической химии им. М.Г. Манвеляна

НАН Республики Армения

Армения, 0051, Ереван, ул. Аргутяна, 2-ой пер., №10

Факс: (374 10) 231275 E-mail: ionx@armline.am

Поступило 15 XI 2007

Разработаны способы синтеза активного реакционноспособного субмикроструктурного модифицированного корунда – исходного компонента износостойкой корундовой керамики.

Библ. ссылок 22.

Все возрастающие требования к чистоте некоторых видов керамики (диэлектрической, пьезокерамической и др.) накладывают жесткие ограничения при выборе мелющих тел и футеровок барабанов мельниц из-за существенного загрязнения обрабатываемого материала продуктами износа рабочих элементов мельниц.

В промышленности для помола применяют мелющие тела из уралита и фарфора, содержащие 60-65% Al_2O_3 , 30-26% огнеупорной глины и различные добавки. Разработки новых материалов долгое время были направлены на модифицирование уралита и фарфора путем введения в них новых добавок и увеличения содержания Al_2O_3 до 75-95% [1-4].

В последние годы исследования по получению износостойких материалов связаны с созданием композиций с повышенным (до 96-98%) содержанием корунда, что, с одной стороны, придает керамике заведомо высокие механические и физико-химические свойства, но, с другой стороны, приводит к повышению температуры спекания и росту зерен керамики. Считается [5], что для обеспечения износостойкости керамики значительно более существенным, чем увеличение содержания в ней корунда, является формирование равномерной кристаллической структуры материала с синтезом высокоп-

рочных фаз на границах его зерен. Исходя из этого наиболее рациональным является регулирование микроструктуры керамического материала, содержащего 85-95% глинозема, путем введения в него специальных модифицирующих добавок [6].

Цель данной работы – разработка способов получения модифицированного корунда в качестве основного компонента износостойкой керамики.

Экспериментальная часть

В качестве модификатора корунда выбран MnO (1), обладающий наибольшей активностью по отношению к Al_2O_3 [7] и позволяющий значительно снизить температуру спекания и повысить износостойкость корундовой керамики.

Для образования модифицированного корунда (МК) были последовательно использованы три метода – нетрадиционный, но в настоящее время широко применяемый золь-гель способ [8-10] (для получения аморфных прекурсоров), термолиз (для синтеза МК), механосорбционная химическая активация (для перевода МК в неравновесное активное субмикроструктурное состояние).

В качестве реагентов для получения аморфных прекурсоров применяли $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (2), $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (3), уротропин (гексаметиленetetрамин) $(CH_2)_6N_4$ (4) реактивных квалификаций “ч.д.а.” и “х.ч.”, углекислый газ (углерод диоксид, CO_2) (5) и неионогенное поверхностно-активное вещество ОП-7 (6). Термическую обработку аморфных прекурсоров проводили в электрической печи с силовыми нагревателями в интервале температур 200-1300°C при экспозициях 1-5 ч с постоянной скоростью подъема температуры 15 град.мин⁻¹ в присутствии AlF_3 (7) и малощелочного высокодисперсного $\alpha-Al_2O_3$ (0,02% R_2O , 0,5-0,7 мкм). Образующийся в оптимальных условиях термолиза МК подвергали механической активации в планетарной центробежной мельнице (ПЦМ) в присутствии небольших количеств 6 и 2. При работе в ПЦМ в широких пределах изменяли ее технологические параметры.

Исследование и интерпретацию промежуточных и конечных проб осуществляли известными методами химического, кристаллооптического и рентгенографического анализов. Размеры кристаллитов определяли по уширению рентгеновских интерференционных линий.

Были разработаны четыре способа получения аморфных прекурсоров. Во всех способах исходным был смешанный насыщенный раствор 2 и 3 с соотношением компонентов (в пересчете на оксиды) 95 : 5 (масс. %).

а). Исходный раствор, к которому при перемешивании добавлялось 4% 6, нагревался на водяной бане до образования в результате гидролиза гидрогеля, содержащего примесь солей. После декантирования маточного раствора гидрогель нагревался в сушильном шкафу при 110°C. Образовавшийся ксерогель перемешивали с холодной дистиллированной водой при масс. отн. 1:3. Операцию проводили дважды. В результа-

те ксерогель самопроизвольно рассыпался на мельчайшие частицы – происходило его “химическое диспергирование” [11]. У ксерогеля после сушки, по результатам химического анализа, отсутствовали свойства, присущие в отдельности соединениям алюминия и марганца, следовательно, он не является их механической смесью, а представляет собой малоагрегированный порошок аморфного двойного гидроксида алюминия-марганца (АДГАМ), имеющего прошпинельную текстуру.

б). Исходный раствор, к которому при перемешивании добавлялось 0,5% **6**, при 10°C вливался в раствор **4** при соотношении 1:2. После перемешивания в течение 0,5 ч смесь нагревалась на водяной бане до образования гидрогеля. Маточный раствор декантировали, а гидрогель обрабатывали как в способе 1 с получением порошка АДГАМ.

в). Исходный раствор при комнатной температуре вливался в раствор **6** при соотношениях 1:6, 1:7, 1:9, смесь перемешивалась в течение 1 ч и выдерживалась без перемешивания до образования геля, который был устойчивым и не расслаивающимся. Гель высушивали при 110°C до образования пористого ксерогеля.

г). Исходный раствор, к которому добавлялось 0,5% **6**, при постоянном перемешивании насыщался **5** до образования гидрогеля. Маточный раствор декантировали, а гидрогель в течение 1 ч вновь насыщали **5** для сохранения аморфного состояния и предотвращения агрегации. Гель под вакуумом на фильтре промывали дистиллированной водой, насыщенной **5**, до отсутствия в промывных водах NO_3^- -иона, смачивали 0,1% раствором **6** и высушивали при 110°C. Образовавшийся ксерогель представляет собой порошок АДГАМ.

Во всех разработанных способах аморфные осадки были выделены практически без старения гелей и в присутствии **6**, поэтому они обладали очень лабильной структурой, и самопроизвольный процесс агрегации в них не происходил, как и не происходило при дальнейших технологических операциях релаксации активного состояния.

Ксерогели, полученные всеми способами, подвергали термической обработке в присутствии 0,2-0,6% **7** и 0,5-0,8% малощелочного высокодисперсного $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. При нагреве до 300-400°C содержащиеся в ксерогелях органические вещества полностью разлагались, АДГАМ дегидратировались и превращались в аморфные двойные оксиды алюминия-марганца, которые оставались аморфными до 800-850°C. Выше 850°C началось образование кристаллической алюмо-марганцевой шпинели (АМпШ). Образовавшаяся при 1125°C в течение 2 ч АМпШ имела хорошо сформированную структуру и представляла собой сыпучий порошок с размером кристаллитов 0,10-0,18 мкм и незначительным количеством непрочных агрегатов. Наибольшей дисперсностью обладала АМпШ, образовавшаяся по способу в) из растворов, содержащих 90% **6**. После проведения механосорбционной химической активации в оптимальных условиях (скорость вращения барабанов мельницы $-320 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$, продолжительность обработки -5 мин , ускорение центробежных сил $-12 g$, добавка $-0,07 \%$ **6** и $2,5 \%$ **2**) размеры отдельных кристаллитов МК, полученного из различных прекурсоров, уменьшились до 0,05-0,08

МКМ. Кристаллы имели изометрическую форму, обеспечивающую наибольшую износостойкость МК.

Обсуждение результатов

Применение выбранных реагентов объясняется их свойствами. **2** разлагается с образованием в качестве промежуточных соединений оксонитратов алюминия переменного состава, имеющих многоядерные высокополимерные формы, которые затем переходят в высокополимерные гидроксиды и оксиды алюминия с повышенными прочностными свойствами [12,13]. **6**, в небольших количествах добавляемое в смешанный раствор солей, в воду для промывания гидрогелей и в гидрогели перед сушкой, адсорбируется на поверхности раствора и частиц геля, создавая пространственный барьер между дисперсными частицами, понижая их свободную поверхностную энергию и тем самым предотвращая их агрегацию [14]. В способе в), **6** является основным структурообразующим компонентом при гелеобразовании – он превращается в гель, в котором распределяется смешанный раствор солей. **6** не коагулирует в растворах минеральных солей, не влияет на pH среды и этим выгодно отличается от применяемых автором [8] полиакриловой кислоты и полиакриламида. **4**, как и **6**, способствует гелеобразованию смешанного раствора солей. Он является слабым основанием и при его гидролитическом разложении в кислой среде выделяются ионы NH_4^+ , повышающие pH раствора и ускоряющие образование гидрогеля. **5**, как и **6**, создает в системе пространственный барьер, мешающий непосредственному контакту между частицами. Так как **5** при своей малой объемной концентрации в растворе не вызывает его пересыщения и разбавления, объем раствора, из которого происходит гелеобразование, остается постоянным.

Метод “химического диспергирования” ксерогелей основан на их свойствах. Сущность этого метода подробно изложена в работе [11].

Термическая стабильность аморфных прекурсоров в пределах температур 300-850°C объясняется их морфологическим, химическим и дисперсным составами, в частности, теорией пересыщения Рогинского [15].

Согласно представлениям многих исследователей [8,16,17], взаимодействие между солями с образованием фрагментов твердых растворов с единой кристаллической решеткой происходит уже на стадии осаждения, благодаря чему диффузионные препятствия при термическом синтезе АМпШ сведены к минимуму, а температура синтеза МК значительно снизилась. Добавление к аморфным ксерогелям тонкодисперсного $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ позволило дополнительно снизить температуру образования МК, т. е. уменьшилась потребность в энергии, необходимой для образования центров его кристаллизации. **7** способствует снижению температуры и повышению скорости перехода низкотемпературных форм Al_2O_3 в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. При этом происходит ряд химических процессов, возможные механизмы которых обсуждены в работе [18].

Поскольку ионный радиус Al^{3+} значительно меньше ионного радиуса Mn^{2+} , при внедрении Mn^{2+} в кристаллическую решетку Al_2O_3 параметр ее увеличивается и она искажается в области возникновения вакансий. При этом образуется тонкая кристаллическая структура АМпШ, прочность и износостойкость которой повышаются [19,20].

При механической активации МК в его частицах в местах разрыва связей происходит локальный внутренний нагрев и развивается давление, что приводит к возбуждению молекул и повышению активности поверхностных слоев путем накопления структурных дефектов. **6** смачивает мономолекулярным слоем всю поверхность измельченных и активированных частиц МК и диффундирует по структурным дефектам, способствуя диспергированию частиц под действием капиллярных сил и предотвращению их агрегирования. Такой механосорбционный эффект облегчения диспергируемости [21] также содействует переводу МК в неравновесное состояние, характеризующееся повышенной реакционной способностью и улучшенными пластическими свойствами. **2** в условиях механической активации разлагается [22] с образованием высокодисперсного реакционноспособного оксида алюминия, который внедряется в разупорядоченные слои МК, препятствуя понижению его активности, дефектности и дисперсности.

Таким образом, разработанные способы обеспечили получение субмикrokристаллического активного реакционноспособного модифицированного корунда, применение которого будет способствовать интенсификации процесса спекания керамики, понижению температуры ее образования, повышению ее прочности и износостойкости. Такая керамика успешно может быть применена в производстве мелющих шаров и футеровок мельниц.

**ՄԱՇԱԿԱՅՈՒՆ ԿՈՐՈՒՆԱՅԻՆ ԽԵՑԵՂԵՆԻ ԵԼԱՅԻՆ
ԲԱՂԱԴՐԱՄԱՍԵՐԻ ՄԻՆԹԵԶ**

Ա. Ա. ԽԱՆԱՄԻՐՈՎԱ, Հ. Ռ. ՀԱԴԻՄՈՍՅԱՆ, Լ. Պ. ԱՊՐԵՍՅԱՆ և Լ. Ա. ՉԻԼԻՆԳԱՐՅԱՆ

Մշակված են զոլ-ժել մեթոդներով ստացված ամորֆ երկաթի ալյումինի-մանգանի հիդրօքսիդներից ակտիվության, խտության, մաշակայության, հոսունության և եռակալման հատկության բարձր ցուցանիշներով ենթամանրաբյուրեղային բարեփոխված կորունդի (հեռանկարային կորունդային խեցեղենի մանրացնող գնդերի և աղացների ներպատման արտադրության համար) ստացման եղանակներ: Ամորֆ պրեկուրսորների ցածրջերմաստիճանային ջերմային քայքայումը և բարեփոխված կորունդի կարճատև մեխանիկական ակտիվացումը իրականացվում են այնպիսի նյութերի ներկայությամբ, որոնք հաղորդում են կորունդին անհրաժեշտ հատկություններ:

**SYNTHESIS OF INITIAL COMPONENTS FOR WEARPROOF
CORUNDUM CERAMICS**

**A. A. KHANAMIROVA, H. R. HADIMOSYAN,
L. P. APRESYAN and L. A. CHILINGARYAN**

M. G. Manvelyan Institute of General and Inorganic Chemistry NAS RA
Bld. 10, II lanes, Argutyan str., Yerevan, 0051, Armenia
Fax: (374 10) 23 12 75 E – mail: ionx@armline.am

Methods for obtaining submicrocrystalline (crystals of 50-80 nm size) modified corundum not aggregated, with enhanced reactivity, high indices of density, resistant to wear, with rheological and caking properties have been developed. Corundum is synthesized from amorphous precursors that makes it perspective in production of ultradisperse compact corundum ceramics for grinding balls and mills linings.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Кузниченко А.Н., Богодист И.М., Комова Р.В., Менинник Е.К. // Стекло и керамика, 1983, №8, с.22
- [2] Кузьменко Т.Г., Качанова И.В., Панищенко А.И. //Стекло и керамика, 1986, №2, с.23
- [3] Ершова Л.А., Протопова Т.К., Соловьева Л.А. // Стекло и керамика, 1988, №7, с.24
- [4] Бабыкин И.В., Лукин Е.С., Макаров Н.А. // Стекло и керамика, 2003, №8, с.11
- [5] Лукин Е.С. // Огнеупоры и техническая керамика, 1996, №1, с.2
- [6] Макаров Н.А. // Огнеупоры и техническая керамика, 2006, №1, с.34
- [7] Павлушкин Н.М. Спеченный корунд. М., Стройиздат, 1967, 208 с.
- [8] Андрианов Н.Т. // Стекло и керамика, 2003, №10, с.17
- [9] Rare Metal Mater. and Eng., 2005, v.34, №2, p. 194
- [10] Bozadgiev L. // Interceramic, 2006, v.55, №3, p. 158
- [11] Рутман Д.С., Торопов Ю.С., Полежаев Ю.М., Пермикина Н.М., Плинер С.Ю. // В кн.: Научные основы материаловедения. М., Наука, 1981, с.27
- [12] Лепинь Л.В., Вайваде А.Я. // ЖФХ [J. Phys. Chem. USSR (Engl. Transl.)], 1953, т.27, №2, с.217

- [13] *Захаров В.И., Матвеева В.А.* // ЖПХ [Russ. J. Appl. Chem. (Engl. Transl.)], 1996, т.69, №4, с.556
- [14] *Ребиндер П.А.* Поверхностно-активные вещества. М., Знание, 1961, 46 с.
- [15] *Рогинский С.З.* Электронные явления в гетерогенном катализе. М., Наука, 1975, 269 с.
- [16] *Дзисько В.А., Карнаухова А.П., Тарасова Д.В.* Физико-химические основы синтеза окисных катализаторов. Новосибирск, Наука, 1978, 384 с.
- [17] *Бобкова Н.М., Радион Е.В., Поповская Н.Ф.* //Огнеупоры и техническая керамика, 2004, №7, с.29
- [18] *Ханамирова А.А.* Глинозем и пути уменьшения содержания в нем примесей. Ереван, Изд. АН Арм. ССР, 1983, 243 с.
- [19] *Третьяков Ю.Д.* Твердофазные реакции. М., Химия, 1978, 360 с.
- [20] *Лукин Е.С.* // Огнеупоры и техническая керамика, 1996, №7, с.2
- [21] *Ходаков Г.С.* // Коллоидный журнал [Russ. Colloid. J. (Engl. Transl.)], 1998, т.60, №5, с.684
- [22] *Ханамирова А.А., Адимосян А.Р., Апресян Л.П., Чилингарян Л.А.* // Хим. ж. Армении, 2006, т.59, №2, с.31.