

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 62, №3-4, 2009 Химический журнал Армении

УДК 661.862(22 + 23):621.926.085:620.181.4

МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ ТВЕРДОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ СУБМИКРОКРИСТАЛЛИ-
ЧЕСКОГО МОДИФИЦИРОВАННОГО КОРУНДА

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

Институт общей и неорганической химии им. М.Г. Манвеляна
НАН Республики Армения
Армения, 0051, Ереван, ул. Аргутяна 2-ой пер. №10
Факс: (374 10) 23 12 75. E-mail: ionx@armline.am

Поступило 17 VII 2008

Разработаны оптимальные условия получения субмикрокристаллического модифицированного корунда путем последовательного применения “мягкого” механохимического синтеза твердых растворов алюминия с двухвалентными элементами (Mg, Mn, Zn), их термической обработки и кратковременной механосорбционной активации шпинелей.

Библ. ссылок 21.

Корунд по трибологическим показателям (низкий коэффициент трения, стойкость к износу), по значениям твердости, прочности, упругости превосходит другие материалы, что можно объяснить исключительно высокой энергией кристаллической решетки $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Корундовая керамика с высокодисперсной структурой обладает рядом уникальных свойств и поэтому она многофункциональна.

Введение в корунд атомов Mg, Mn, Zn, изоморфных атому Al [1], согласно литературным данным [2-7], увеличивает прочность связи между кристаллами корунда. Эти атомы обладают свойством взаимозаменяемости при образовании кристаллов твердых растворов с атомом алюминия [2-4] и являются модификаторами корунда при образовании корундовой керамики. Модифицирующие добавки соединений Mg, Mn, Zn повышают скорость твердофазного спекания, действуют главным образом за счет изменения концентраций вакансий в катионных и анионных подрешетках кристаллов корунда.

В промышленном масштабе корундовую керамику получают предварительным обжигом технического глинозема при 1550-1600°C, длительным помолом образовавшегося корунда до получения основной массы частиц размером 1-2 *мкм* и дальнейшим его спеканием с различными добавками при 1650-1750°C с многократным повторением циклов “охлаждение-помол-обжиг” до практически полного отсутствия открытой пористости керамики [2]. Такой метод имеет ряд недостатков – высокая температура и продолжительность обжига, неравномерность распределения добавок в корунде, невоспроизводимость свойств изготавливаемых керамических изделий. Кроме того, твердофазный термический синтез в многокомпонентных системах протекает через ряд промежуточных реакций с низкой скоростью, которая лимитируется скоростью диффузионных процессов и подвижностью компонентов твердых веществ.

По сравнению с твердофазным термическим синтезом (ТТС) механохимический синтез (МХС) в смеси твердых веществ обладает значительными преимуществами. МХС отличается от ТТС механизмом взаимодействия компонентов. При МХС число промежуточных стадий уменьшается, имеет место деформационное перемешивание компонентов на молекулярном уровне, заменяющее диффузию через слой продуктов, ускорение синтеза и повышение однородности целевого продукта. Перемешивание компонентов на молекулярном уровне дает возможность проведения реакций при комнатной температуре, когда диффузия практически заморожена [8,9]. В отличие от ТТС в процессе совместной механической обработки (МО) поверхность реагентов постоянно обновляется, благодаря чему слой образующегося нового вещества не препятствует контакту реагирующих веществ и не замедляет реакцию [10].

Одним из положительных аспектов использования механической активации является создание с ее помощью безотходных производств при отсутствии растворителей и связанных с этим проблем извлечения продуктов реакции из растворов и утилизации растворителя.

Известно [4,11], что решающий вклад в реакционную способность твердого тела вносит его общая дефектность. Механическая активация является наилучшим способом создания в кристаллической решетке твердого тела поля напряжений, релаксация которого происходит с разупорядочением его структуры, а также размерных и структурных дефектов до концентраций, которые позволяют в широких пределах изменять его физические, химические свойства и реакционную способность, ускорять твердофазные процессы, снижать температуру спекания, улучшать прочностные характеристики керамики, уменьшать экономические и энергетические затраты в производстве корунда и керамики.

По мнению авторов работ [12,13], скорость взаимодействия в смесях веществ в большей степени зависит от присутствия в них воды, освобождающейся при разложении гидратированных соединений, чем от наличия структурных дефектов. Тер-

модинамические расчеты (ΔG_{298}) показывают, что реакции в смесях гидратированных соединений являются более выгодными, чем в смесях безводных соединений [14,15]. Однако в термических условиях эти реакции протекают через стадии дегидратации, образования простых оксидов и последующего их взаимодействия при высоких температурах. МО смеси гидратированных соединений обеспечивает плотный контакт с основными поверхностями реагентов, что ускоряет процесс массопереноса и тем самым обеспечивает экономию энергии. Кроме того, использование соединений, содержащих в своей структуре различные кислородно-водородные группировки и обладающих, как правило, меньшей твердостью, чем безводные соединения, позволяет снизить уровень механических нагрузок и получать при МО продукты, менее загрязненные материалом мелющих тел.

Целью данной работы было получение высокодисперсного модифицированного корунда механохимическим твердофазным синтезом из различных соединений алюминия, магния, марганца и цинка под действием ударно-истирающих и сдвиговых сил в планетарной центробежной мельнице с последующей термической обработкой механосинтезированных продуктов в мягких условиях и кратковременной механосорбционной активацией.

Экспериментальная часть

В качестве исходных материалов использовались гидроксиды и кристаллогидраты солей алюминия и модификаторов (Mg, Mn, Zn) квалификаций “ч.д.а.” и “х.ч.”. Были составлены 12 композиций с разно- и одноименными анионами: 1-3 — $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{Me}(\text{OH})_2$; 4-6 — $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{MeCO}_3 \cdot (1-3)\text{H}_2\text{O}$; 7-9 — $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{Me}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 10-12 — $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O} + \text{Me}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (где Me — Mg, Mn, Zn). Модификаторы вводились в композиции в количестве 0,5-1,5 масс.% (в пересчете на MeO). Для получения однородной смеси порошков они предварительно перемешивались с небольшим количеством этилового спирта до образования пасты, которая тщательно размешивалась до улетучивания спирта, после чего перемешивалась с 4 масс. % неионогенного поверхностно-активного вещества (ПАВ). Механическую обработку композиций проводили в центробежной планетарной мельнице (ПЦМ) при различных технологических параметрах: скорости вращения барабанов (W) ($160-320 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$), продолжительности обработки (τ) (5-60 мин), массе загружаемых шаров (Q) (130 г), массе загружаемых композиций (q) (0,5-20 г), удельной загрузке шаров (Q/q) (260-6,5), ускорении центробежных сил (g) (7-12), в широких пределах изменяя интенсивность импульсного ударно-истирающего воздействия, варьируя скорость и продолжительность вращения барабанов, массу вещества и измельчающих шаров.

Механоактивированные в оптимальных условиях композиции нагревали в присутствии 0,2-0,6 масс.% AlF_3 в электрической печи с карбидкремневыми нагревателями при скорости подъема температуры $20 \text{ град} \cdot \text{мин}^{-1}$ при температурах 200-900°C (с ин-

тервалом в 100°C), при температурах 1000-1200°C (с интервалом в 50°C) с изотермической выдержкой 1-2 ч.

Полученные в оптимальных условиях МХС и термической обработки соединения подвергали кратковременной (2-3 мин) механической обработке в ПЦМ при $W = 260 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$ в присутствии 0,05-0,07 масс. % ПАВ для “доизмельчения” агрегатов.

Полноту превращения исходных соединений Me^{2+} в шпинели в процессе МО композиций определяли анализом свободных (непрореагировавших) оксидов MeO , которые, в отличие от шпинелей MeAl_2O_4 , легко растворяются в 20 % растворе NH_4Cl , что позволило расчетным путем определять содержание шпинели в реакционных смесях на разных этапах их механического синтеза.

Фазовый состав и структуру модифицированного корунда (МК), образующегося в оптимальных условиях МХС и термолиза, устанавливали рентгенографическим методом, дисперсность порошков определяли методами оптической и электронной микроскопии.

Результаты и их обсуждение

Механохимический синтез связывают со значительным увеличением поверхности твердых тел и возникновением на них чрезвычайно реакционноспособных состояний и дефектов кристаллической решетки, вакансий, свободных радикалов, различных нарушений структуры, новых поверхностей, которые и обеспечивают протекание химических превращений [8-10,12].

Диспергирование и изменение кристаллической структуры твердых тел, входящих в композиции, в ПЦМ происходят под действием механической энергии с затратой внешней работы, расходуемой на преодоление межмолекулярных сил и накопление свободной поверхностной энергии. В процессе работы было установлено, что чем больше ударов получают частицы твердых тел, входящих в композиции, при МО и чем меньше интервал между ударами, тем больше активность диспергированных частиц. Экспериментально показано, что степень превращения в реакциях МХС модифицированного корунда является функцией количества механической энергии, поглощенной реакционной смесью в процессе МО. Опыты показали, что в мягких условиях механической активации ($W = 160-190 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$, $\tau = 2-5 \text{ мин}$, $Q/q = 6,5-8,0$) энергии элементарного механического воздействия недостаточно для того, чтобы сразу перевести вещество в активированное состояние. В этих условиях происходят диспергирование и превращение 10-50 масс.% кристаллических веществ, входящих в композиции, в структурно-разупорядоченную фазу. С повышением значений W до 260 $\text{об} \cdot \text{мин}^{-1}$ и τ до 10-15 мин возрастают структурные нарушения в кристаллических решетках соединений, входящих в композиции. При $W = 320 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$, 12г, 4 масс.% ПАВ, $\tau = 35; 30; 25; 20 \text{ мин}$ во всех четырех группах композиций рентгенофазовым анализом был зафиксирован модифицированный двухвалентными элементами корунд с

разупорядоченной структурой. Разную скорость образования твердых растворов (MgAl_2O_4 , MnAl_2O_4 , ZnAl_2O_4) в МК в одинаковых условиях МО композиций можно объяснить различной скоростью образования оксидов Al_2O_3 и MeO из исходных соединений, содержащих различные количества гидроксильной и кристаллогидратной воды. Последнее может быть объяснено [14,15] кислотно-основным механизмом, в соответствии с которым поверхностная кислотность, возникающая из-за присутствия в системе воды, оказывает благоприятное влияние на протекание реакций МС.

Рентгенографический анализ проб, полученных при термической обработке механоактивированных в оптимальных условиях композиций, показал, что модифицированный двухвалентными элементами аморфный корунд при 300-700°C остается в аморфном состоянии; при 800°C начинается формирование его кристаллической решетки, а при 1050 (для Mg^{2+} - и Mn^{2+} -ионов) и 1075°C (для Zn^{2+} -иона) в течение 2 ч были получены однородные, хорошо окристаллизованные порошки МК с размером частиц 0,18-0,20 мкм, которые после “доизмельчения” превратились в отдельные монокристаллы размером 0,06-0,08 мкм.

Основным параметром, определяющим характер периодического действия МО на вещество, как видно из результатов проведенных исследований, является скорость нарастания деформирующей нагрузки. При малых скоростях ($W = 160\text{-}190 \text{ об}\cdot\text{мин}^{-1}$) будет преобладать хрупкое разрушение, уменьшение размера частиц реагентов, их перемешивание, ускорение процессов массопереноса. После увеличения поверхности контакта (при $W = 220\text{-}290 \text{ об}\cdot\text{мин}^{-1}$) в приповерхностной зоне начинается химическая реакция, скорость которой возрастает с увеличением W до $260\text{-}290 \text{ об}\cdot\text{мин}^{-1}$, а при больших скоростях нарастания деформирующей нагрузки ($W = 320 \text{ об}\cdot\text{мин}^{-1}$) происходит пластическая деформация локальных областей частиц твердых тел, которые после снятия нагрузки представляют собой активированные, обогащенные дефектами зоны. За счет дефектов в кристаллах повышается реакционная способность твердых тел. В смесях твердых веществ, входящих в состав композиций, действуют одновременно упругие напряжения и химические силы, деформация частиц и химические реакции тесно связаны между собой [16]. Предполагается [8,16], что деформационное перемешивание вызвано преимущественно механическими силами, а стабильность возникающих при этом структур обеспечивается действием химических сил.

В смесях гидратированных оксидов и кристаллогидратов солей механические реакции на начальном этапе протекают, по всей вероятности, по твердофазному механизму. Первая стадия взаимодействия связана с участием поверхностно-активных центров реагентов, сопровождается протонными переходами и завершается образованием воды. Вторая стадия – взаимодействие между разупорядоченными веществами в присутствии воды – осуществляется аналогично гидротермальным процессам. Кристаллогидраты солей по физической структуре относятся к твердым веществам,

но ведут себя как насыщенные твердые растворы и в условиях МО, далеких от равновесия, они плавятся в собственной кристаллизационной воде и затем образуют метастабильную разупорядоченную фазу [17]. Происходящее при механической активации деформационное перемешивание на молекулярном уровне инициировало дегидратацию кристаллогидратов и химические реакции между ними. Молекулы воды, являющиеся структурными компонентами образовавшейся разупорядоченной фазы, стабилизируют ее и препятствуют образованию агрегатов [18,19], что приводит к зависимости скорости формирования MeAl_2O_4 от количества воды в исследованной композиции.

При добавлении в композиции ПАВ затраты механической работы на преодоление межмолекулярных сил, диспергирование и разупорядочивание реагирующих веществ значительно уменьшаются благодаря эффекту адсорбционного понижения прочности [20]. При достижении порошками при МО определенной удельной поверхности образуются молекулярно-плотные агрегаты, частицы которых связаны между собой очень слабо [21].

Механоактивированные композиции обладают большой поверхностной активностью, т. к. накопленные в поверхностных слоях кристаллов большие запасы энергии деформации освобождаются при нагревании проб и реализуются в формировании кристаллической структуры МК в мягких условиях термической обработки. Механохимический синтез позволил снизить температуру образования кристаллического МК на 500°C и существенно сократить его продолжительность по сравнению с традиционным твердофазным термическим промышленным синтезом. Кристаллический МК обладает “памятью материи” [4] – он наследует структурные особенности, дисперсность и молекулярно-плотные агрегаты механоактивированного разупорядоченного МК. При кратковременном механическом воздействии в присутствии очень малых количеств ПАВ, образующего на поверхности частиц монослой, молекулярно-плотные агрегаты полностью разрушаются и распадаются на отдельные субмикроразмерные частицы (“доизмельчение”). Механосорбционная активация частиц МК, покрытых мономолекулярным слоем ПАВ, способствует развитию высоких значений активного энергетического барьера отталкивания частиц друг от друга, как отдельных, так и связанных в агрегаты [21].

Введение в корунд модифицирующих добавок в виде твердых растворов MgAl_2O_4 , MnAl_2O_4 , ZnAl_2O_4 обеспечивает за счет образования эвтектического расплава спекание корундовой керамики до высокой плотности при пониженных температурах, регулирует ее микроструктуру, позволяет повысить ее прочность и технологические свойства.

Таким образом, показана принципиальная возможность получения субмикрорасплав кристаллического корунда, модифицированного ионами Mg^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , механохимическим синтезом из различных гидратированных соединений алюминия и двух-

валентных элементов с последующей термической обработкой, проводимой в мягких условиях, и кратковременным “доизмельчением”.

ԵՆԹԱՄԱՆԴԱՔՑՈՒՐԵՂԱՅԻՆ ԲԱՐԵՓԱԽՎԱԾ ԿՈՐՈՒՆԴԻ ՄԵԽԱՆԱՔԻՄԻԱԿԱՆ ԿԱՐԾՐԱՓՈՒԼԱՅԻՆ ՄԻՆԹԵԶ

Ա. Ա. ԽԱՆԱՄԻՐՈՎԱ, Հ. Բ. ՀԱԴԻՄՍՅԱՆ և Լ. Պ. ԱՊՐԵՍՅԱՆ

Մշակված են ալյումինի, մագնեզիումի, մանգանի, ցինկի տարրեր հիդրատացված միացություններից “մեղմ” մեխանաքիմիական սինթեզով կարծր լուծույթների ստացման լավագույն պայմանները: Մշակված են կարծր լուծույթների հետագա ջերմային մշակման և ստացված շպինելների կարճատև մեխանատրաման մշակման՝ ենթամանրաբյուրեղային ոչ ագրեգացված բարեփոխված կորունդի ստացման, լավագույն պայմանները:

MECHANOCHEMICAL SOLID PHASE SYNTHESIS OF SUBMICROCRYSTALLINE MODIFIED CORUNDUM

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

M.G.Manvelyan Institute of General and Inorganic Chemistry NAS RA
10 h., 2 tup., Argutyan str., 0051, Yerevan, Armenia
Fax: (374 10) 23 12 75. E-mail: ionx@armline.am

The “soft” mechanochemical solid phase synthesis of solid solutions of aluminium with bivalent elements (Me – Mg, Mn, Zn) from $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Me}(\text{OH})_2$, $\text{Me}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MeCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. $n\text{H}_2\text{O}$ has been worked out. The optimal conditions for the “soft” mechanochemical solid phase synthesis (acceleration of centrifugal forces in the centrifugal planetary mill – 12g, expositions time – 20-30 min, addition – 4 % nonionic surface-active substance) are determined. It is shown that solid solutions of Al with Mg, Mn, Zn under optimal conditions of thermal decomposition (temperature – 1050-1075°C, expositions time – 2 hours, addition – 0,2-0,4 % AlF_3) followed by transitory mechanosorption treatment (acceleration of centrifugal forces – 8 g, expositions time – 2-3 min, addition – 0,07 % surface-active substance) gave submicrocrystalline (0,06-0,08 mkm) non-aggregated modified corundum of Mg^{2+} -, Mn^{2+} -, Zn^{2+} - ions.

The method is based on prevention of formation of large crystals and aggregates of modified corundum at all the stages of its synthesis.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Макаров Е.С. Изоморфизм атомов в кристаллах. М., Атомиздат, 1973, 288с.
- [2] Кайнарский И.С., Дегтярева Э.В., Орлова И.С. Корундовые огнеупоры и керамика. М., Metallurgia, 1981, 167с.
- [3] Лукин Е.С. // Огнеупоры и техническая керамика. 1996, №4, с.2.
- [4] Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции. М., Химия, 1978, 360с.
- [5] Харитонов Ф.Я., Вишневская С.С., Барышников Г.И., Салюк Ю.В. // Огнеупоры, 1986, №1, с.15.
- [6] Ozawa M., Kato O., Suzuki S. // J. Mater. Sci. Lett., 1996, v.15, №7, p.56.
- [7] Бакунов В.С., Лукин Е.С. // Стекло и керамика, 2008, №4, с.14.
- [8] Бутягин П.Ю. // Успехи химии [Russ. Chem. Rev. (Engl. Transl.)], 1994, т.63, №12, с.1031.
- [9] Бутягин П.Ю. // Коллоидный журнал [Russ. Colloid J. (Engl. Transl.)], 2003, т.65, №5, с.706.
- [10] Болдырев В.В. // В сб. научн.тр: Механохимический синтез в неорганической химии. Новосибирск, Наука, СО, 1991, с.3.
- [11] Вест А. Химия твердого тела. Теория и практика, М., Мир, 1988, ч.1, 556 с.
- [12] Аввакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов, Новосибирск, Наука, СО, 1986, 305с.
- [13] Tetuijin J., Mackenzic K.J.D., Schmucker M. // J. Europe Ceram. Soc., 2000, v.20, №4, p.413.
- [14] Аввакумов Е.Г., Косова Н.В., Девяткина Е.Г. // В сб.: Химия твердого тела и новые материалы. Екатеринбург, Изд. УрО РАН, 1996, т.1, с.5.
- [15] Луханин М.В., Аввакумов Е.Г., Павленко С.И. // Огнеупоры и техническая керамика. 2006, №2, с.30.
- [16] Бутягин П.Ю., Повстугар И.В. // ДАН [Russ. Dokl. Chem. (Engl. Transl.)], 2004, т.398, №5, с.635.
- [17] Браун М., Доллимор Д., Галвей А. Реакции твердых тел. М., Мир, 1983, 360с.
- [18] Шапкин В.Л. // В сб. науч. тр.: Механохимический синтез в неорганической химии. Новосибирск, Наука, СО, 1991, с.237.
- [19] Осокин А.П., Сулименко Л.М. // Труды Международной научно-практической конференции "Наука и технология силикатных материалов – настоящее и будущее". М., РХТУ, 2003, т.1, с.144.
- [20] Ребиндер П.Л. // Коллоид. журнал [Colloid. J. USSR (Engl. Transl.)], 1958, т.20, №5, с.527.
- [21] Ходаков Г.С. // Коллоид. журнал [Russ. Colloid. J. (Engl. Transl.)], 1998, т.60, №5, с.684.