

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

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

УДК 661.862:541.182.023.4:666.762.36

РАЗРАБОТКА РАЗЛИЧНЫХ СПОСОБОВ ПОЛУЧЕНИЯ
УЛЬТРАДИСПЕРСНОЙ АЛЮМОМАГНИЕВОЙ ШПИНЕЛИ

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 различные методы синтеза ультрадисперсной алюмомагниевои шпинели с последовательным применением способов химического осаждения, термолиза и механосорбционной активации.

Библ. ссылок 35.

Решение многих задач современности, создание новых высокотемпературных процессов и установок обусловлено применением корундовых огнеупоров и керамики, выдерживающих большие химические, электрические, статические, динамические, циклические нагрузки и работающих в условиях агрессивных сред и высоких температур. Плотные корундовые материалы широко применяются в различных отраслях промышленности. Помимо традиционных областей применения – керамика, абразивы, катализаторы, ультрадисперсный корунд может быть применен в электронике, для производства полупрозрачных труб для натриевых ламп, плат для интегральных схем, при изготовлении тепловых оболочек и сопел управляемых ракет, обтекателей радиолокационных систем, элементов легковесной брони, двигателей внутреннего сгорания [1]. Корундовая керамика исключительно перспективна [2,3], поскольку она позволяет решать важнейшие научные и технические проблемы, связанные с развитием новой техники.

Введение в корунд в небольших количествах модифицирующих добавок, в частности оксида магния, оказывает благоприятное влияние на процесс получения огнеупоров и керамики и на их свойства [4-7]. Корундовая керамика на основе алюмомагниевои шпинели (AMgIII) обладает низким коэффициентом термического расширения, высокой

огнеупорностью, твердостью, прочностью, износостойкостью, низкой теплопроводностью, и потому проблема синтеза такой керамики очень актуальна.

Традиционные промышленные способы получения корундовой керамики имеют ряд существенных недостатков – высокие температуры; длительность и многостадийность как процесса получения корунда из полидисперсного агрегированного промышленного глинозема с неустойчивыми свойствами, так и его обжига; неравномерность распределения в корунде добавок; трудно регулируемая микроструктура керамики и невысокий уровень ее свойств. Применение в традиционных технологиях активированного высокодисперсного корунда может значительно удешевить и упростить процесс получения корундовой керамики с заранее заданными свойствами. Общеизвестно явление “топохимической памяти” [4], т. е. воспроизводимости свойств химических предшественников синтезируемого твердого тела при химических реакциях. Разработаны различные способы синтеза АМgIII путем перевода взаимодействующих компонентов в высокодисперсное состояние [8-16]. Успехи в области создания новых видов керамики в последнее время связаны с развитием химических методов получения исходных высокодисперсных порошков [8-15, 17, 18].

Целью данной работы было исследование условий получения субмикроструктурированного модифицированного корунда (МК) с последовательным применением способов химического осаждения, термолиза и механической активации.

Экспериментальная часть

Для синтеза МК в качестве исходных реагентов применялись азотнокислые соли алюминия и магния, кристаллогидрат гидроксид-карбоната магния $3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1) и уротропин (гексаметиленetetрамин $(\text{CH}_2)_6 \cdot \text{N}_4$) (2) реактивных квалификаций “ч.д.а.” и “х.ч.”, а также неионогенное поверхностно-активное вещество ОП-7. Проводилось как гетерогенное, так и гомогенное химическое осаждение следующими способами.

а) Гетерогенное химическое осаждение. К насыщенному раствору $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (3) постепенно добавляли малорастворимый в воде 1 при соотношении компонентов (в пересчете на оксиды) 98 : 2 (масс.%). Соль магния, показывающая щелочную реакцию, реагировала с раствором 3 с выделением CO_2 и образованием геля. Гель отделяли от маточного раствора и промывали на фильтре под вакуумом при масс. отн. 1:3 дистиллированной водой до отсутствия ионов примесей в промывных водах. Промытый гель смачивали 0,1% раствором ОП-7 при масс. отн. 1:0,5 для улучшения его реологических свойств и высушивали в сушильном шкафу при 110°C до образования ксерогеля.

б) Гомогенное химическое осаждение в присутствии ОП-7. К смешанному насыщенному раствору 3 и $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (4) с соотношением компонентов (в пересчете на оксиды) 98 : 2 (масс.%) приливали при тщательном перемешивании 4 масс.% ОП-7 в ка-

честве структурирующей добавки и нагревали раствор на водяной бане. Гидрогель, образовавшийся в результате гидролиза раствора солей, сушили при 110°C до образования ксерогеля. Нагретый ксерогель перемешивали с холодной дистиллированной водой при масс. отн. 1 : 3. Операцию проводили дважды. В результате такой обработки из ксерогеля вымывались остаточные соли и он самопроизвольно рассыпался на мельчайшие частицы – происходило его “химическое диспергирование” [19]. Ксерогель промывали дистиллированной водой при масс. отн 1 : 3 до окончательного отсутствия в промывных водах NO_3^- -иона и высушивали.

в) Гомогенное химическое осаждение в присутствии 2 (метод “возникающего реагента”). К смешанному насыщенному раствору азотнокислых солей алюминия и магния того же состава, что в способе б), при 10°C и тщательном перемешивании приливали 4 масс.% 2 в качестве вспомогательного гидролизующего реагента. Через 15 мин раствор нагревали на водяной бане. Гидрогель, образовавшийся в результате гидролиза смешанного раствора, промывали на фильтре под вакуумом дистиллированной водой при масс. отн. 1 : 3 до полного отсутствия ионов примесей в промывных водах. К промытому гидрогелю добавляли 0,1 масс.% ОП-7 и высушивали его при 110°C до образования ксерогеля.

Полученные способами а)–в) ксерогели нагревали в электрической печи с карбидкремневыми нагревателями при скоростях подъема температуры 7 град·мин⁻¹ (до 800°C) с отбором проб через каждые 100°C и 20 град·мин⁻¹ (830-1300°C) с отбором проб через 50°C при выдержке 2 ч при исследованных температурах.

Образовавшийся в оптимальных условиях термической обработки ксерогелей высокодисперсный малоагрегированный МК подвергали кратковременной механической активации (“доизмельчению”) в присутствии 0,05-0,10 масс. % ОП-7 в планетарной центробежной мельнице САНД при различных технологических параметрах – скорости вращения барабанов (W) 160-320 об·мин⁻¹, продолжительности (τ) 1-10 мин, центробежной нагрузке 7-12g.

Методом рентгенографического анализа на дифрактометре “ДРОН – 4” (CuK_α -излучение, никелевый фильтр) проводили изучение фазового состава веществ, образующихся на всех этапах синтеза МК. В промежуточных и конечных пробах расчетным путем устанавливали полноту превращения гидроксида и оксида магния в шпинель по содержанию в реакционной смеси непрореагировавшего MgO, который, в отличие от MgAl_2O_4 , легко растворяется в 20 % растворе NH_4Cl [20].

Дисперсность получаемых порошков определяли известными методами оптической [21] и электронной микроскопии на микроскопах “Полам Р-112” и “Tesla”, соответственно.

Результаты и их обсуждение

При постепенной подаче твердого **1** в насыщенный раствор **3** локальные пересыщения раствора значительно меньше, чем при гетерогенном осаждении с применением осадителя в виде раствора. **1** в качестве осадителя (способ а)) оказался, как показали проведенные нами сравнительные опыты, более эффективным, чем применяемый некоторыми исследователями [22-24] $MgCO_3 \cdot nH_2O$. Гомогенное химическое осаждение (способы б), в) исключало необходимость применения осадителей, т. к. взаимодействие между Al^{3+} , Mg^{2+} и H_2O происходило во всем объеме раствора солей. Гомогенное химическое осаждение позволило равномерно распределить в реакционной смеси и образующихся аморфных осадках малые количества Mg^{2+} -ионов. ОП-7, добавляемое в реакционную смесь и к гидрогелю перед сушкой, понижает поверхностное натяжение на границах раздела фаз и свободную поверхностную энергию дисперсных частиц осадка, создает в растворе и в геле пространственный барьер, мешающий непосредственному контакту между частицами, и обеспечивает сохранение их дисперсности [25]. ОП-7 не коагулирует в растворах минеральных солей, его действие не зависит от pH среды, чем оно выгодно отличается от применяемой в некоторых исследованиях полиакриловой кислоты.

2 является слабым основанием, и при его гидролитическом разложении в кислой среде выделяются ионы NH_4^+ , которые повышают pH раствора и способствуют образованию компактного осадка, легко отмывающегося от водорастворимых примесей.

На рентгенограммах всех ксерогелей отсутствуют отражения, что подтверждает их рентгеноаморфность.

Результаты химического анализа свидетельствуют о том, что у аморфных осадков, полученных способами а)–в), отсутствуют свойства, присущие в отдельности соединениям алюминия и магния, а следовательно, они не являются их механической смесью. Исходя из этого и литературных данных, можно считать доказанным, что при совместном осаждении или гидролизе солей алюминия и магния взаимодействие между ними происходит уже на стадии осаждения на молекулярном уровне с образованием аморфных двойных гидроксидов алюминия-магния (АДГАМ).

Метод “химического диспергирования” [19] основан на свойствах ксерогелей. Гель имеет коагуляционную структуру, образующую пространственную сетку, в частях которой находится дисперсионная среда. При высушивании гель под действием коагуляционных сил уплотняется и преобразуется в пористый неорганический полимер – твердый аморфный ксерогель. Ксерогель, образовавшийся из геля, содержащего в качестве дисперсионной среды водный раствор исходных солей, представляет собой твердое тело, разделенное на блоки с прослойками соли, отложившейся в процессе испарения воды при сушке. Обработка холодной водой нагретого соледержащего ксерогеля приводит к заполнению его пустот, которое сопровождается растворением соли, раздвижением элементов его структуры вследствие возникающего расклинивающего давления и рассыпанием блоков на частицы меньшего размера.

Рассмотрение результатов термического разложения ксерогелей показало, что, несмотря на различия в способах их получения, они в условиях термической обработки ведут себя аналогично. При нагревании до 300-350°C АДГАМ полностью дегидратируются, превращаясь в аморфные твердые растворы оксидов алюминия-магния. Согласно данным рентгенографического анализа, при 420°C в реакционной смеси появляется кристаллическая $AMgIII$, количество которой возрастает при повышении температуры до 830°C. При 1075°C и продолжительности нагрева 3 ч МК, независимо от способа получения прекурсоров, имел полностью сформированную кристаллическую структуру $AMgIII$, состоящей из частиц размером 0,12-0,17 мкм и небольшого количества непрочных агрегатов.

Термическая стабильность аморфных прекурсоров в пределах температур 300-830°C объясняется их морфологическим, дисперсным и химическим составами, в частности, теорией пересыщения Рогинского [26], стабилизирующим действием на аморфную структуру твердого раствора $MgO \cdot Al_2O_3$ газообразных компонентов [27], инертностью систем с высокой гранулометрической однородностью [28, 29]. По теории Рогинского, в образовавшемся при низких температурах аморфном двойном оксиде алюминия-магния (АДОАМ) медленно накапливаются различные дефекты, и лишь тогда, когда в нем пересыщение дисперсностью и избыточная энергия достигнут определенных пределов, полностью формируется кристаллическая структура МК в виде $AMgIII$. Автор [27] считает, что устойчивость аморфной структуры АДОАМ можно объяснить наличием в образцах NO_3^- -ионов, которые стабилизируют ее и только после их удаления происходит образование кристаллической структуры. По мнению авторов [28, 29], термическая стабильность АДОАМ объясняется узкой функцией распределения в них частиц по размерам, т. к. движущая сила порошкообразных систем определяется разностью химических потенциалов крупных и малых частиц.

Большая скорость нагрева МК от 830 до 1075°C способствовала подавлению роста кристаллов $AMgIII$, активизирующегося при 900°C и выше [30], и сохранению дефектов в его структуре, а следовательно, и повышению вклада дефектов в ускорение последующего процесса спекания [31].

После проведения механической активации в оптимальных условиях ($W=320$ об·мин⁻¹, $\tau=5$ мин, 12g, 0,07 масс.% ОП-7) МК состоял из отдельных монокристаллов размером 0,06 – 0,08 мкм.

Положительный технологический эффект кратковременной механической обработки МК в присутствии малого количества ОП-7, образующего на его поверхности мономолекулярный механосорбционный слой [32], достигается за счет уменьшения свободной энергии поверхностных частиц, предотвращения их агрегирования, увеличения дисперсности и дефектности, адсорбционного понижения прочности [25] и перевода частиц в неравновесное состояние.

Полученный МК характеризуется химической однородностью и большой активностью, что объясняется избыточной энергией Гиббса первичных частиц прекурсоров, вызванной тем, что при формировании кристаллической решетки МК система на всех про-

межуточных стадиях находилась далеко от состояния термодинамического равновесия. Высокая дисперсность МК, отсутствие в нем агрегатов и максимальное искажение кристаллической решетки обеспечивались большой скоростью образования зародышей при малой скорости их роста, отсутствием старения осадков, сохранением их дисперсности при сушке в присутствии ПАВ, высокой скоростью кристаллизации МК при 830-1075°C и его механической активацией в оптимальных условиях. Высокая активность ультрадисперсной шпинели, полученной в значительно более мягких условиях, чем по традиционной керамической технологии, согласно литературным данным [5, 33-35], будет способствовать снижению температуры ее спекания, медленному росту частиц, более полному протеканию процесса минералообразования при формировании структуры керамики, увеличению ее механической прочности и термической стойкости.

**ԳԵՐԴԻՍՊԵՐՍ ԱԼՅՈՒՄԱ-ՄԱԳՆԵԶԻՈՒՄԻ ՇՊԻՆԵԼԻ ՍՏՅՄԱՆ ՏԱՐԲԵՐ
ԵՂԱՆԱԿՆԵՐԻ ՄՇԱԿՈՒՄ**

Ա. Ա. ՄԱՆՎԵԼՅԱՆ, Հ. Ռ. ՀԱԴԻՄՈՍՅԱՆ և Լ. Պ. ԱՊՐԵՍՅԱՆ

Մշակված են քիմիական նստեցման տարատեսակ և համասեռ մեթոդներով ստացված ամորֆ երկակի ալյումա-մագնեզիումի հիդրօքսիդներից ակտիվ ենթամանրաբյուրեղային ալյումամագնեզիումային շպինելի եղանակները հետագա ջերմային մշակման և մեխանիկական ակտիվացման կիրառմամբ:

**DEVELOPMENT OF DIFFERENT METHODS FOR ULTRADISPERSE MAGNESIUM-
ALUMINATE SPINEL OBTAINING**

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

M. G. Manvelyan Institute of General and Inorganic Chemistry NAS RA
10, II tupik, Argutyan str., 0051, Yerevan, Armenia
E – mail: ionx@armline.am

As is well-known characteristics and properties of corundum ceramics depend on the activity, dispersion and purity of corundum.

Some methods for the preparation of amorphous double aluminium-magnesium hydroxides obtained by heterogeneous and homogeneous methods of chemical precipitations are described. The method for obtaining submicrocrystalline (in size of crystals 60-80 nm) non-aggregated with enhanced reactivity $MgAl_2O_4$ – spinels for ultradisperse compact advanced corundum ceramics of amorphous double aluminium-magnesium hydroxides has been worked out using their thermal decomposition and transitory mechanical activation of formed $MgAl_2O_4$.

The influence of thermochemical decomposition process on the phase composition changes, on the dispersity change, on formation of non-equilibrium active structure, kinetics of thermal decomposition of aluminium-magnesium hydroxide, its full phase transformation into $MgAl_2O_4$ has been studied.

It is shown, that under optimal conditions of temperature (1075°C), exposition time (3 *hours*), followed by optimal conditions of transitory mechanical activation (expositions time 5 *min*), acceleration of centrifugal forces (12 *g*), aluminium-magnesium hydroxide transforms into non-aggregated submicrocrystalline (60-80 *nm*) modified corundum –aluminium-magnesium spinel.

The method is based on prevention of formation of large MgAl₂O₄ crystals and aggregates at all the stages of its synthesis.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Кулик О.П. // Порошковая металлургия, 1999, №1-2, с. 102.
- [2] Лукин Е.С., Макаров Н.А., Козлов А.И., Попова Н.А. // Конструкции из композиционных материалов, 2007, №1, с. 3.
- [3] Уайтсайдо Дж., Эйглер Д., Андерс Р. Нанотехнологии в ближайшем десятилетии. Прогноз направлений исследования / под. ред. М.К. Роко, Р.С. Уильямса, П. Аливисороса. М., Мир, 2002, 292 с.
- [4] Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции. М., Химия, 1978, 360 с.
- [5] Кайнарский И.С., Дегтярева Э.В., Орлова И.Г. Корундовые огнеупоры и керамика. М., Металлургия, 1981, 167 с.
- [6] Остапенко И.А., Лактионов В.И., Дроздов Г.М. // Огнеупоры и техническая керамика. 2008, №6, с. 11.
- [7] Бакунов В.С., Лукин Е.С. // Стекло и керамика, 2008, №7, с. 17.
- [8] Морозова Л.В., Панова Т.Н., Лапшин А.Е. // ЖПХ [Russ. J. Appl. Chem. (Engl. Transl.)], 1999, т. 72, №4, с. 547.
- [9] Васильева Е.А., Морозова Л.В., Лапшин А.Е., Конаков В.Г. // ЖПХ [Russ. J. Appl. Chem. (Engl. Transl.)], 2002, т.75, №6, с. 898.
- [10] Андрианов Н.Т. // Стекло и керамика, 2003, №10, с. 17.
- [11] Соколовский А.Е., Бобкова Н.М., Радион Е.В. // ЖПХ [Russ. J. Appl. Chem. (Engl. Transl.)], 2003, т. 76, №3, с. 360.
- [12] Бобкова Н.М., Радион Е.В., Поповская Н.Ф. // Огнеупоры и техническая керамика, 2004, №7, с. 29.
- [13] Третьяков Ю.Д., Лукашин А.В., Елисеев А.А. // Успехи химии [Russ. Chem. Rev. (Engl. Transl.)], 2004, т. 73, №9, с. 974.
- [14] Lazau I., Pacurariu C., Ecsedi Z. // Revue Roumaine de Chimie, 2005, v. 50, № 11-12, p. 911.
- [15] Дудкин Б.Н., Бугаева А.Ю., Зайнуллин Г.Г., Рязанов А.Ю. // Тезисы докладов XVIII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. М., Граница, 2007, т. 2, с. 231.
- [16] Икрамова З.А., Кадырова З.Р. // Тезисы докладов Международной конференции по химии и химической технологии. М., ЛЕНАНД, 2007, т. 2, с. 62
- [17] Власов А.С. // Российский химический журнал [Russ. Chem. J. (Engl. Transl.)], 1998, №6, с. 152.
- [18] Бакунов В.С., Лукин Е.С. // Стекло и керамика, 2008, №2, с. 3.
- [19] Рутман Д.С., Торопов Ю.С., Полежаев Ю.М. / В кн.: Научные основы материаловедения. М., Наука, 1981, с. 27.
- [20] Методы химического анализа огнеупорного сырья и изделий (практическое руководство) / под. ред. Е.В. Ермолаевой. Харьков, Металлургия, 1954, 157 с.

- [21] ГОСТ 25734-83. Глинозем. Метод кристаллооптического определения мономеров во фракции, менее или равной 5 мкм. Введен 01.01.84. Продлен до 01.01.99. М., Изд. стандартов, 1983, 5 с.
- [22] Patent Franc. № 2, 428, 002. C01F 7/34. 4.01.1980; Chem. Abstrs, 1980, 80.
- [23] *Морозова Л.В., Васильева Е.А., Лапшин А.Е.* // Труды Международной научно-практической конференции „Наука и технология силикатных материалов: настоящее и будущее”, М., РХТУ, 2003, т. 2, с. 210.
- [24] *Андрианов Н.Т., Файков П.П.* // Труды Международной научно-практической конференции "Наука и технология силикатных материалов: настоящее и будущее”, М., РХТУ, 2003, т. 2, с. 119.
- [25] *Рибиндер П.А., Калиновская Н.А.* // ЖВХО им. Д.И. Менделеева [Mendeleev Chem. J. USSR (Engl. Transl.)], 1959, т. 4, №5, с. 554.
- [26] *Рогинский С. З.* Электронные явления в гетерогенном катализе. М. Наука, 1975, 269 с.
- [27] *Мороз Э.М.* // ЖПХ [Russ. J. Appl. Chem. (Engl. Transl.)], 1996, т.69, №11, с. 1764.
- [28] *Лифшиц И.М., Следов В.В.* // Журнал экспериментальной и теоретической физики [J. Exp. Theor. Phys. USSR (Engl. Transl.)], 1958, т. 35, №2, с. 479.
- [29] *Мамчик А.И., Вертегел А.А., Томашевич К.В., Третьяков Ю.Д.* // ЖНХ [Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.)], 1998, т. 43, №1, с. 22.
- [30] *Нортон Ф.* / В кн.: Кинетика высокотемпературных процессов. М., Metallurgia, 1965, с.167.
- [31] *Гегузин Я.Е., Будников П.П., Гистлинг А.М.* Реакции в смесях твердых веществ. М., Наука, 1961, 487 с.
- [32] *Ходаков Г.С.* // Коллоидный журнал [Russ. Colloid. J. (Engl. Transl.)], 1998, т. 60, №5, с. 684.
- [33] Тонкая техническая керамика / под ред. Х. Янагида. М., Metallurgia, 1986, 278 с.
- [34] *Масленникова Г.Н., Мамаладзе Р.А., Мидзуга С., Коумото К.* Керамические материалы. М., Стройиздат, 1991, 320 с.
- [35] *Бакунов В.С., Беляков А.В., Лукин Е.С., Шаяхметов У.Ш.* Оксидная керамика. М., Изд. РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2007, 584 с.