

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

Հայաստանի քիմիական հանդես 63, №2, 2010 Химический журнал Армении

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 661.862(22+23):666.3.022.69:541.117:621.926.085

**ОБРАЗОВАНИЕ СУБМИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КОРУНДА
ИЗ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ПРЕКУРСОРОВ, ПОЛУЧЕННЫХ КРИОХИМИЧЕС-
КИМ МЕТОДОМ**

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

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

Поступило 30 IV 2009

Разработан способ получения активного субмикрокристаллического корунда путем криохимической обработки различных соединений алюминия с последующими термолизом аморфных прекурсоров и кратковременной механосорбционной активацией корунда.

Библ. ссылок 28.

В настоящее время при создании материалов для современной техники интенсивно разрабатываются новые методы изготовления конструкционной и функциональной керамики. Корундовая керамика многофункциональна – она применяется в металлургии, энергетике, электронике, в радиотехнической, стекольной, химической, атомной, космической промышленности. Исследования, направленные на поиск новых путей и совершенствование уже известных технологий корунда и керамики на его основе, очень актуальны.

Применение в традиционных технологиях корундовой керамики предварительно активированного высокодисперсного корунда может значительно удешевить и упростить процесс получения корундовых изделий с заранее заданными свойствами за счет снижения температуры, сокращения продолжительности, исключения ряда операций и т.д. Все методы активации основаны на общих принципах, главным из которых

является помещение вещества в экстремальные условия путем воздействия на него энергией в различных формах. Среди известных способов увеличения реакционной способности и активности твердых тел одно из первых мест занимает механохимическая активация. Многочисленные исследования показали, что процессы, составляющие сущность механохимической активации, могут быть проведены под воздействием как механической, так и других форм энергии (термохимической, радиационно-термической, плазмохимической, лазерного излучения, криохимической и др.), которые ослабляют связи между частицами и высвобождают новые поверхности [1-7]. Во всех областях механохимии технологический эффект активации достигается за счет отклонения внутренней энергии среды от термодинамических равновесных значений под действием внешних сил, возбуждения электронной подсистемы твердого тела, генерирования точечных дефектов, придания молекулам вещества дополнительной энергии [2,3]. В криолизе химические превращения происходят под действием замораживания и дальнейшего размораживания веществ [8-12]. В результате проведения как механической, так и криохимической активации различных веществ происходят глубокие изменения их структуры, состава и свойств (фазовое, дисперсное и структурное состояния), повышающие их реакционную способность. Было показано [12], что при низких температурах создаются особые условия, позволяющие получать в аморфном состоянии вещества, которые в обычных условиях существуют в кристаллическом виде. Основная идея криолиза состоит в получении однородных компонентов с высокой дисперсностью и фиксации большой гомогенности исследуемых веществ [8,9].

В последнее время среди различных способов увеличения реакционной способности веществ на низкотемпературные воздействия обращается особое внимание [11-13]. Криохимические способы получения ультрадисперсных порошков реализуются в технологии получения твердых окислителей, ферритов, катализаторов, адсорбентов и др. материалов [11-13].

Сведения о воздействии низких температур на гели и суспензии гидроксидов и оксидов алюминия крайне ограничены [14-17].

Целью данной работы было исследование условий криохимической обработки гелей и суспензий гидроксида и оксида алюминия с получением активных высокодисперсных прекурсоров, условий их термического разложения и кратковременной механо-сорбционной активации с получением субмикрористаллического корунда.

Экспериментальная часть

Были приготовлены гидрогели гидроксида алюминия (**1**) методами химического осаждения (пробы 1, 2), водные суспензии (**2**) технического гидроксида алюминия (проба 3) и технического глинозема (проба 4).

Проба 1. Концентрированный раствор $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ при перемешивании быстро приливали к эквимолекулярному буферному раствору ($0.1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ NH}_4\text{OH} + 0.1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ NH}_4\text{Cl}$) при постоянном pH 9.1-9.2, соответствующем изоэлектрической точке, в которой Al^{3+} -ион в водном растворе полностью переходит в осадок, а скорость агрегирования его частиц минимальна [18]. Пульпу для полной гомогенизации перемешивали 2 ч и отстаивали. Образовавшийся **1** отделяли от маточного раствора на фильтре под вакуумом и промывали буферным раствором с концентрацией по NH_4OH $0.02 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, к которому добавляли 0.1% неионогенного поверхностно-активного вещества ОП-7.

Проба 2. Кристаллические соли $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ перемешивали при мол.отн. = 1 : 4, при постепенном добавлении к смеси холодной ($2-3^\circ\text{C}$) дистиллированной воды (**3**) для ее разжижения, после чего к смеси добавляли холодную **3** при отн. = 1 : 3 и выдерживали образовавшуюся пульпу в течение 3 ч при $2-3^\circ\text{C}$. Маточный раствор декантировали, а **1** промывали **3**, к которой было добавлено 0.1% ОП-7.

Проба 3. Технический гидроксид алюминия, представленный гидраргиллитом $\text{Al}(\text{OH})_3$ с размером монокристаллов, слагающих агрегаты, 4-13 мкм и размером агрегатов 13-105 мкм, содержащий 0.43% $\text{R}_2\text{O}_{\text{общ.}}$ (по Na_2O), в течение 1 ч перемешивали с **3** при отн. $\text{H}_2\text{O} : \text{Al}(\text{OH})_3 = 2 : 1$ до образования **2**.

Проба 4. Технический глинозем, состоящий из 30% $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 45% $\gamma_{\text{в}}^{**}\text{-Al}_2\text{O}_3$, 25% $\gamma_{\text{н}}^{**}\text{-Al}_2\text{O}_3$, с размером монокристаллов, слагающих агрегаты, 4-13 мкм и размером агрегатов 13-110 мкм, содержащий 0,390% $\text{R}_2\text{O}_{\text{общ.}}$ (по Na_2O), в течение часа перемешивали с **3** при отн. $\text{H}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 2 : 1$ до образования **2**.

Для проведения криолиза был приготовлен хладагент – хорошо размешанная мелкоизмельченная лед-солевая смесь состава: лед (100 г) + NH_4Cl (20 г) + NaCl (40 г), которая плавится при -30°C . Проводили криокристаллизацию **1** и **2**. Для этого в герметично притертых бюксах их быстро замораживали в охлаждающей смеси до -20°C и выдерживали при этой температуре 8 ч, после чего содержимое бюксов размораживали при комнатной температуре в условиях, исключающих возможность конденсации атмосферной влаги на образцах. Пробы после размораживания промывали **3** при отн. Т : Ж = 1 : 4 для удаления примесных соединений и повышения гидрофобности частиц. Промытые аморфные осадки смачивали 0.1% раствором ОП-7 и сушили при 110°C . Полученные ксерогели (**4**) представляли собой сыпучие непылящие чистые высокодисперсные порошки аморфного гидроксида алюминия псевдобемитового типа (пробы 1, 2), структурно-разупорядоченной (СР) фазы того же брутто-состава, что и исходный технический гидроксид алюминия (проба 3), и СР оксида алюминия, состоящего из 16% $(\alpha+\theta)^{**}\text{-Al}_2\text{O}_3$, 40% $\gamma_{\text{в}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ и 44% $\gamma_{\text{н}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ (проба 4).

Завершающими этапами криотехнологии являлись традиционные технологические процессы твердофазных материалов – дегидратация и термическое разложение гидроксидов алюминия и СР фазы оксида алюминия. Аморфные высокодисперсные **4** всех проб нагревали в электрической печи с карбидкремневыми нагревателями со скоростью подъема температуры $20 \text{ град}\cdot\text{мин}^{-1}$ с промежуточным отбором проб при 200-900°C (с интервалом 100°C) и 1000-1200°C (с интервалом 50°C).

Исходные, промежуточные и конечные пробы исследовались различными способами.

Химический состав проб (содержание примесей) определялся стандартными методами химического анализа [19]. Фазовый состав и структуру Al_2O_3 исследовали рентгенографическим методом на дифрактометре “ДРОН-4” (Cu_K -излучение, никелевый фильтр). Полученные дифракционные положения максимумов и их интенсивности сравнивали с набором межплоскостных расстояний, характерных для Al_2O_3 , по американской картотеке ASTM. Дериватографический анализ проб осуществляли на дериватографе “Q-1500, MOM” (Венгрия). Размеры монокристаллов корунда определяли методами кристаллооптической [20] и электронной микроскопии на микроскопах “ПОЛАМ Р-112” и “TESLA”, соответственно.

Оценку физико-химических и механических свойств полученного корунда, его реакционной способности и пригодности для синтеза керамических композиций проводили путем непосредственного опробования его в условиях спекания с получением корундовой керамики.

Выяснилось, что несмотря на различия в способах получения аморфных и СР прекурсоров, при термической обработке они ведут себя аналогично. При 300-400°C пробы 1-3 разлагались с образованием аморфных оксидов алюминия, остающихся аморфными до 800-850°C, выше которых начиналось образование кристаллического корунда. СР оксид алюминия (проба 4) оставался неизменным до 800°C, выше которой также начиналось образование кристаллического корунда. При температуре 1025°C и продолжительности 2 ч из всех проб образовался хорошо кристаллизованный корунд, не содержащий примесей, с размером кристаллов 0.10-0.12 $\mu\text{м}$. При проведении механосорбционного “доизмельчения” [21,22], заключающегося в кратковременной механической обработке корунда в мягких условиях в планетарной центробежной мельнице (скорость вращения барабанов $260 \text{ об}\cdot\text{мин}^{-1}$, продолжительность 2-3 мин , ускорение центробежных сил 10 g, добавка 0.07% ОП-7), были получены свободно-текучие порошки субмикрорекристаллического корунда с размером кристаллов 0.05-0.06 $\mu\text{м}$ и с содержанием примесей $10^{-4}\%$. На дифрактограммах корунда зафиксированы пики с межплоскостными расстояниями $d = 2.55; 2.09; 1.66 \text{ \AA}$ ($I = 92; 100; 85$), характерными для $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Дериватографические исследования образцов корунда показали, что на кривых DTA, DTG и TG, снятых в режиме нагревания и охлаждения (20-1500-500°C), отсутствуют какие-либо изменения. Корунд обладает высокой чистотой, химической однородностью, микропластичностью, высокой реакционной и спекательной способностью.

Обсуждение результатов

Под влиянием замораживания суспензии гидраргиллита (проба 3) нарушалась его кристаллическая структура, что привело к превращению $\text{Al}(\text{OH})_3$ в СР фазу того же брутто-состава, о чем свидетельствовало уширение пиков на дифрактограммах криообработанных **2** технического гидроксида алюминия по сравнению с дифрактограммой исходного гидроксида алюминия.

Нарушение кристаллической структуры технического глинозема (проба 4) при криохимической обработке суспензии Al_2O_3 сопровождается, как показали данные фазово-минералогического анализа [23], уменьшением устойчивости кристаллической решетки α - Al_2O_3 и γ - Al_2O_3 с преобразованием их в кристаллические решетки менее плотных низкотемпературных фаз.

Аналогичные явления наблюдались нами [24] и при механической активации технического гидроксида алюминия и технического глинозема в центробежной планетарной мельнице. Основные примеси, содержащиеся в техническом гидроксида алюминия и техническом глиноземе, условно подразделяются [25] на адсорбированные поверхностью частиц $\text{Al}(\text{OH})_3$ и Al_2O_3 и отмываемые водой ($\text{R}_2\text{O}_{\text{отм.}}$), не отмываемые водой остатки маточного алюминатного раствора, заполняющего межкристалльное пространство в сростках кристаллов ($\text{R}_2\text{O}_{\text{неотм.}}$), и не растворимые в воде щелочные соединения ($\text{R}_2\text{O}_{\text{нераств.}}$), входящие в состав гидроалюмосиликатов натрия и калия. В результате разрушения сростков кристаллов $\text{Al}(\text{OH})_3$ и Al_2O_3 в процессе их криохимической обработки щелочные соединения $\text{R}_2\text{O}_{\text{отм.}}$ и $\text{R}_2\text{O}_{\text{неотм.}}$ передвигаются на поверхность кристаллов, с которой удаляются при промывке водой.

Причину химических изменений, происходящих в системе после замораживания и размораживания, связывают с поглощением упругой энергии и образованием активных частиц, способных инициировать химические превращения [2,8]. Криохимическая обработка **1** и **2** создает в системе определенную степень пересыщения, благодаря чему частицы криохимически обработанных проб обладают избыточной энергией. При охлаждении **1** и **2** до низких температур происходит кристаллизация связанной воды, находящейся в межмицеллярном пространстве и микродефектах частиц алюминийсодержащих соединений. Свободная вода, заключенная в объеме пор, при переходе в твердое состояние расширяется, что приводит к значительным внутренним напряжениям в структуре вещества, деформации его скелета, ослаблению связи между кристаллами и, как следствие, к снижению прочности [16, 26]. Известно, что с понижением температуры многие материалы переходят из пластического в хрупкое состояние. Разрушение водонасыщенных пористых тел и дисперсных систем при замерзании широко распространено в природе („хладоломкость“) [9]. При охлаждении заметно возрастает потенциальная энергия взаимодействия точечных и примесных дефектов с дислокациями [11]. При замораживании **1**, представляющих собой коагуляционные структуры, всегда имеют место коагуляционные процессы как результат увеличения концентрации электролита в интермицеллярной жидкости при вымораживании растворителя. Возникновение деформаций и раз-

рушение скелета алюминийсодержащих соединений при замораживании **1** и **2** приводит к тому, что после отогревания при комнатной температуре часть интермицеллярной жидкости выделяется в свободном виде. Происходящее при этом упрочнение контактов между кристаллами и релаксация возникающих при замораживании напряжений, происходящая при повышении температуры, способствуют увеличению прочности образующегося корунда. Замороженные **1** и **2** после оттаивания образуют комплексные структуры, а при высушивании при 110°C они уплотняются с преобразованием в пористые неорганические полимеры – твердые аморфные **4**. При достижении ксерогелем определенной удельной поверхности в нем образуются агрегаты, в которых частицы связаны между собой очень слабо [17].

Термическая стабильность аморфных оксидов алюминия в пределах 250-800°C объясняется их морфологическим и дисперсным составами, в частности, теорией пересыщения Рогинского [27].

Накопленные в поверхностных слоях частиц **4** большие запасы энергии реализуются в формировании кристаллических структур в мягких условиях их термической обработки. Криосинтез прекурсоров позволил снизить температуру кристаллизации корунда на 500°C по сравнению с традиционной промышленной технологией. Температура 1025°C, при которой происходит окончательное формирование кристаллической структуры α -Al₂O₃, соответствует температуре Таммана ($T_T \approx 0.5 T_{пл.}$), при которой подвижность частиц в кристаллической решетке γ -Al₂O₃ активизируется, происходит резкое снижение кажущейся энергии активации и увеличение скорости окончательного и полного перехода низкотемпературных форм Al₂O₃ в α -Al₂O₃ [28].

Корунд, полученный при термическом разложении **4**, благодаря эффекту псевдоморфизма и “памяти материи” [5], наследовал молекулярно-плотные агрегаты **4**. При кратковременной механической обработке корунда в присутствии небольшого количества ОП-7, образующего на его поверхности мономолекулярный слой, агрегаты полностью разрушаются и распадаются на отдельные мельчайшие частицы [21]. Такая механосорбционная активация корунда предотвращает образование химических связей между частицами α -Al₂O₃, а следовательно, их укрупнение и дезактивацию, и способствует переводу их в неравновесное состояние, характеризующееся повышенной реакционной способностью и улучшенными пластическими свойствами.

Химическая однородность, чистота, активность и высокая дисперсность получаемых по криотехнологии порошков прекурсоров позволяют снизить энергозатраты на их термическую обработку, измельчение корунда и в дальнейшем провести активированное спекание корундовых керамических смесей в мягких условиях.

**ԵՆԹԱՄԱՆՐԱԲՑՈՒՐԵՂԱՅԻՆ ԿՈՐՈՒՆԴԻ ԳՈՑԱՑՈՒՄԸ ԳԵՐԴԻՍՊԵՐՄԱՅԻՆ
ՊՐԵԿՈՒՐՍՈՐՆԵՐԻՑ, ՍՏԱՑՎԱԾ ԿՐԻՈՔԻՄԻԱԿԱՆ ԵՂԱՆԱԿՈՎ**

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

Մշակված է ակտիվ ոչ ագրեգացված մաքուր ենթամանրաբյուրեղային (50-60 նմ) կորունդի ստացման եղանակը ալյումինի տարբեր միացություններից (հիդրօքսիդի, օքսիդի ժելերից և կախույթներից) կրիոքիմիական սինթեզի միջոցով (-20°C ջերմաստիճանում), հետագա ամորֆ կրիոպրեկուրսորների ջերմային (1025°C) քայքայմամբ և կորունդի կարճատև (2-3 րոպե) մեխանաստրեման մշակմամբ մակերևութաակտիվ նյութի ներկայությամբ:

**FORMATION OF SUBMICROCRYSTALLINE CORUNDUM FROM HIGH –
DISPERSED PRECURSORS OBTAINED BY CRYOCHEMICAL METHODS**

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., Yerevan 0051, Armenia
E-mail: ionx@armline.am

Method for obtaining pure nonaggregated with enhanced reactivity submicrocrystalline (50-60 nm) corundum has been worked out. It involves cryochemical synthesis [at (-20°C)] of various compounds of aluminium (of hydroxides, oxides hydrogels and suspension) followed by low-temperature (1025°C) thermal decomposition of amorphous cryoprecursors and transient mechanosorption treatment of corundum in surface-active substances presence. The reason of chemical transformations occurring in the four investigated systems of hydrogels and suspensions after their freezing and defrosting, is connected with energy absorption and active particles formation which can accelerate chemical transformations. Chemical homogeneity of particles, activity and dispersion of the precursors obtained within hydrogels and suspensions cryochemical processing, allowed to reduce energy consumption for its thermal processing and corundum dispersion. Cryoactivation effect of hydrogels and suspensions investigated systems has been reached at the expense of medium internal energy deflection from the thermodynamic balance under the effect of low temperature.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Берлин А.А.* // Биофизика [Biophysics USSR (Engl. Tranl.)], 1963, т.8, №1, с. 28.
- [2] *Бутягин П.Ю.* // Успехи химии [Chem. Rev. USSR (Engl. Tranl.)], 1971, т.40, №11, с. 1935.
- [3] *Болдырев В.В., Аввакумов Е.Г., Гусев Г.М.* // В сб.: Механохимические явления при сверхтонком измельчении. Новосибирск, Изд.СО АН СССР, 1971, с. 41.
- [4] *Гольданский В.И.* // ЖВХО им. Д.И. Менделеева [Mendeleev Chem. J. USSR (Engl. Tranl.)], 1973, т.18, №1, с. 2.
- [5] *Третьяков Ю.Д.* Твердофазные реакции. М., Химия, 1978, 360 с.
- [6] *Бугаенко Л.Т., Кузьмин М.Г., Полак Л.С.* Химия высоких энергий. М., Химия, 1988, 368 с.
- [7] *Семененко К.Н.* // ЖВХО им. Д.И. Менделеева [Mendeleev Chem. J. USSR (Engl. Tranl.)], 1990, т.35, №5, с. 587.
- [8] *Сергеев Г.Б., Батюк В.А.* Криохимия. М., Химия, 1976, 296 с.
- [9] *Третьяков Ю.Д., Олейников Н.Н., Можжев А.П.* Основы криохимической технологии. М., Высшая школа, 1987, 143 с.
- [10] *Лукин Е.С.* // Огнеупоры и техническая керамика, 1996, №4, с.2
- [11] *Степанов Е.Г., Котельников Г.Р.* // Известия вузов. Химия и хим. технология [Izv. Vuz. Chim. and Chim. Technol. (in Russian)], 2003, т.46, №9, с. 26.
- [12] *Третьяков Ю.Д.* // Успехи химии [Russ. Chem. Rev. (Engl. Tranl.)], 2004, т.73, №9, с.с. 899, 974.
- [13] *Генералов М.В.* // Тезисы докладов Международной конференции по химии и химической технологии, М., ЛЕНАНД, 2007, т.2, с.9
- [14] *Квят Э.И.* // ЖФХ [J. Phys. Chem. USSR (Engl. Tranl.)], 1938, т.12, №5-6, с. 634.
- [15] *Шарыгин А.М., Чухланцев В.Г.* // ЖФХ [J. Phys. Chem. USSR (Engl. Tranl.)], 1968, т.42, №8, с. 2120.
- [16] *Гуревич Н.И., Лавров И.С., Меркушев О.М.* // ЖФХ [J. Phys. Chem. USSR (Engl. Tranl.)], 1982, т.55, №6, с.1409.
- [17] *Федоров Б.М., Фиалко В.М., Нехорошев В.И.* // Химическая промышленность, 1992, №1, с. 5.
- [18] *Лайнер А.И.* Производство глинозема. М., Металлургия, 1961, 619 с.
- [19] ГОСТ 25542.(4-6)-83. Глинозем. Введен 01.01.85, продлен до 01.01.99. М., Изд. стандартов, 1983, 15 с.
- [20] ГОСТ 25734-83. Глинозем. Введен 01.01.84, продлен до 01.01.99. М., Изд. стандартов, 1984, 5 с.
- [21] *Ходаков Г.С.* // Коллоидный журнал [Russ. Colloid. J. (Engl. Tranl.)], 1998, т.60, №5, с. 684.
- [22] *Ходаков Г.С.* // Российский химический журнал [Russ. Chem. J. (Engl. Tranl.)], 2000, т.44, №3, с. 93.
- [23] *Аракелян О.И., Чистякова А.А.* // Труды ВАМИ, 1960, №46, с. 78.
- [24] *Ханамирова А.А., Оганесян П.Л., Апресян Л.П., Согомонян К.Ж., Адимосян А.Р.* // ЖПХ [Russ. J. Appl. Chem. (Engl. Tranl.)], 1996, т.69, №1, с. 25.

- [25] *Строков Ф.Н., Кострак А.А., Прокофьева Р.В.* // Труды ГИПХ, Л.-М., ОНТИ, Химтеоретиздат, 1940, №36, с. 166.
- [26] *Дибров Г.Д., Печенкин О.Я., Мирсоянов В.Н., Остриков М.С.* // Коллоидный журнал [Colloid. J. USSR (Engl. Tranl.)], 1972, т.34, №1, с. 43.
- [27] *Рогинский С.З.* // ЖФХ [J. Phys. Chem. USSR (Engl. Tranl.)], 1941, т.15, №1, с. 1.
- [28] *Tammann G.* Lehrbuch der Metallkunde. Berlin, 1929, 250 s.