

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ  
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ  
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ  
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 63, №3, 2010 Химический журнал Армении

УДК 661.862:666.3.022.69:541.117:621.962.085

ОБРАЗОВАНИЕ СУБМИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КОРУНДА,  
МОДИФИЦИРОВАННОГО ИОНАМИ  $Mg^{2+}$  И  $Mn^{2+}$ ,  
ИЗ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ПРЕКУРСОРОВ, ПОЛУЧЕННЫХ  
КРИОХИМИЧЕСКИМ 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. Аргутяна 2-ой пер., №10

Факс: (374 10) 23 12 75 E-mail: ionx@armline.am

Поступило 30 IV 2009

Разработан способ получения активных субмикрокристаллических алюмомагниевого и алюмомарганцевой шпинелей путем криохимической обработки соединений алюминия, магния и марганца с последующими термолизом получаемых высокодисперсных прекурсоров и кратковременной механосорбционной активацией шпинелей.

Библ. ссылок 25.

В условиях научно-технического прогресса и формирования новых отраслей техники постоянно растет роль корундовых керамических материалов, способных успешно заменять синтетические, полимерные пластические массы и многие дефицитные металлы (кобальт, хром, вольфрам, никель, тантал) [1-4]. Интенсификация технологических процессов в металлургии, космонавтике, авиа-, автомобиле- и ракетостроении, развитие электроники и атомной энергетики требуют создания корундовых материалов, имеющих ряд специальных свойств.

Введение в корундовую керамику (1) оксидов магния и марганца, образующих с корундом (2) эвтектические расплавы, позволяет повысить технологические и эксплуатационные характеристики керамики и регулировать ее микроструктуру. В соответствии с существующими точками зрения [1, 2, 5-8],  $MgO$  и  $MnO$ , добавляемые к  $Al_2O_3$  в количестве 0.2-5.0 масс.%, образуют с ним алюмомагниевого и алюмомарганцевую шпинели –  $MgAl_2O_4$  (AMgIII) и  $MnAl_2O_4$  (AMnIII), которые тормозят рост кристаллов 2 при спекании и способствуют формированию керамики с почти теоре-

тической плотностью, низкой теплопроводностью, низким коэффициентом термического расширения и высокими диэлектрическими свойствами.

Корундовая керамика (**1**) на основе  $AMgIII$  и  $AMnIII$  в промышленном масштабе производится твердофазным синтезом из глубокопрокаленного глинозема и хлоридов магния или марганца [1]. Главными недостатками традиционного метода получения **1** на основе шпинелей являются длительность и высокие температуры как получения модифицированного корунда (1550–1600°C), так и его спекания (1650–1750°C), и многостадийность всего процесса. Снижения температуры и увеличения скорости спекания керамики можно достигнуть повышением чистоты, дисперсности, активированием исходных компонентов и обеспечением равномерного распределения вводимых модификаторов по всему объему частиц  $Al_2O_3$  [9].

Криолиз считается универсальным методом получения многокомпонентных прекурсоров с высокой чистотой, большой активностью и дисперсностью. Криохимическая технология основана на сбалансированном сочетании процессов быстрого охлаждения растворов, гелей или суспензий, содержащих в дисперсном состоянии соединения металлов, входящих в состав синтезируемого материала, дальнейшего нагревания с получением высокодисперсных солевых прекурсоров и термического разложения последних [10,11]. Поскольку понижение температуры повышает селективность химического взаимодействия, криохимия открывает путь к получению чистых целевых материалов [10].

Нами показано [12], что криохимическая обработка гелей и суспензий гидроксида и оксида алюминия способствовала получению из криопрекурсоров в мягких условиях их термической обработки субмикроструктурного корунда, практически не содержащего примесей, не агрегированного и очень реакционноспособного.

В литературе нам не удалось найти сведений об образовании  $AMgIII$  и  $AMnIII$  из прекурсоров, получаемых криохимическим методом.

Целью данной работы было изучение возможности и разработка условий получения субмикроструктурного корунда, модифицированного ионами  $Mg^{2+}$  и  $Mn^{2+}$ , из прекурсоров, полученных криохимической обработкой гидрогелей, содержащих ионы  $Al^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$  и  $Mn^{2+}$ .

### Экспериментальная часть

В качестве исходных реагентов применялись химические реактивы  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  (**3**),  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (**4**),  $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (**5**),  $MgCO_3 \cdot 3H_2O$  (**6**),  $(NH_4)_2CO_3$  (**7**) квалификаций “ч.д.а.” и “х.ч.”,  $NaAlO_2$  (метаалюминат натрия) (**8**),  $3MgO \cdot Al_2O_3 \cdot 8H_2O$  (алюминат магния октагидрат) (**9**),  $3MnO \cdot Al_2O_3 \cdot 8H_2O$  (алюминат марганца октагидрат) (**10**), а также неионогенное поверхностно-активное вещество ОП-7.

Проводилось как гетерогенное, так и гомогенное химическое осаждение следующими способами.

**Способ 1.** К насыщенному раствору **3** постепенно добавляли мало растворимый в воде **6** при соотношении компонентов (в пересчете на оксиды) 98:2. Соль магния, показывающая щелочную реакцию, реагировала с кислым раствором **3** с выделением  $\text{CO}_2$  и образованием плотного однородного геля. Гель отделяли от маточного раствора фильтрованием под вакуумом и промывали на фильтре небольшим количеством дистиллированной воды (**11**).

**Способ 2.** Кристаллические соли **3** и **4** при комнатной температуре 2 ч перемешивали с насыщенным раствором **7**, взятым в количестве, обеспечивающем оптимальные значения в реакционной смеси pH 9.1-9.2, и необходимые количества  $\text{NH}_4\text{OH}$  и  $\text{CO}_2$ . Образовавшийся осадок отделяли от маточного раствора декантацией и один час без перемешивания выдерживали в разбавленном растворе  $\text{NH}_4\text{OH}$  для растворения большей части ионов  $\text{NO}_3^-$ . Гидрогель промывали на фильтре под вакуумом (**11**), насыщенной  $\text{CO}_2$  – газом, до удаления ионов примесей.

**Способ 3.** Такой же, как способ 2, но с использованием кристаллических солей **3** и **5**.

**Способ 4.** Смешанный насыщенный раствор **3** и **4**, к которому добавляли 0.5 % ОП-7, при 3°C и постоянном перемешивании вливали в насыщенный раствор **7**, взятый в количестве, обеспечивающем оптимальные значения в реакционной смеси pH,  $\text{NH}_4\text{OH}$  и  $\text{CO}_2$ . Образовавшуюся суспензию отстаивали 1 ч, гидрогель отделяли от маточного раствора декантацией и насыщали  $\text{CO}_2$ -газом для сохранения аморфного состояния и предохранения от агрегирования, после чего гидрогель промывали **11**, насыщенной  $\text{CO}_2$ -газом, до удаления из него примесей.

**Способ 5.** Такой же, как способ 4, но с использованием смешанного насыщенного раствора **3** и **5**.

**Способ 6.** Кристаллический, хорошо растворимый в воде **8** и рыхлый тонкодисперсный порошок **9** перемешивали при соотношении компонентов (в пересчете на оксиды) 98:2, к смеси постепенно добавляли при перемешивании небольшое количество **11** и 4 % ОП-7 в качестве структурирующего агента. Смесь разбавляли **11** и нагревали на водяной бане. При гидролизе солей образовался гидрогель, который промывали под вакуумом небольшим количеством **11**.

**Способ 7.** Такой же, как способ 6, но с использованием **8** и **10**.

Для проведения криокристаллизации гидрогелей, полученных способами 1-7, их помещали в герметично притертые бюксы, быстро замораживали в лед-солевой смеси состава лед (100 г) +  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (20 г) +  $\text{NaCl}$  (40 г) до температуры -20°C и выдерживали при этой температуре 6 ч. Через 6 ч бюксы быстро размораживали в условиях, исключающих возможность конденсации атмосферной влаги на образцах. После размораживания пробы промывали на фильтре холодной **11** при отн. Т : Ж = 1:4

для полного удаления примесей и повышения гидрофобности частиц. Промытые аморфные осадки смачивали 0.1% раствором ОП-7 и сушили при 110°C. Образовавшиеся ксерогели представляли собой сыпучие непылящие аморфные порошки. Аморфные прекурсоры нагревали в электрической печи с карбидкремневыми нагревателями при скорости подъема температуры 15 град/мин<sup>1</sup> с промежуточным отбором проб при 300-750°C (с интервалом в 100°C) и 800-1200°C (с интервалом в 50°C) и изотермической выдержкой 2 ч.

Исходные, промежуточные и конечные пробы исследовали различными способами. Содержание примесей в пробах определялось стандартными методами химического анализа, фазовый состав и структура проб исследовались рентгенографическим методом на дериватографе “ДРОН-4” (Cu<sub>Kα</sub>-излучение, никелевый фильтр), а дериватографический анализ осуществлялся на дериватографе “Q-1500, MOM” (Венгрия).

Дисперсность получаемых AMgШ и AMnШ определяли стандартными методами кристаллооптического анализа и электронной микроскопии на микроскопах “ПОЛАМ Р-112” и “TESLA”, соответственно, а также рентгенографическим методом по уширению максимумов интерференционных линий 2.41 Е (для MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) и 2.47 Е (для MnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) [15].

Выяснилось, что несмотря на различия в способах получения гидрогелей, подвергнутых криокристаллизации, криопрекурсоры при термической обработке ведут себя идентично. При 300-350°C они полностью дегидратировались и превращались в рентгеноаморфные твердые растворы оксидов алюминия-магния и алюминия-марганца, которые оставались в аморфном состоянии до 800°C. Выше 800°C начиналась кристаллизация AMgШ и AMnШ. При 1025°C в течение 2 ч были получены хорошо кристаллизованные шпинели, представленные отдельными монокристаллами размером 0.10-0.12 мкм с небольшим количеством нестойких агрегатов. Полученные шпинели подвергали кратковременной механической активации в планетарной центробежной мельнице САНД. В оптимальных мягких условиях механической активации (скорость вращения барабанов 260 об/мин<sup>1</sup>, продолжительность 2 мин, центробежное ускорение 10 g, добавка 0.07 % ОП-7) были выделены субмикрочисталлические шпинели с размером монокристаллов 0.04-0.05 мкм и содержанием примесей 10<sup>-3</sup>-10<sup>-4</sup>%. На дифрактограммах AMgШ и AMnШ зафиксированы пики с межплоскостными расстояниями 2.41; 1.41; 2.00 Å и 2.47; 2.90; 1.579 Å, характерные для MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и MnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, соответственно [16].

## Обсуждение результатов

Результаты химического анализа свидетельствуют о том, что у аморфных осадков, полученных способами 1-7, и у ксерогелей, выделенных после их криокристаллизации, отсутствуют свойства, присущие в отдельности соединениям Al, Mg, и Mn, а следовательно, они не являются их механической смесью. Исходя из этого и литературных данных [4, 17-19], можно считать доказанным, что уже на стадии совместного осаждения или гидролиза солей Al, Mg, и Mn взаимодействие между ними происходит на молекулярном уровне с образованием аморфных твердых растворов. Такие твердые растворы представляют собой полимеры, в которых атомы растворителя и растворенного вещества связаны друг с другом посредством оксомостиков в единую неупорядоченную текстуру [4]. При этом атомы магния и марганца, согласно [20], повышают дисперсность  $Al(OH)_3$  и вводят в него дефекты, изменяющие в нужном направлении структурные, механические и электрические свойства образующегося модифицированного корунда.

При замораживании аморфных твердых растворов заметно возрастает потенциальная энергия взаимодействия в них точечных и примесных дефектов с дислокациями. Разрушению частиц дисперсных систем способствует расклинивающее действие тонких водных пленок, связанных с градиентом потенциальной поверхностной энергии, усиливающееся при низких температурах, а также объемное расширение воды при кристаллизации, вызывающее избыточное давление на ограниченной поверхности [21, 22].

Замораживание гидрогелей, полученных способами 1-7, привело к значительному изменению их свойств, уменьшению седиментационного объема осадков и их влажности, значительному повышению дисперсности [22].

Реакционные смеси при осаждении гидрогелей и гидрогели, выделенные после их криокристаллизации, имеют, как всякие гели, развитую поверхность и большое поверхностное натяжение. Раствор ОП-7, адсорбируясь на поверхности частиц геля, формирует оболочки, образующие коагуляционные структурированные связи между частицами, ослабляет их притяжение и тем самым предотвращает их агрегацию.

Наблюдаемая термическая стабильность аморфных твердых растворов оксидов Al и Mg, Al и Mn в пределах 300-800°C может быть объяснена их морфологическим и дисперсным составами. Согласно теории пересыщения Рогинского [23], в образовавшихся при низких температурах аморфных твердых растворах при нагревании медленно накапливаются различные дефекты, и лишь тогда, когда в них пересыщение дисперсностью и избыточная энергия Гиббса достигнут определенных пределов, начинает формироваться кристаллическая решетка шпинелей. Торможение кристаллизации  $AMg_3$  и  $AMn_3$  при нагревании аморфных прекурсоров объясняется также "эффектом взаимной защиты от кристаллизации" компонентов твердых растворов [4].

Низкую температуру образования кристаллических шпинелей можно объяснить тем, что твердые растворы  $Al_2O_3$  с  $MgO$  и  $MnO$  образовались еще на стадии осаждения, благодаря чему диффузионные препятствия при их нагревании и энергия активации этого процесса сведены к минимуму.

При кратковременной механической активации шпинелей добавляемое ОП-7 смачивало их поверхность мономолекулярным слоем, частицы ОП-7 диффундировали по их стерическим дефектам [24]. Такая механосорбционная активация способствовала не только увеличению дефектности кристаллов шпинелей, диспергированию частиц под действием капиллярных сил в результате адсорбционного понижения прочности [25] и предотвращению их агрегирования, но и разрушению агрегатов, образовавшихся в шпинелях при термическом разложении аморфных прекурсоров [24]. Кроме того, механосорбционная активация содействовала переводу шпинелей в неравновесное состояние, характеризующееся повышенной реакционной способностью и улучшенными пластическими свойствами [24].

Таким образом, в результате проведенных исследований были получены субмикроструктурные шпинели в значительно более мягких условиях (при температурах на  $500^\circ C$  ниже), чем по традиционной промышленной технологии. Высокая чистота, большая дисперсность и активность полученных шпинелей, согласно литературным данным [1, 2, 5], способствуют снижению температуры спекания керамики, медленному росту ее частиц и более полному протеканию процесса минералообразования, а также увеличению ее механической и термической стойкости.

**ԵՆԹԱՄԱՆՐԱՔՅՈՒՐԵՂԱՅԻՆ ԿՈՐՈՒՆԴԻ՝  $Mg^{2+}$  ՈՒ  $Mn^{2+}$ -ԻՈՆՆԵՐՈՎ  
ԲԱՐԵՓՈՒՎԱԾ, ԳՈՅԱՅՈՒՄԸ ԳԵՐԴԻՍՊԵՐՍԱՅԻՆ ՊՐԵԿՈՒՐՍՈՐՆԵՐԻՑ,  
ՍՏԱՑՎԱԾ ԿՐԻՈՔՐԻՍՏԱԿԱՆ ԵՂԱՆԱԿՈՎ**

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

Մշակված է ակտիվ, ոչ ագրեգացված, մաքուր ենթամանրաբյուրեղային (50-60 նմ)  $Mg^{2+}$  ու  $Mn^{2+}$ -իոններով բարեփոխված կորունդի ստացման եղանակը այլումինի, մագնեզիումի և մանգանի տարրեր միացություններից (հիդրօքսիդի, օքսիդի ժելերից և կախույթներից) կրիոքրիմիական սինթեզի միջոցով ( $-20^\circ C$  ջերմաստիճանում), հետագա ամորֆ կրիոպրեկուրսորների ջերմային ( $1025^\circ C$ ) քայքայմամբ և  $Mg^{2+}$  ու  $Mn^{2+}$  - իոններով բարեփոխված կորունդի կարճատև (2-3 րոպե) մեխանոսորբիոնային մշակմամբ մակերևութաակտիվ նյութի ներկայությամբ:

**FORMATION OF SUBMICROCRYSTALLINE CORUNDUM MODIFIED BY  $Mg^{2+}$ -  
AND  $Mn^{2+}$ -IONS 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, Argutyun Str., Yerevan, 0051, Armenia

Method for obtaining pure nonaggregated with enhanced reactivity submicrocrystalline (50-60 nm)  $Mg^{2+}$  and  $Mn^{2+}$  modified corundum has been worked out. It involves cryochemical synthesis of various compounds of aluminium, magnesium and manganese followed by low-temperature (1025°C) thermal decomposition of amorphous cryoprecursors and transient mechanosorption treatment of Mg- and Mn – spinels in surface-active substances presence.

Cryochemical method is considered a universal method for obtaining of multicomponent precursors of high purity and dispersion.

Within fast freezing of investigated solutions and gels which contain compounds of  $Al^3$ ,  $Mg^2$ ,  $Mn^2$  in the composition of the synthesized modified corundum, spinel precursors were formed. Low temperature raises components chemical interaction selectivity and makes possible obtaining of pure, homogeneous material. Thus freezing of  $Al^3$ ,  $Mg^2$ ,  $Mn^2$ -containing hydrogels has brought to considerable hydrogel properties and dispersion rise.

As a result of the investigation active, fine-grained corundum was obtained at the temperature 400-500°C lower than in traditional industrial technology.

**ЛИТЕРАТУРА**

- [1] *Кайнарский И.С., Дегтярева Э.В., Орлова И.С.* Корундовые огнеупоры и керамика. М., Металлургия, 1981, 167с.
- [2] *Ханамирова А.А.* Глинозем и пути уменьшения содержания в нем примесей. Ереван, Изд. АН Арм. ССР, 1983, 243с.
- [3] Тонкая техническая керамика / под ред. Х. Янагида, М., Металлургия, 1988, 278 с.
- [4] *Масленникова Г.Н., Мамаладзе Р.А., Мидзута С., Коумото К.* Керамические материалы. М., Стройиздат, 1991, 320с.
- [5] *Торопов Н.А., Волынец Ф.К., Удалова Л.В.* // Известия АН СССР. Неорг. материалы [Bull. Acad. Sci USSR. Inorg. Mater. (Engl. Tranl.)], 1970, т.6, №5, с.502
- [6] *Третьяков Ю.Д.* Твердофазные реакции. М., Химия, 1978, 360с.
- [7] *Вест А.* Химия твердого тела. Теория и практика. М., Мир, 1983, ч.1, 556с.
- [8] *Лукин Е.С.* // Огнеупоры и техническая керамика, 1996, №4, с.2
- [9] *Бакунов В.С., Лукин Е.С.* // Стекло и керамика, 2008, №4, с.14
- [10] *Третьяков Ю.Д., Олейников Н.Н., Можяев А.П.* Основы криохимической технологии. М., Высшая школа, 1987, 143с.
- [11] *Третьяков Ю.Д.* // Успехи химии [Russ. Chem. Rev. (Engl. Tranl.)], 2004, т.73, №9, с. 899.
- [12] *Ханамирова А.А., Адимосян А.Р., Апресян Л.П.* // Хим. ж. Армении, 2010, т. 63, №2, с. 205.

- [13] *Белецкий М.С., Дружинина А.К. Каценеленбоген П.Д.* // Труды ВАМИ, 1960, №46, с. 34.
- [14] *Алькенов А., Ахметов С.Ф., Ахметова Г.Л., Исаков У.И.* // В сб.: *Металлургия и обогащение.* Алма-Ата, Изд. МВСО Каз. ССР, 1969, вып.5, с. 37.
- [15] *Сокол В.А., Рахленко Д.А., Бромберг А.В.* // *Обзорная информация. Серия „Реактивы и особо чистые вещества“.* М., Изд. НИИ ТЭКИ, 1978, с. 35.
- [16] *Александров И.В., Валиев Р.В.* // *Физика металлов и металловедение*, 1994, т.77, №6, с. 5.
- [17] *Дзисько В.А., Карнаухов А.П., Тарасова Д.Н.* *Физико-химические основы синтеза окисных катализаторов.* Новосибирск, Наука, 1978, 384 с.
- [18] *Андрианов Н.Т.* // *Стекло и керамика*, 2003, №10, с.17
- [19] *Бобкова Н.М., Радион Е.В., Поповская Н.Ф.* // *Огнеупоры и техническая керамика*, 2004, №7, с.29
- [20] *Павлушкин Н.М.* // Труды МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1962, вып.37, с.135
- [21] *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.
- [22] *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.
- [23] *Рогинский С.З.* // *ЖФХ [J. Phys. Chem. USSR (Engl. Tranl.)]*, 1941, т.15, №1, с. 1.
- [24] *Ходаков Г.С.* // *Коллоидный журнал [Russ. Colloid. J. (Engl. Tranl.)]*, 1998, т. 60, №5, с. 684.
- [25] *Ребиндер П.А., Калиновская Н.А.* // *ЖФХ [J. Phys. Chem. USSR (Engl. Tranl.)]*, 1959, т. 4, №5, с. 554.