

СТРУКТУРА И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПОРОШКОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ХИМИЧЕСКИМ ДИСПЕРГИРОВАНИЕМ АЛЮМИНИЕВО-МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ*

А.Ю. Омаров, О.Л. Сидорцова, Ю.Г. Трифонов, А.Д. Шляпин

Представлены результаты петрографического анализа порошков, полученных химическим диспергированием алюминиево-магниевого сплава, содержащих 0,6 и 6 % (по массе) магния. При промывании порошков использована вакуумная фильтрация. Высушивание порошков проведено при температуре 60–80 °С, термообработка – при температуре 1400 °С с выдержкой в течение 1 ч. Указаны особенности фазового состава и структуры порошков.

Ключевые слова: структура, фазовый состав, порошки оксида алюминия, вакуумная фильтрация, петрографический анализ, термообработка.

Введение

Стремление к созданию новых керамических материалов с улучшенными свойствами в последнее десятилетие привело к возрастанию научного, промышленного, а также коммерческого интереса к ультрадисперсным порошкам. Среди многочисленных методов получения таких порошков значительное внимание уделяют методам химического диспергирования алюминия и алюминиевых сплавов в растворах едкого натра [1]. Этот метод привлекает внимание материаловедов не только потому, что позволяет без значительных затрат получать ценное исходное сырье с наноразмерными частицами, но и потому, что позволяет легировать эти частицы различными элементами.

В данной работе описано получение наноразмерных порошков оксидов алюминия, легированных магнием, методом химического диспергирования алюминиево-магниевого сплава в растворах едкого натра и изучены свойства полученных порошков после сушки и термообработки.

Методика исследования и экспериментальные результаты

Химическое диспергирование алюминиево-магниевого сплава осуществляли путем его обработки 20 %-ным водным раствором едкого натра [2]. Процесс диспергирования проводили в емкости из термо- и химически стойкого

Таблица 1

Показатель pH среды после промывания осадка – продукта химического диспергирования алюминиево-магниевого сплава

Содержание магния в сплаве (по массе), %	Количество промываний									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0,6	12,7	12,3	11,9	11,3	10,0	8,0	7,9	7,4	–	–
6,0	12,9	12,7	12,5	12,0	11,5	10,2	8,3	8,1	7,9	7,7

* Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (государственный контракт №14.В37.21.0937).

стекла при непрерывном теплоотводе и перемешивании.

Полученный из маточного раствора осадок многократно промывали дистиллированной водой и фильтровали путем вакуумной фильтрации.

Изменение показателя pH среды (осадка в виде суспензии) после каждого промывания определяли с помощью pH-метра HI 98108 фирмы Hanna Instruments (Германия). Для исследованных сплавов показатель pH среды до промывания составлял 13,1. Результаты проведенных исследований приведены в табл. 1. Как видно из табл. 1, показатель pH среды уменьшился до значений 7,4 и 7,7, что свидетельствует об уменьшении содержания натрия в порошке.

Термообработку порошка проводили на воздухе при температуре 1400 °С в течение 1 ч (скорость подъема температуры составляла 300 °С/ч). Температурно-временные параметры термообработки устанавливали экспериментально (с использованием данных по термогравиметрическому анализу этих порошков). При выбранной температуре полностью достигался переход гидроксидных составляющих осадка в их высокотемпературные оксидные модификации [3].

Петрографическое исследование фазового состава и структуры исходных порошков

Методом иммерсионных препаратов анализировали следующие алюминиево-магнєвые порошки: пробу 1 (Al–Mg_{0,6%}); пробу 2 (Al–Mg_{6%}); пробу 3 (пробу 1 после термообработки на воздухе при температуре 1400 °С и выдержке 1 ч); пробу 4 (пробу 2 после термообработки на воздухе при температуре 1400 °С и выдержке 1 ч).

Характеристики основных кристаллических фаз, зафиксированных в данных пробах порошков, приведены в табл. 2. Из приведенных данных видно, что основными фазами, входящими в состав осадков – продуктов химического диспергирования алюминиево-магнєвых сплавов, – являются гиббсит и байерит. После термообработки этих осадков на воздухе доминирующими фазами являются гексагональный оксид α -Al₂O₃ и благородная алюмомагнєзистая шпинель Al₂MgO₄, кристаллизующаяся в кубическую сингонию.

Примечательно также то, что условия проведения химического диспергирования алюминиево-магнєвых сплавов позволяют по-

Таблица 2

Характеристики кристаллических фаз порошков оксида алюминия, полученных из алюминиево-магнєвых сплавов в результате термической обработки

Но мер про- бы	Тип пробы	Доминиру- ющие кристалли- ческие фазы	Вид сингонии	Габитус кристаллов	Показатели преломления	Размер кристаллов, мкм
1	Al–Mg _{0,6%} + NaOH → осадок 1	Гиббсит	Моноклинная	Базальные пластинки	$N_g=1,566$ $N_m=1,587$	< 1,0
2	Al–Mg _{6%} + NaOH → осадок 2	Байерит	Не установлен	Чешуйки	$N_p=1,583$	0,5–0,7
3	Осадок 1 после термообработки (1400 °С, 1 ч, на воздухе)	α -Al ₂ O ₃	Гексагональная	Шестигранные призмы	$N_p=1,767$	1,5–1,7 (по основа- нию), 2–3 (по высоте)
		Al ₂ MgO ₄	Кубическая	Квадратные пластинки	$N_p=1,718$	≤ 1,0
4	Осадок 2 после термообработки (1400 °С, 1 ч, на воздухе)	α -Al ₂ O ₃	Гексагональная	Чешуйки	$N_p=1,767$	0,5±0,1
		Твердый раствор Al ₂ O ₃ –MgO	Кубическая	Кубические кристаллы	$N_p=1,734$	≤ 1,0

лучать осадки, состоящие из наноразмерных частиц (400–700 нм). При этом температурно-временные параметры термообработки осадков обеспечивают сохранение в их составе мелких кристаллов (0,5–4,0 мкм). Этот аспект является важным для достижения высокой прочности в материалах с высокоразвитым поровым пространством вследствие эффекта «зонального уплотнения» при спекании.

Кроме того, при петрографическом исследовании проб 1–4 выявлены следующие особенности фазового состава и структуры.

Проба 1. Основная кристаллическая фаза – гидроксид $\text{Al}(\text{OH})_3$, кристаллизующийся в моноклинную сингонию. Габитус кристаллов гидроксидов представляет собой базальные пластинки. Эти наноразмерные кристаллы образуют агрегаты, повторяющие форму пластинок. Длина агрегатов составляет 4–8 мкм, ширина – от десятых долей микрометра до 6 мкм. Гидроксид занимает 80 % площади поверхности агрегата. Кроме этой фазы присутствует фаза, структура которой близка к байеритовой структуре гидроксида алюминия. Эти кристаллы представляют собой плотную однородную массу, не распадающуюся на исходные кристаллы при растирании. Полученные кристаллы объединены в сферолиты размером 6–10 мкм.

Кроме основных форм $\text{Al}(\text{OH})_3$ наблюдаются аутогенные составляющие, которые участвуют в процессе кристаллизации основных форм гидроксида алюминия. Их сингония приближается к моноклинной. Ее можно представить как моноклинную с примесями ионов Na^+ .

В процессе исследования зафиксирована примесная фаза (содержание менее 1 % сверх 100 %), приходящаяся на две основные фазы гидроксида алюминия, – непрерывный твердый раствор NaAlO_2 в сложном гидроксиде NaMgAlOH . Показатель преломления этой фазы ниже, чем показатель NaAlO_2 . При этом наблюдается изменение показателя преломления фазы от центра частицы к ее периферии. Частицы образуют агрегаты неправильной (неизометричной) формы, линейный размер которых составляет 12–16 мкм.

Проба 2. Основная фаза – байерит с ярко выраженной кристаллизацией ($N_p=1,583$). Форма кристаллов – чешуйки размером 0,5–0,7 мкм. Кристаллы объединены в изометричные пористые сферолиты размером 15–25 мкм.

По границам чешуек в агрегатах расположен твердый раствор замещения иона Mg^{2+} в $\text{Al}(\text{OH})_3$ с показателем преломления $N_p < 1,534$. Распределение частиц этой фазы между чешуйками байерита – однородное. Примесной фазы NaAlO_2 не наблюдается.

Анализ данных, полученных при изучении проб 1, 2, показывает, что основными кристаллическими формами гидроксида алюминия, образующимися при химическом диспергировании алюминиево-магниевого сплава, являются гидроксид и байерит. Эти фазы образованы наноразмерными кристаллами, между которыми действуют дисперсионные силы, объединяющие их в агрегаты.

В процессе исследования в составе осадков обнаружены сложные гидроксиды, включающие в себя ионы магния и алюминия, которые являются промежуточной формой благородной шпинели, синтезируемой при последующей высокотемпературной обработке.

Кроме того, в составе осадков наблюдается алюминат натрия в качестве примесной фазы, сохраняемой в результате недостаточного промывания осадков. «Следы» примесной фазы очень сложно удалить путем промывания дистиллированной водой вследствие высокой удельной площади поверхности осадка и его повышенной адсорбционной способности.

Образования нерастворимого осадка $\text{Mg}(\text{OH})_2$ не наблюдается, тогда как ионы Mg^{2+} связываются в твердый раствор NaAlO_2 – NaMgAlOH (проба 1) и в твердый раствор замещения Mg^{2+} в $\text{Al}(\text{OH})_3$ (проба 2).

Проба 3. Основная кристаллическая фаза – фаза $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ кристаллизующаяся в гексагональную сингонию ($N_p=1,767$; межплоскостные расстояния $h, k, l = 2; 0; 8$). Преобладающая форма кристаллов – призматическая (в основании призм – шестигранники). Линейные размеры призматических кристаллов составляют по основанию 1,5–1,7 мкм, по высоте 2–3 мкм. Кристаллы занимают 75–80 % площади поверхности агрегата. Остальные кристаллы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (20–25 %) имеют шаровидную форму, с изометричным габитусом. Размер этих кристаллов составляет 0,8–1,0 мкм.

Наблюдается также фаза благородной шпинели $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--MgO}$ в виде идиоморфных кристаллов (природной формы кристаллизации) размером 0,5–1,0 мкм, имеющих кубическую сингонию ($N_p=1,718$), которые кристаллизуются

по границам кристаллов фазы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, образуя сплошные и непрерывные цепочки. Шпинельная фаза занимает 2–3 % площади поверхности агломерата.

Проба 4. Как и в пробе 3, основная кристаллическая фаза – фаза $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ гексагональной сингонии ($N_p=1,767$; $h, k, l = 2; 0; 8$). Эта фаза занимает 85–88 % площади поверхности агломерата. Кристаллы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ имеют форму чешуек. Им присуще распределение по размерам в весьма узком диапазоне: $0,5 \pm 0,1$ мкм (монокристаллических частиц). Чешуйчатые кристаллы объединены в сферолиты, имеющие структуру типа «капуста» размером 50–80 мкм.

По краям кристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ наблюдается фаза твердого раствора $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--MgO}$ ($N_p=1,734$) в виде непрерывных прослоек, которая занимает 12–15 % площади поверхности агломерата. Размеры кристаллов, образующих фазу, составляют 0,5–1,0 мкм.

Анализ данных, полученных при изучении проб 3, 4, показывает, что основными кристаллическими фазами являются фаза $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и фаза благородной шпинели Al_2MgO_4 ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{--MgO}$). Это говорит о завершении перехода γ -модификации оксида алюминия в высокотемпературную α -модификацию, а также о переходе гидратных форм шпинели в благородную шпинель при выбранном режиме термообработки.

При содержании магния в исходном сплаве, равном 6 %, возможно образование монокристаллических наноразмерных кристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($0,5 \pm 0,1$ мкм), а при содержании, равном 0,6 %, размер кристаллов этой фазы почти на порядок увеличивается (1,5–3,0 мкм). Это связано с более эффективным замедлением (в первом случае по сравнению со вторым) увеличения площади поверхности агломератов, занимаемой кристаллами $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ шпинельной фазы, распределенными по их граням. При этом очевидно, что чем больше площадь поверхности агломератов, занятая шпинельной фазой, тем в большей степени снижается их поверхностная энергия, нивелируя движущую силу процесса миграции частиц вследствие рекристаллизации.

Отметим также, что наноразмерные кристаллы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ объединяются в агломераты вследствие действия между ними дисперсионных сил, тогда как кристаллы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ размером более 1 мкм представляют собой самостоятельные частицы.

Для всех проб не зафиксировано присутствия алюмината натрия, что, по-видимому, связано с его термическим разложением ($2\text{NaAlO}_2 \xrightarrow{t} \text{Na}_2\text{O}_{(\text{пар})} + \text{Al}_2\text{O}_3$). Отсюда следует, что сохранение «следов» в осадке после промывания дистиллированной водой не представляет опасности.

Заключение

Показано, что основными кристаллическими формами гидроксида алюминия, образующимися при химическом диспергировании алюминиево-магниевого сплава, являются гиббсит и байерит. Установлено образование сложных гидроксидов, включающих в себя ионы Mg^{2+} и Al^{3+} , которые входят в фазу благородной шпинели Al_2MgO_4 , синтезируемой при последующей высокотемпературной обработке. Внутри оболочек фазы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (при температуре эксперимента), благодаря малой газопроницаемости этих оболочек и пассивации оксидных пленок, на поверхности включений в образце полученного керамического материала сохраняются включения исходного алюминиево-магниевого сплава.

Список литературы

1. Омаров А.Ю., Бадаев Ф.З., Трифонов Ю.Г. Технологическая схема спекания нанодисперсных порошков, полученных методом химического диспергирования // Новые огнеупоры. 2012. № 10. С. 32–35.
2. Ген М.Я., Платэ И.В., Стоенко Н.И. и др. Левитационно-струйный метод конденсационного синтеза ультрадисперсных порошков сплавов и окислов металлов и особенности их структуры // Физикохимия ультрадисперсных систем: сб. трудов. – М.: Наука, 1987. С. 151–157.
3. Тресвятский С.Г., Черепанов А.М. Высокоогнеупорные материалы и изделия из окислов. – М.: Металургиздат, 1957. – 250 с.

Материал поступил в редакцию 05.02.2013

**ОМАРОВ
Асиф Юсифович**

E-mail: asif.omarov@yandex.ru
Тел.: (495) 276-32-57

Кандидат технических наук, старший научный сотрудник ФГБОУ ВПО МГИУ. Сфера научных интересов – керамические материалы, водородная энергетика. Автор 15 научных работ.

**СИДОРЦОВА
Ольга Леонидовна**

E-mail: sidortcova@gmail.com
Тел.: (495) 276-32-57

Студентка ФГБОУ ВПО МГИУ. Сфера научных интересов – керамические материалы.

**ТРИФОНОВ
Юрий Геннадьевич**

E-mail: xrikx@mail.ru
Тел.: (985) 177-61-09 (моб.)

Аспирант кафедры материаловедения и ТКМ, ведущий инженер научно-исследовательского отдела ФГБОУ ВПО МГИУ. Сфера научных интересов – новые композиционные материалы и керамические материалы на основе оксида алюминия. Автор шести научных работ.

**ШЛЯПИН
Анатолий Дмитриевич**

E-mail: ashliapin@list.ru
Тел.: (495) 675-61-92

Доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой материаловедения и ТКМ ФГБОУ ВПО МГИУ, заслуженный работник Высшей школы РФ. Сфера научных интересов – материаловедение, физика металлов и композиционных материалов. Автор более 130 научных работ, в том числе 7 монографий, 35 авторских свидетельств и патентов.