

Лекція 6 КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ КИСНЕВОЇ КЕРАМІКИ

6.1 Фізико-хімічні основи оксидної кераміки

Алюміній створює велике число оксидів і гідроксидів. Відомі п'ять модифікацій гідроксиду алюмінію $Al(OH)_3$ (байерит, нордстрандит, гібсит, дойелит і ромбічна модифікація, що утворюється при високому тиску), три модифікації оксогідроксиду алюмінію $AlO(OH)$ (беміт, діаспор і ромбічна модифікація, що утворюється при високому тиску), оксогідроксид алюмінію $5Al_2O_3 \cdot H_2O$ (тодит), і близько десяти модифікацій оксиду алюмінію. Найбільш термодинамічно стабільною модифікацією оксиду алюмінію до температури плавлення є $\alpha-Al_2O_3$.

Матеріали на основі оксидів алюмінію широко застосовуються в різних областях сучасної техніки. Порошок, що складається з негранованих часток $\alpha-Al_2O_3$ (α -глинозем), застосовується для отримання алюмооксидної кераміки. Алюмооксидна кераміка характеризується високою механічною міцністю, твердістю, зносостійкістю, вогнетривкістю і хімічною інертністю. Чиста або змішана кераміка на основі $\alpha-Al_2O_3$ застосовується в електронній промисловості (підкладки для мікросхем), електротехніці (термостійкі корпуси і ізолятори), машинобудуванні і хімічній промисловості (різальні інструменти, вогнетриви, конструкційні елементи, свічки запалення та ін., що мелють), як імплантатів в медицині. Якість кераміки визначається характеристиками початкових керамічних порошоків, тому актуальним є завдання ефективних методів їх отримання. Нині порошок $\alpha-Al_2O_3$ для виробництва кераміки, в основному, отримують термічним розкладанням гідроксиду алюмінію $Al(OH)_3$ з наступним помелом спека, що утворилося $\alpha-Al_2O_3$.

Добре ограновані кристали $\alpha-Al_2O_3$ природного або штучного походження називають корундом. Дрібнокристалічний порошок корунду

застосуються як абразивний матеріал. Основним методом отримання штучного корунду для застосування як абразив являється дугова плавка.

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ застосовуються як адсорбент для осушення газів і рідин, в хроматографії, каталізатор для крекінгу нафти, дегідратації спиртів, розкладання H_2S , як носій для каталізаторів.

Інші модифікації оксидів і гідроксидів алюмінію грають роль проміжних продуктів при отриманні алюмооксидних матеріалів на основі α - і $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

6.1.1 Характеристики алюмінію і його з'єднань

Алюміній є елементом третього періоду III групи періодичної системи і має електронну конфігурацію $3s^23p^1$. У з'єднання з киснем алюміній, за рідкісним виключенням, знаходиться в мірі окислення +3, і має координаційні числа 4, 5 (рідко) і 6. [6.1; 6.2, 6.3] Електронну структуру 6-ти координаційного октаедричного атома алюмінію зручно описувати в термінах молекулярних орбіталей. На рис. 6.1 приведена якісна схема молекулярних орбіталей для алюмінію, оточеного шістьма атомами кисню, наприклад, для іона $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Атом алюмінію має наступний набір орбіталей: $3s$, $3p_x$, $3p_y$, $3p_z$, $3d_{xy}$, $3d_{xz}$, $3d_{zx}$, $3d_{z^2}$, $3d_{x^2-y^2}$. Атоми кисню розташовуються по осях x , y , і z . Три орбіталі $3d_{xy}$, $3d_{xz}$, $3d_{zx}$ розташовані в просторі між осями координат, тому і не перекриватимуться з sp^3 орбіталями кисню і своєї енергії не змінять (орбіталі T_{2g}).

Орбіталь $3s$ перекриватиметься з шістьма орбіталями кисню, даючи ту, що зв'язує і розпушує орбіталі A_{1g} і A_{1g}^* . Зв'язуюча орбіталь A_{1g} матиме 6 максимумів електронної щільності у напрямку до лігандам. Орбіталі $3p_x$, $3p_y$, $3p_z$ перекриватимуться з відповідними по напрямку орбіталями кисню, даючи три що зв'язують і три розпушуючі орбіталі T_{1u} і T_{1u}^* . Нарешті, орбіталі $3d_{z^2}$, $3d_{x^2-y^2}$ даватимуть дві що зв'язують і дві розпушуючих орбіталі E_g і E_g^* . Всього в системі 12 електронів, які заповнюють усі зв'язуючі орбіталі.

Взаємодія орбіталей кисню з d- орбіталами буде трохи, оскільки вони розташовані далеко один від одного на енергетичній шкалі. Це означає, що основний вклад в E_g орбіталі вносять орбіталі кисню, а участь d- рівня невелике. Якщо нехтувати вкладом d- рівня, кратність зв'язку Al-O можна вважати рівною 2/3.

Тетраедрично оточений атом алюмінію зручніше описувати в термінах sp^3 - гібридизація. В даному випадку s и p орбіталі близькі по енергії і активно беруть участь в утворенні зв'язків. Кисень в з'єднаннях з алюмінієм знаходиться в sp^3 - гібридизація, тому π - зв'язування між киснем і алюмінієм не відбувається [6.2].

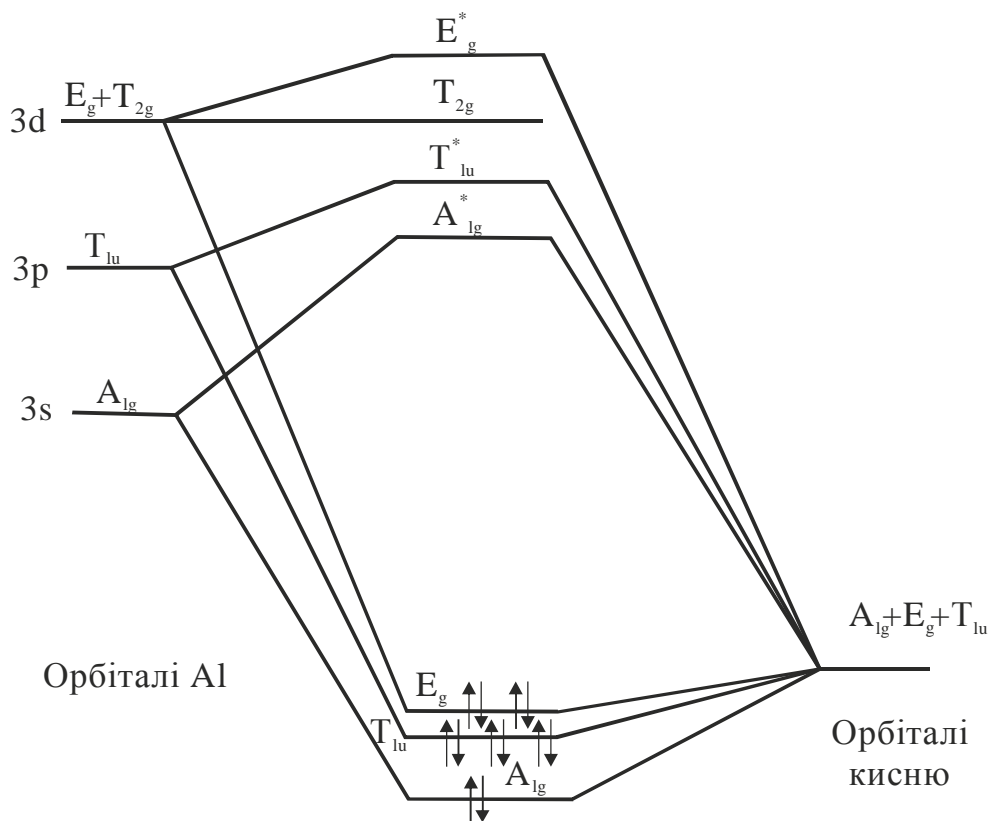


Рисунок 6.1 - Схема молекулярних орбіталей іона $[Al(H_2O)_6]^{3+}$

Алюміній утворює велике число оксидів і гідроксидів. Більшість з них отримані в індивідуальному виді, і для них визначені кристалічні структури і фізико-хімічні властивості. Інші оксиди і гідроксиди утворюються у виді, що погано закристалізовувався або аморфному, і їх структура потребує уточнення. Особливо це стосується перехідних оксидів алюмінію,

гідроксидів, що утворюються при дегідратації, і оксогідроксидів алюмінію. Багато фаз мають нестехіометричний склад і існують в безлічі модифікацій з різною мікроморфологією. Нині питання про точну кількість і індивідуальність окремих фаз в системі $Al_2O_3-H_2O$ залишається до кінця не вирішеним. Так само зустрічається деяка термінологічна плутанина в назвах фаз [6.3].

Оксиди і гідроксиди алюмінію, що описані в літературі [6.4 - 6.8], систематизовані в таблиці 6.1.

Параметри кристалічних осередків для фаз з відомою структурою приведені на основі даних ICSD [6.4]. У таблиці так само приведені аморфні оксиди і гідроксиди алюмінію і кристалічні фази з невідомою структурою, згадані в [6.5].

Таблиця 6.1 – Відомі оксиди і гідроксиди алюмінію

Найменування і формула	Кристалічна система (сингонія)	Просторова група	Параметри ґрат, Å
$\alpha-Al(OH)_3$, байєрит	Моноклінна	P121/a1	a=5.062(1), b=8.671(2), c=4.713(1), 90., $\alpha=90.27(3)$
$\beta-Al(OH)_3$, нордстрандит	Триклинна	P-1	a=8.752(9), b=5.069(5), c=10.244(13) $\alpha=109.326(88)$, $\beta=97.662(95)$, $\gamma=88.340(84)$
$\gamma-Al(OH)_3$, гібсит	Моноклінна	P121/n1	a=8.68, b=5.07, c=9.72, $\alpha=94,57$
$\gamma'-Al(OH)_3$, дойелит	Триклинна	P-1	a=4.9997(8), b=5.1681(6), c=4.9832(6), $\alpha=97.44(1)$, $\beta=118.69(1)$, $\gamma=104.66(1)$
$Al(OH)_3^*$	Орторомбічна	P b c a	a=8.685, b=5.052, c=9.495
$Al_2O_3 - xH_2O$, гель,	Аморфний		
$\alpha-AlOOH$, діаспор	Орторомбічна	P b n m	a=4,01, b=9,43, c=2,846
$\gamma-AlOOH$, бемит	Орторомбічна	C m c m	a=2,85-2,87, b=12,1-12,3, c=3,68-3,76

$\delta\text{-AlOOH}^*$	Орторомбічна	P 21 n m	a=4.7134(1), b=4.2241(1), c=2.83252(8)
$(\text{Al}_2\text{O}_3)_5\text{-H}_2\text{O}$, тодит	Гексагональна	P 6 3 m c	a=5.575, c=8.761
$(\text{H}_2\text{O})_2\text{Al}_{22}\text{O}_{34}$	Гексагональна	P 63/mmc	a=5.600(1), c=22.702(1)
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, корунд	Ромбоєдрична, гексагональна	R-3 c	a=4.76, c=13,00
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Тетрагон. Кубічна	I 41/a m d F d 3 m	a=5.63, c=7.86. a=7,73-8,60
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, щільна, стаб. LiO_2	Кубічна	-	a=7.90
$\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$	Тетрагон	P -4 m 2	a=5.599(10), c=23.657(50)
$\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$	Кубічна	F d 3 m	a=7.914(2)
$\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$	Моноклінна	C 2 / m	a=11.8, b=2.9, c=5.62, $\alpha=103,8$
$\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$	Моноклінна або гексагональна	-	-
$\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$	Тетрагон	P n a 21	a=4.8340(1), c=8.3096(2), 8.9353(2)
$\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ (χ)	Гексагональна	P 63 m c	a=5.544(1), c=9.024(1)
$\rho\text{-Al}_2\text{O}_3$	Аморфний	-	-
$\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$	Кубічна	F m -3 m	a=3,95
$\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$	Аморфний	-	-

* - утворюється при високому (20 - 30 ГПа) тиску.

Буквені позначення модифікацій оксидів і гідроксидів алюмінію ґрунтуються на системі, описаній в [6.3], коли ромбічні форми, такі як гібсит або беміт мають позначення γ , а гексагональні форми, байерит, діаспор і корунд мають позначення α .

Схема перетворень оксидів і гідроксидів алюмінію при нагріванні в різних умовах приведена на рис. 6.2.

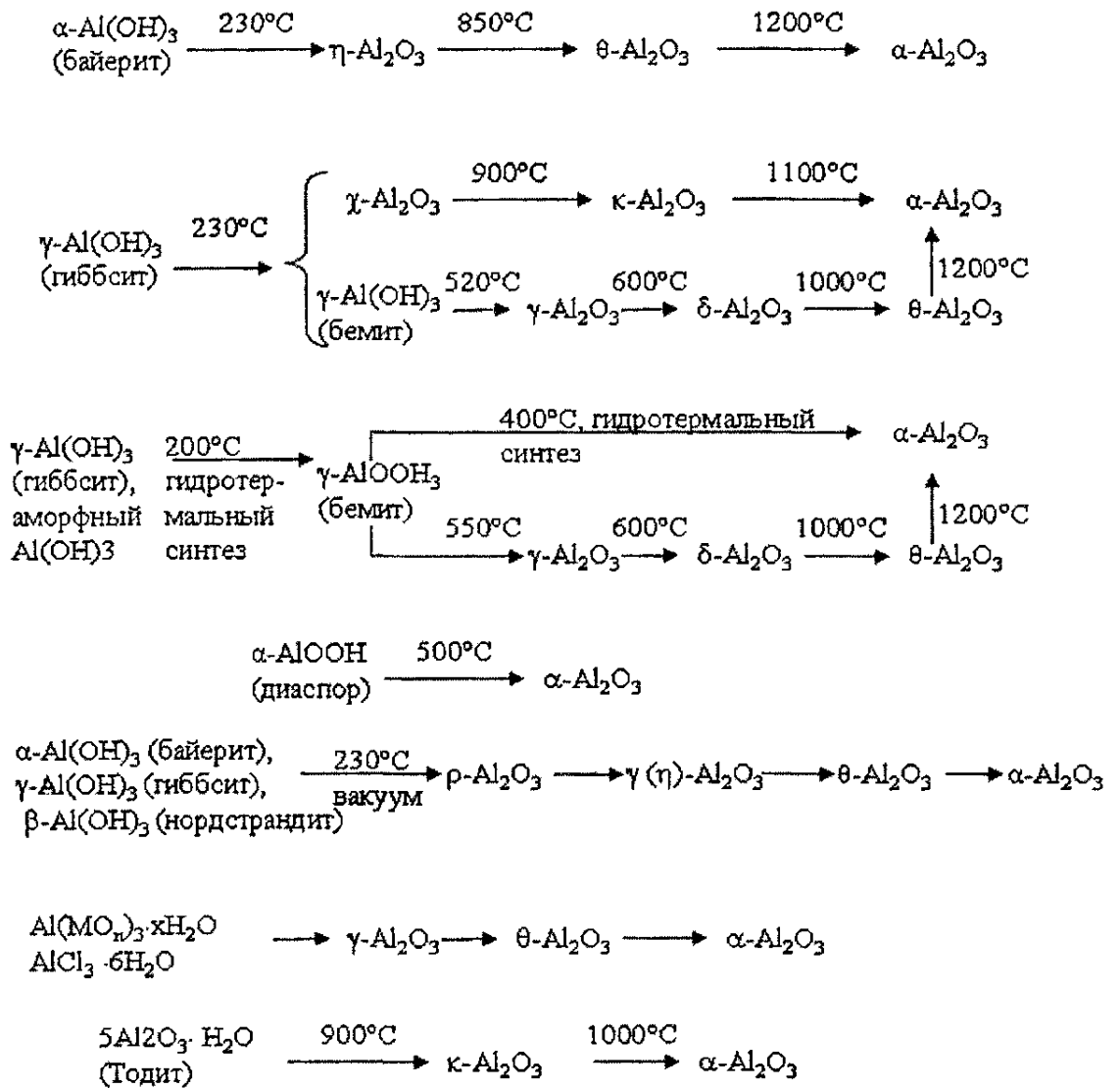


Рисунок 6.2 - Схема взаємних перетворень оксидів і гідроксидів алюмінію

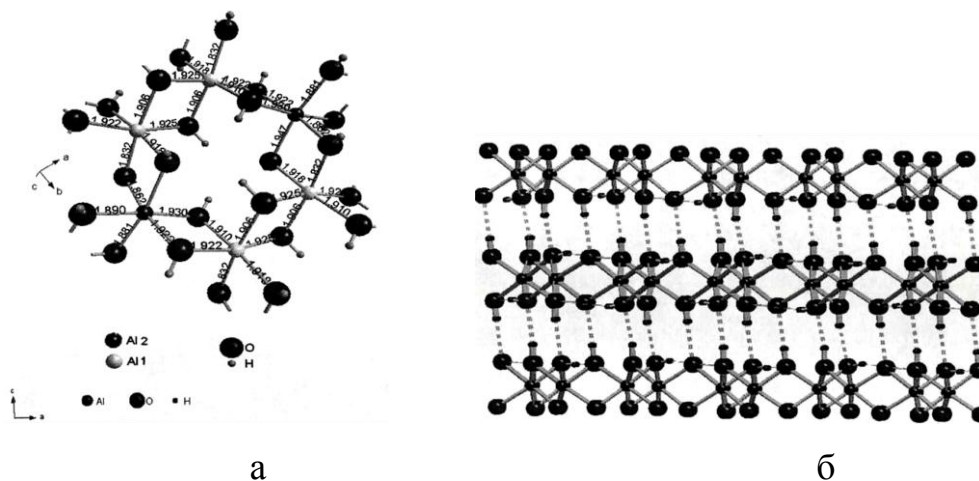
Схема складена на основі даних [6.1; 6.6], і доповнена даними з робіт [6.7; 6.8]. Відмітимо, що перетворення, вказані на схемі, залежать від передісторії зразка, зокрема, від домішкового складу і дисперсності.

6.1.2 Структури і властивості гібситу, беміту, γ - і α - глинозему

Серед різних оксидів і гідроксидів алюмінію найбільше значення мають гібсит $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$, беміт $\gamma\text{-AlOOH}$, оксиди $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ і $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Для класифікації гідроксидів і оксидів алюмінію найчастіше використовуються дані рентгенофазового аналізу.

Гібсит утворюється при осадженні з розчинів алюмінатів і є основною сировиною для виробництва алюмінію. Він має шарувату структуру з моноклінним елементарним осередком. У структурі гібситу присутні два типи октаедричних атомів алюмінію. Міжатомні відстані Al1 - O рівні 1,83; 1,91; 1,91; 1,92; 1,92 и 1,92 Å, відстані Al2 - O : 1,86; 1,88; 1,89; 1,92; 1,93 и 1,95 Å (рис. 6.3а) [6.9]. Кожен атом кисню виявляється координаційно пов'язаним з двома атомами алюмінію і одним атомом водню, утворюючи мостикові гідроксильні групи (ол- групи). Ол- групи зв'язують між собою алюмо-кисневі октаедри один з одним по ребрах, утворюючи трішки спотворені шестикутні шари (рис. 6.3б). В порівнянні з чотирьох - координаційним атомом кисню, який присутні в структурах беміту і корунду, трьох - координаційний кисень ол- групи дає менш міцне зв'язування алюмо-кисневих октаедрів. Це пояснює вищу лабільність структури гібситу в порівнянні з бемітом або корундом.



а - октаедри AlO_6 ; б - проекція структури гібситу уздовж осі b

Рисунок 6.3 - Структура гібситу

Пунктирною лінією позначені водневі зв'язки

Шари розташовані один над одним таким чином, що два промовців в міжшаровий простір атома кисню сусідніх шарів виявляється один навпроти одного. Всього в структурі гібситу присутні 6 нееквівалентних ОН- груп, кожна з яких має симетрію C_1 . Три ОН- групи утворюють водневий зв'язок, який орієнтований паралельно площини шару і утворюють короткий внутрішньошаровий водневий зв'язок, коли атом водню пов'язаний з акцепторним атомом кисню свого шару. Інші три ОН- групи утворюють довший водневий зв'язок з атомами кисню сусіднього шару октаєдрів. Водневий зв'язок, утворений цими групами, спрямований приблизно перпендикулярно площини шару (рис. 6.4) [6.9]. Довжини водневих зв'язків між шарами в структурі гібситу (відстань кисень - кисень) складають 3,14; 3,05 і 2,99 Å, довжини внутрішньошарових водневих зв'язків складають 2,89; 2,83 і 2,79 Å [6.9].

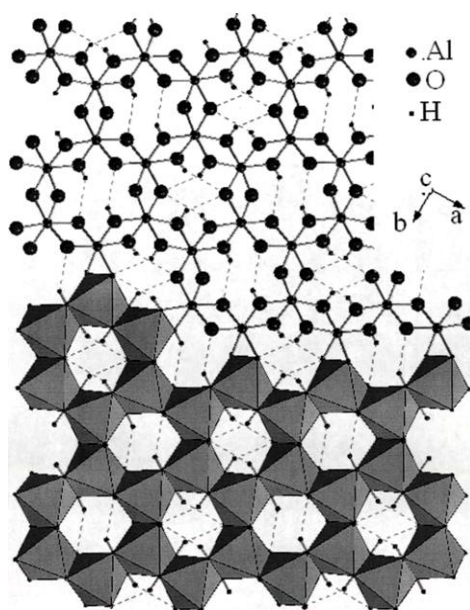


Рисунок 6.4 - Проекція шару гібситу уздовж осі c

Наявність в структурі гібситу шести нееквівалентних ОН- груп відбивається в спектрах поглинання гібситу. Три ОН- групи, що утворюють довші і слабкіші водневі зв'язки між шарами, відповідають вищим частотам цих ОН- груп. Інші ОН- групи утворюють коротші і сильні внутрішньошарові водневі зв'язки з нижчими частотами. Таким чином, в коливальних

спектрах можна виділити дві серії смуг $\nu(\text{OH})$: високочастотна серія відповідатиме OH - групам з внутрішньошаровим водневим зв'язком, а низькочастотна серія - OH - групам з міжшаровим водневим зв'язком, всього 6 смуг (табл. 6.2).

Таблиця 6.2 – Смуги поглинання в ІК- спектрах гібситу

Частота, cm^{-1}	Віднесення	Посилання	Частота, cm^{-1}	Віднесення	Посилання
3660, 3670	-	[6.12]	1635	$\delta(\text{HOH})$	[6.13]
3617-3622	$\nu(\text{OH})$ Міжшарові OH - групи	[6.10-6.12]	1562 (слаб)		[6.13]
3520 - 3529		[6.10-6.12]	1100	[6.11]	
3509 (при 12 К)		[6.10]	1059	[6.12]	
3413 - 3463		$\nu(\text{OH})$ Внутр. шарові OH - групи	[6.10-6.12]	1020 - 1204	$\delta(\text{OH})$
3380 - 3395	[6.10-6.12]		958 - 969	[6.11; 6.12]	
3351 - 3376	[6.10; 6.12]		938, 940	[6.11;4.12]	
3283, 3300	-	[6.12]	914 - 915	$\gamma(\text{OH})$	[6.11; 6.12]
3096	-	[6.12]	860	Al-O	[6.12]
2927 (слаб.)	-	[6.13]	836, 838		[6.11;6.12]
2825 (слаб.,широк.)	-	[6.13]	800, 802		[6.11;6.12]
2356 (слаб.,широк.)	-	[6.13]	743 - 747		[6.11;6.12]

Проте зазвичай в ІК- спектрах спостерігається 4-5 смуг, а шосту смугу на 3509 cm^{-1} можна зафіксувати при зниженні температури зразка 12 К [6.10]. Окрім валентних коливань структурних OH - груп на ІК- спектрах гібситу іноді спостерігаються смуги з частотами біля 3660, 3300 и 3100 cm^{-1} , які, мабуть, мають дефектну або поверхневу природу [6.11; 6.12]. У області низьких частот фіксуються смуги, що відносяться до деформаційних коливань OH - груп, коливанням пов'язаної води, і коливанням алюмо-кисневого каркасу. Смуги, спостережувані в спектрах поглинання гібситу за різними літературними даними систематизовані в табл. 6.2.

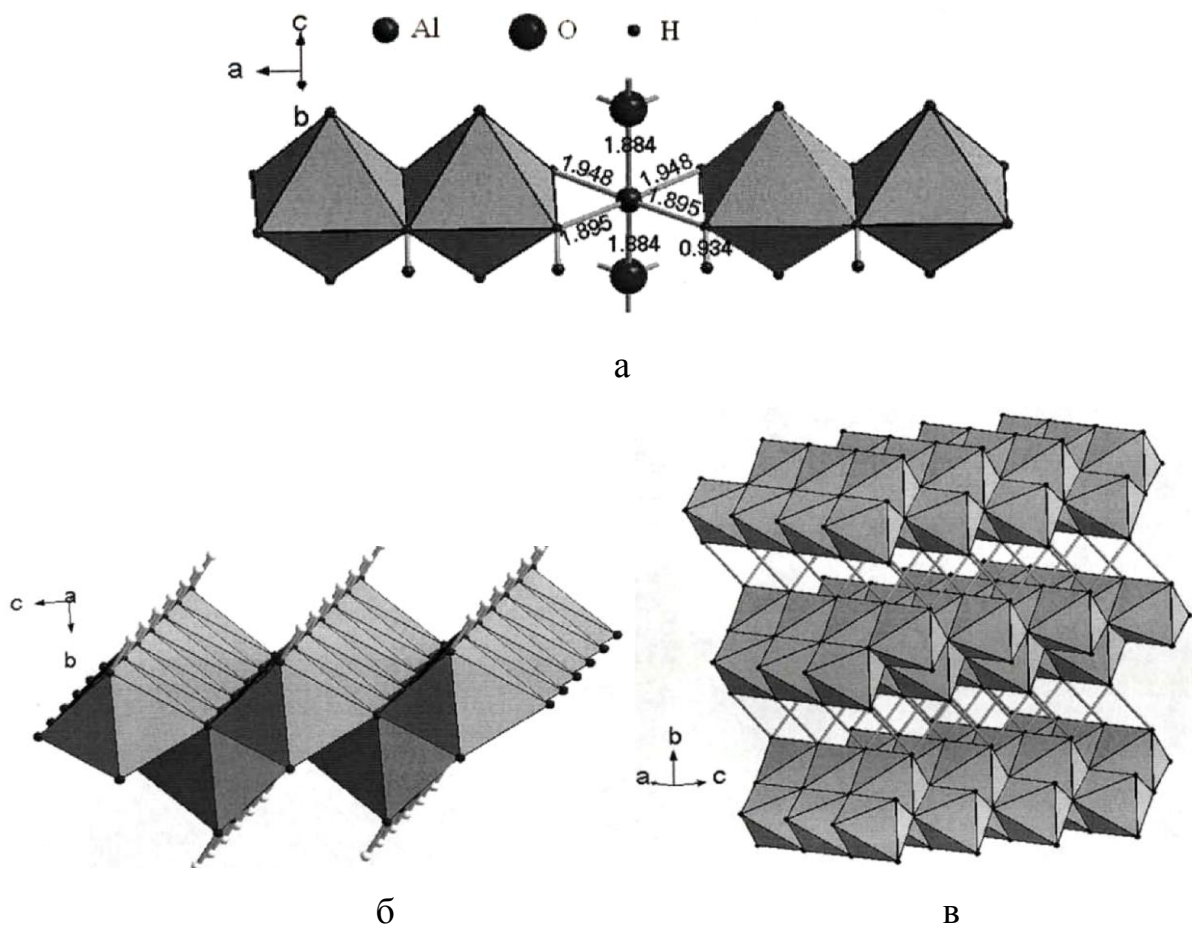
Беміт утворюється при гідролізі солей алюмінію в гарячих розчинах,

при гідротермальній обробці гідроксидів алюмінію. Він є основним компонентом бокситових руд, які використовуються як сировина при виробництві оксиду алюмінію і металевого алюмінію. Зазвичай беміт знаходиться в дисперсній формі. Методом гідротермального зростання в градієнті температур в розчині K_2CO_3 були вирощені кристали беміту розміром до 2 мм [6.14].

Структура беміту має просторову групу $Srctm$ з чотирма формульними одиницями осередок. Атоми кисню утворюють навколо атома алюмінію спотворений октаедр (рис. 6.5а) [6.15]. Відстані Al-O рівні 1,88Å; 1,96 Å и 1,95Å (по два зв'язки кожного типу). Алюмо-кисневі октаедри з'єднуються ребрами уздовж площини (101) і вершинами уздовж осі [001], утворюючи подвійні гофровані шари (рис. 6.5б).

Структуру шару можна представити як кубічну щільну упаковку атомів кисню, в половині октаедричних порожнеч яких знаходяться атоми алюмінію. У шарах зовнішній атом кисню координований з атомом водню і двома атомами алюмінію, утворюючи, як і в гібситі, ол- групи. Усередині шару кожен атом кисню пов'язаний з чотирма атомами алюмінію.

ОН- групи, утворені зовнішніми атомами водню зв'язують алюмо-кисневі шари між собою за допомогою водневих зв'язків (рис. 6.5в). Довжина водневих зв'язків (відстань кисень-кисень) складає 1,7 Å, відстань O-H рівно 0,93Å. Атоми водню, пов'язані з атомами кисню водневими зв'язками, утворюють зигзагоподібний ланцюг. У елементарному осередку беміту знаходиться вісім позицій, в яких можливе знаходження атомів водню із заселеністю 1/2 [6.15]. Беміт з розмірами кристалів менше 5-10 нм часто називають псевдобемітом [6.16].



а - октаедри AlO_6 , б- подвійний алюмо-кисневий шар,
в - структура беміту, показані водневі зв'язки

Рисунок 6.5 - Структура беміту у поліедрах AlO_6

Проте, недавні дослідження показали, що псевдобеміт і беміт є однією фазою і відрізняються лише розмірами кристалів [6.17].

Теоретико-груповий аналіз передбачає вісім мод коливань зигзагоподібного ланцюга атомів водню, пов'язаних водневими зв'язками. У високочастотній області спектру поглинання беміту спостерігається характерний дублет в області $3090-3290\text{ см}^{-1}$, відповідний симетричній і антисиметричній моді валентних коливань цього ланцюга. При зменшенні розмірів кристалів беміту спостерігається невелике збільшення відстані між алюмо-кисневими шарами, що призводить до зрушення смуг поглинання у бік великих частот. Деформаційні коливання ланцюга атомів водню дають дві смуги поглинання в області $1050-1150\text{ см}^{-1}$. Крім того, в спектрах

поглинання беміту спостерігається смуга в області 740 см^{-1} , відповідна торсіонній моді коливань ланцюга атомів водню, коливання пов'язаної води і коливання алюмо-кисневого каркасу [6.18]. Смуги, спостережувані в спектрах поглинання беміту за різними літературними даними систематизовані в табл. 6.3.

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ утворюється при розкладанні беміту при температурах 450-800 °С. Структура $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ має грати тетрагона, які можна розглядати як дефектні грати шпінелі (рис. 6) [6.24].

Таблиця 6.3 –Смуги поглинання в ІК- спектрах беміту

Частота, см^{-1}	Віднесення	Посилання	Частота, см^{-1}	Віднесення	Посилання
3413, 3430	-	[6.11; 6.19]	1034, 1036	-	[6.11; 6.19]
3275-3297	$\nu_{\text{as}}\text{OH}$ (S8)	[6.11; 6.19-6.22]	734-755	γOH (S ₆)	[6.11; 6.20; 6.21]
3090-3097	$\nu_{\text{s}}\text{OH}$ (S1)	[6.11; 4.19-6.22]	742-775 (слаб.)		[6.20-6.22]
2977, 2931, 2925	Органічні домішки	[6.11; 6.19]	671 (слаб.)	Al-O	[6.20]
2090, 2099 (слаб.)	Составні частоти	[6.20; 6.22]	610-657		[6.11; 6.20 – 6.22]
1970		[6.20; 6.22]	572, 581		[6.20; 6.22]
1640		$\delta(\text{H}_2\text{O})$	[6.22]		522-542
1135-1162	$\delta\text{S}_{\text{as}}\text{OH}$ (S ₄)	[6.11; 6.19-6.22]	482-492		[6.20 – 6.22]
1066, 1081	$\delta_{\text{s}}\text{OH}$ (S ₂)	[6.11; 6.19-6.22]			

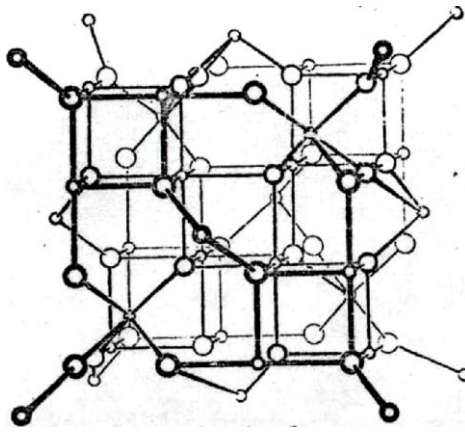


Рисунок 6.6 - Структура $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ містить структурно пов'язану воду в кількості 1-3 %, яка стабілізує структуру шпінелі. Часто використовується кубічна модель структури $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, розглядається так само моноклінне спотворення ґрат [6.23]. Поліедри алюмінію правильні, відстань Al-O в октаедрах рівно 2,08 Å, у тетраедрах - 1,64 Å (для кубічних ґрат з параметром $a = 8,08\text{Å}$).

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ є єдиною модифікацією оксиду алюмінію, термодинамічно стійкою в усьому інтервалі температур. Структура $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ приведена на рис. 6.7. Атоми кисню утворюють щільну гексагональну упаковку, в октаедричних порожнечах якої впорядковано розташовуються атоми алюмінію. Таким чином, кожен атом алюмінію виявляється в оточенні шести атомів кисню, які утворюють спотворений октаедр. Відстані Al-O практично однакові і рівні 1,85 Å. Кожні два таких спотворених октаедра мають загальну грань, і кожна така пара пов'язана загальними ребрами з іншими парами, утворюючи шестичленні кільця. Кисень в такій структурі має координаційне число що дорівнює - 4 [6.25].

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ утворюється при прожаренні оксидів, гідроксидів і солей алюмінію при температурах вище 1200 °C. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ зустрічається в природі у вигляді мінералу корунду, має високу твердість і хімічну інертність - не розчиняється ні в кислотах, ні в лугах. Природний корунд зазвичай

забарвлений в рубіновий або блакитний колір за рахунок домішки Cr^+ , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} [6.1; 6.3].

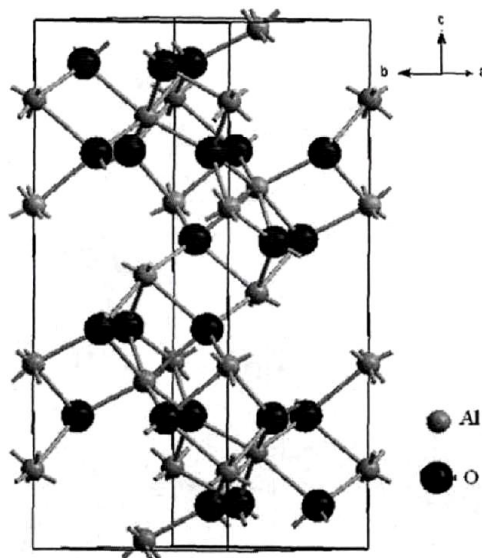


Рисунок 6.7 -Елементарний осередок корунду

Природний або штучний порошок корунду застосовується як абразивний матеріал. Для виготовлення абразивних кругів, в основному, використовується синтетичний електрокорунд. Промисловістю виробляється декілька різновидів електрокорунду. Найбільш поширений нормальний електрокорунд, зміст Al_2O_3 у якому складає 92-95%. Його отримують плавкою бокситів в суміші з антрацитом або коксом в дугових електропечах. Нормальний електрокорунд застосовують для обробки заготівель з високим опором до розриву.

Дуговою плавкою технічного глинозему отримують білий електрокорунд, що містить 98-99,3% Al_2O_3 . Зерна білого електрокорунду мають вищу твердість, ніж у нормального, і їх абразивна здатність вища. Хромистий електрокорунд містить 97-98% Al_2O_3 і 2% Cr_2O_3 . Додаток Cr_2O_3 підвищує механічну міцність зерен корунду і забезпечує вищу (на 20-30%) продуктивність при шліфуванні вуглецевої і конструкційної сталі на інтенсивних режимах роботи. Монокорунд (93-97% Al_2O_3) отримують кристалізацією з розплаву сульфідів алюмінію. Зерно монокорунду має

високу механічну міцність і має хорошу здатність до сколювання, що дозволяє зберігати різальну здатність зерна в процесі роботи. Для виготовлення абразивних інструментів застосовується також сфєрокорунд, що складається з порожнистих сфер.

Основні фізичні властивості гібситу, бєміту, γ - глинозему і α -глинозему приведені в табл. 6.4, [6.1; 6.5].

Таблиця 6.4 – Основні фізичні властивості гібситу, бєміту, γ - Al_2O_3 і α - Al_2O_3

Характеристики	Гібсит	Бєміт	γ - Al_2O_3	α - Al_2O_3
Щільність г/см ³	2,35-2,42	3,01-3,06	3,29-3,42	3,92-4,02
Показник заломлення, n_0 и n_c	1,567- 1,587	1,640-1,646 1,654-1,661	1,69- 1,695	1,765- 1,759
Температура плавлення, К	-	-	-	2327±4
Стандартна ентальпія утворення, ккал/моль	-618,7	-471	-397	-400,5
Стандартна ентропія, ккал/(моль·К)	33,5	23,15	12,7	12,17

6.1.3 Взаємні перетворення оксидів і гідроксидів алюмінію

Відомі декілька кристалічних модифікацій $\text{Al}(\text{OH})_3$ (див. табл. 6.1). Байєрит (α), нордстрандит (β), дойелит чи триклинний гібсит (γ'), подібно до описаного моноклінного гібситу (γ), утворюють шаруваті структури з сітчастих шестикутних шарів, пов'язаних між собою водневими зв'язками. Відмінності між структурами полягають в способі упаковки шарів. Ці модифікації зустрічаються в природі у вигляді відповідних мінералів [4.1]. При тиску 20-30 ГПа утворюється орторомбічна модифікація $\text{Al}(\text{OH})_3$, структура якого представлена восьмикутними шарами [6.26].

Гідроксиди алюмінію утворюються при нейтралізації солей алюмінію або алюмінатів. Фазовий склад осаду залежить від температури, рН, швидкості осадження і інших умов, часто утворюється суміш різних фаз. Гібсит зазвичай утворюється при повільному осадженні з розчинів алюмінатів двооксидом вуглецю при 30-75 °С. Збільшення швидкості осадження,

зменшення температури або збільшення рН призводить до утворення байериту. Додавання приманок збільшує долю байериту при осадженні гідроксиду алюмінію з лужних розчинів. Осадження солей аміаком або лугами на холоді призводить до утворення аморфного гелю. Нордстрандит може утворюватися в результаті старіння гелю гідроксиду алюмінію в лужних розчинах. Збільшення температури, при якій виробляється осадження, може призводити до утворення беміту [6.3; 6.27].

У процесі зневоднювання і прожарювання структура гідроксидів алюмінію зазначають складних перетворень. Відбувається багаторазова перебудова кристалічних ґрат з виділенням води, ущільненням і зменшенням кількості формульних одиниць (Z) на елементарний осередок.

Хід термічного розкладання гібситу залежить від швидкості нагріву, тиску пари води, дисперсності початкового матеріалу і інших умов проведення експерименту. Типові криві розкладання гібситу представлені на рис. 6.8 [6.13] і рис. 6.9 [6.29].

Кількість і положення ендотермічних піків на термограмах залежить від умов проведення експерименту. Найчастіше спостерігається три ендотермічні піки, температурні значення яких складають за різними даними 180-220, 220-420 и 420-580 °C [6.11; 6.13; 6.28; 6.29].

Температурні інтервали протікання термoeфектів і відповідні їм зміни маси зразків свідчать, що на першій стадії дегідратації (180-220 °C) виділяється 0,4-0,5 молів води. Ендотермічний пік відповідає дегідратації поверхневих шарів гібситу з утворенням аморфного оксиду алюмінію χ - Al_2O_3 . При атмосферному тиску вода, що виділяється з поверхневих шарів кристалів гібситу, легко віддаляється із зони реакції і не впливає на її подальше протікання.

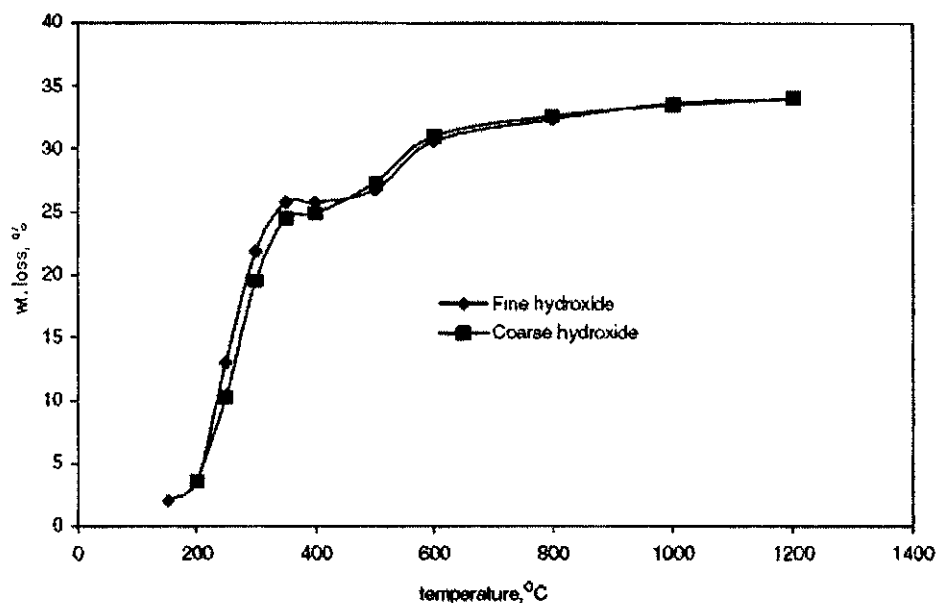


Рисунок 6.8 - Криві втрати ваги для гібситуз дрібним (1,5 мкм) і з великим (~100 мкм) розміром зерна при швидкості нагріву 20 °C/хв

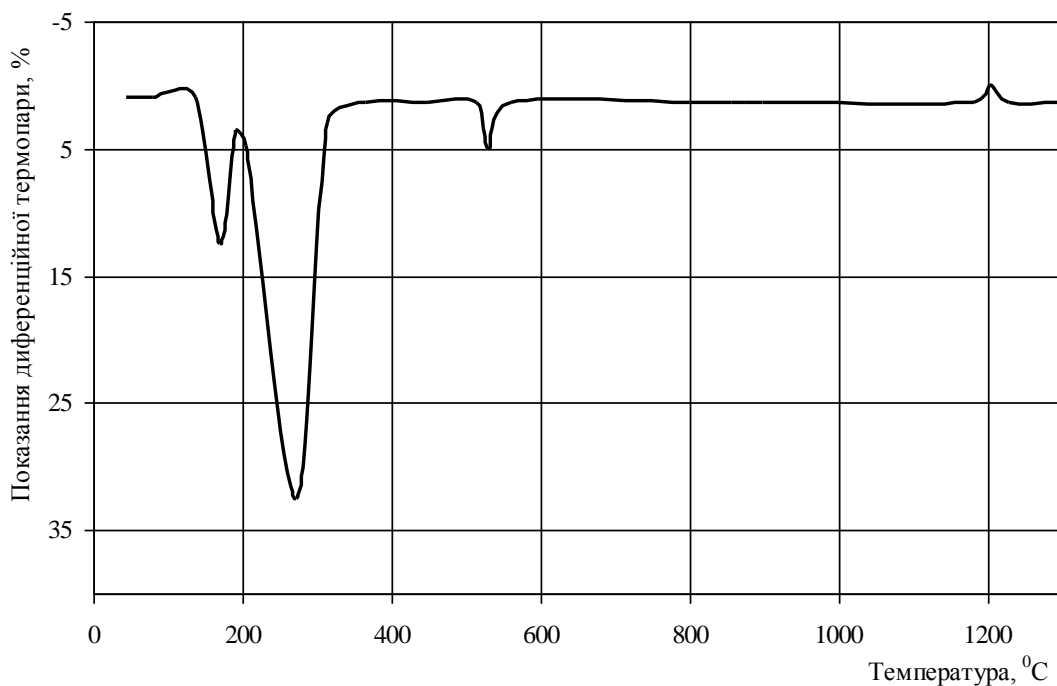


Рисунок 6.9 - Крива ДТА гібситу

На другій стадії (220-420 °C) виділяється 1,8...2,1 моля води. Ендотермічний пік відповідає дегідратації внутрішніх областей кристалів гібситу. В результаті дегідратації усередині кристала, що розкладається,

створюється підвищений тиск води і реакція йде в умовах, близьких до гідротермальних, що призводить до утворення беміту.

Ендотермічний пік при температурі порядку 420-580 °С відповідає розкладанню беміту. На третій стадії виділяється 0,3-0,5 молів води. Навіть при температурі до 1050 °С в структурі прожареного продукту зберігається до 0,2% води, що, знаходиться у вигляді гідроксильних груп (ОН)⁻.

Така інтерпретація спостережуваних ендотермічних ефектів підтверджується, зокрема, термічним для еманції аналізом використанням міток ²²⁸Th и ²²⁴Ra [6.28].

Зменшення розміру кристалів гібситу і їх механічна активація призводять до зменшення доли беміту в продукті розкладання гібситу. Збільшення швидкості нагріву також збільшує вихід χ -Al₂O₃, мабуть, внаслідок розтріскування кристалів при швидкій дегідратації їх внутрішніх областей. В результаті термічного розкладання порошку гібситу з розміром кристалів близько 1 мкм може бути отриманий χ -Al₂O₃ без домішки беміту [6.24].

При подальшому нагріванні гібситу перетворення що утворилися при температурах до 300 °С беміт і χ -Al₂O₃ протікають в різних, незалежних один від одного напрямках. Беміт при температурі 500-550 °С перетворюється на γ -глинозем. Температура переходу залежить від міри кристалічності беміту. Добре кристалізований автоклавний або природний беміт дегідратується з ендотермічним піком при 540-550 °С. Беміт, що утворився при розкладанні гібситу на повітрі, характеризується декілька меншим значенням температури ендотермічного піку, зазвичай біля 510 °С. Для дрібнокристалічного беміту, наприклад отриманого зол-гель методом, температура ендотермічного піку може знижуватися до 450 °С. Температури переходу беміту в гамма, тета і альфа фази так само зменшуються із зменшенням розміру зерна [6.30; 6.31].

Що утворюється в результаті розкладання беміту γ -глинозем потім перетворюється на δ -, θ - і α -глинозем. Температури, при яких відбуваються фазові переходи, залежать від передісторії зразка і його характеристик,

домішки лужних металів збільшують температури переходів. У багатьох роботах δ - глинозем як проміжна фаза взагалі не згадується і говориться про прямий перехід з γ - в θ - Al_2O_3 . Зважаючи на слабку кристалічність γ -, δ - і θ - глинозему їх рентгенограми характеризуються широкими рефлексамі, що накладаються, і високим фоном. Положення основних рефлексів на рентгенограмах δ - глинозему близькі до положення ліній на рентгенограмах γ - і θ - глинозему. Тому фіксувати присутність наявності δ - фази в суміші γ -, і θ - фаз скрутно. Утворення θ - глинозему відбувається при 800-900 °С [6.24].

γ -, δ - і θ - глинозем разом з іншими оксидами алюмінію, що утворюються при розкладанні різних гідроксидів і солей алюмінію і переходять при високотемпературному прогріванні в α - глинозем, називають загальним терміном перехідний глинозем. Структури перехідного глинозему засновані на щільних упаковках атомів кисню з впорядкованим розташуванням атомів алюмінію в октаедричних і тетраедрах порожнечках. Переходи між цими оксидами пов'язані з перерозподілом атомів алюмінію в порожнечках кисневої упаковки. Зважаючи на менш щільну упаковку і високу дисперсність вони хімічно активніші в порівнянні з α - Al_2O_3 . Термодинамічно усі вони є метастабільними по відношенню до великокристалічного α - глинозему. Проте, при збільшенні дисперсності відносна стабільність перехідного глинозему в порівнянні з α - глиноземом зростає, і γ - глинозем з питомою поверхнею більш 100 м²/г стає термодинамічно стабільнішим, ніж і α - глинозем з такою ж питомою поверхнею (для кімнатної температури) [6.32].

Перехід з гіббсита в беміт, і далі в γ -, δ - и θ - глинозем відбуваються із збереженням форми часток і із спадкоємством кристалографічних осей. Механізм, що пояснює атомарну перебудову при дегідратації гібситу, запропонований в роботі [6.33]. Згідно з цією роботою, утворення фази беміту відбувається шляхом розламування сітчастих шестикутних шарів гібситу по лініях, що проходять через отвори шестикутної сітки. В результаті

утворюються зигзагоподібні ланцюжки з октаедрично-оточених атомів алюмінію. Зшиваючись між собою, зигзагоподібні ланцюжки різних шарів утворюють подвійні алюмо-кисневі шари, що становлять структуру беміту. Утворення γ - глинозему відбувається шляхом зшивання подвійних гофрованих алюмо-кисневих шарів.

Утворення α - фази з перехідного глинозему вимагає перебудови аніонної підґратки, з чим пов'язана висока температура її утворення. Кінетика утворення α - глинозему описується рівнянням Аврами-Єрофєєва для зародкоутворення - зростання [6.34]. Зазвичай як температура утворення α - Al_2O_3 з θ - Al_2O_3 вказується 1200 °С, проте при цій температурі утворення α - фази йде з обмеженою швидкістю і сильно залежить від мікроструктури зразка і наявності домішок, κ - Al_2O_3 переходить в α - Al_2O_3 при 1000-1100 °С [6.8]. Дисперсність порошку знижує температуру переходу, наприклад, спресований порошок γ - глинозему з розміром часток ~ 10 нм при 950 °С за 2 год. повністю перетворювався на α - Al_2O_3 [6.35]. Температура екзотермічного піку, відповідна утворенню α - Al_2O_3 з продуктів розкладання гібситу складає 1300-1400 °С. Сухий помел гібситу і додавання затравки α - Al_2O_3 дозволяє понизити температуру переходу 300-400 °С [6.36; 6.37]. Є повідомлення, що наявність домішки заліза, магнію в перехідному глиноземі, а так само присутність AlF_3 знижує температуру переходу до 900-950 °С [6.38; 6.39].

Оксогідроксид алюмінію ($5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), іменований тодитом, зустрічається в природі у вигляді мінералу акдалаїту [6.40]. Він може бути отриманий штучно у вигляді гексагональних пластинок або голок шляхом автоклавної обробки беміту з невеликою кількістю мінералізатора. Його структура була досліджена японськими авторами [6.41; 6.42]. Кристали тодиту в для дослідження структури в роботах [6.41; 6.42] були отримані гідратацією η - Al_2O_3 у автоклаві при 20 МПа і 460 °С. Структурно тодит близький до κ - Al_2O_3 і при 900 °С відбувається його топотактичний перехід вк-

Al_2O_3 . Утворення $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ з продукту розкладання тодиту відбувається при $1000\text{ }^\circ\text{C}$ [6.8].

$\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$, що утворюється при розкладанні гібситу при нагріванні при $500\text{-}900\text{ }^\circ\text{C}$ кристалізується з утворенням $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$. Таким чином, продукт розкладання гібситу при $700\text{-}900\text{ }^\circ\text{C}$ є суміш γ -, θ -, κ - и, можливо, δ -глинозему [6.1; 6.6; 6.43].

При розкладанні гідроксидів алюмінію у вакуумі при $230\text{ }^\circ\text{C}$ утворюється гігроскопічний продукт, що іменується $\rho\text{-Al}_2\text{O}_3$. Він має аморфну структуру, на рентгенограмі він характеризується єдиним слабким і широким рефлексом в області кутів $29\text{-}67^\circ$ (CuK_α - випромінювання) [6.44]. При подальшому прогріванні $\rho\text{-Al}_2\text{O}_3$ переходить в γ - чи в $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, залежно від того, який гідроксид використовувався як прекурсор [6.6].

Враховуючи на температурні інтервали існування, всі модифікації глинозему запропоновано об'єднати в низькотемпературні (зона існування нижче $600\text{ }^\circ\text{C}$) і високотемпературні (вище $600\text{ }^\circ\text{C}$) ряди:

- низькотемпературний (γ - ряд): χ , ρ , γ , η - Al_2O_3 ;
- високотемпературний (δ - ряд): δ , κ , θ , α - Al_2O_3 .

Модифікація $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ – кінцева стійка високотемпературна форма оксиду алюмінію, що утворюється при прожарюванні вище $1200\text{ }^\circ\text{C}$.

На рис.6.10 приведена узагальнена схема фазових переходів в гідроксидах і оксидах алюмінію, що відбуваються при термообробці [6.45]. Варто відмітити, що гібсит і байерит можуть розкладатися при термообробці по двох різних механізмах залежно від розміру кристалітів [6.5, 4.45].

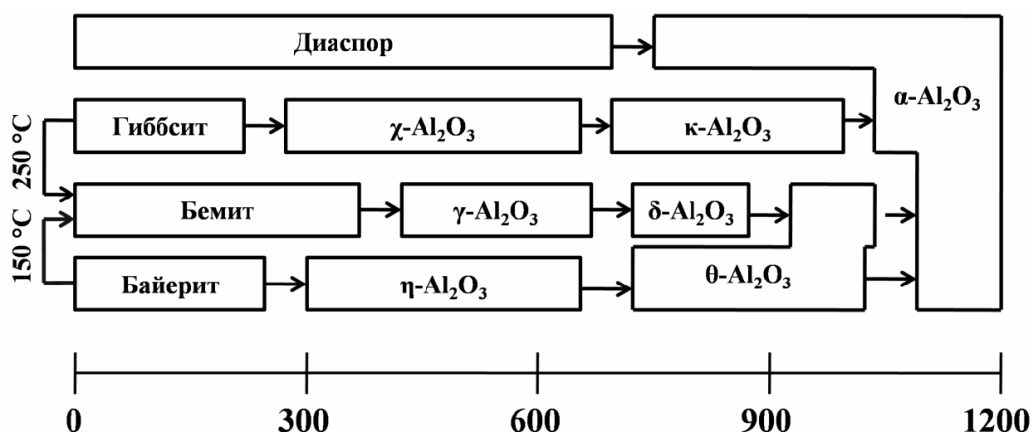


Рисунок 6.10 – Схема фазових переходів гідроксидів і оксидів алюмінію

Найбільш важливе значення при кальцинації мають γ і α - Al_2O_3 модифікації, що, в основному, і формують фазовий склад глинозему.

Гама- Al_2O_3 , γ - Al_2O_3 . Модифікація може бути отримана тільки штучним шляхом. У природних умовах вона не виявлена. Має щільність від 3200 кг/м^3 (при $500 \text{ }^\circ\text{C}$) до 3700 кг/м^3 (при $950 \text{ }^\circ\text{C}$). Кристали мають кубічну сингонію. У кристалічній структурі γ - Al_2O_3 завжди міститься кристалізаційна вода у кількості більше $0,2\%$ (мас.), яка є стабілізатором решітки γ - Al_2O_3 . Крім води, стабілізують структуру γ - Al_2O_3 катіони Na, Li, K, Cs, Rb, Ca, P, Sn.

Перехід $\gamma \Rightarrow \alpha$ - Al_2O_3 може спостерігатися в широкому інтервалі температур з областю існування γ - Al_2O_3 від 600 до $1700 \text{ }^\circ\text{C}$.

Гама- Al_2O_3 дуже активний, має значні гігроскопічні й каталітичні властивості. З підвищенням температури і тривалості високотемпературної витримки активність γ - Al_2O_3 знижується. Наприклад, при збільшенні температури прожарювання від 500 до $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, водопоглинення гама глинозему знижується з 21 до 4% .

Корунд, α - Al_2O_3 . Щільність 3900 - 4000 кг/м^3 , температура плавлення – $2050 \text{ }^\circ\text{C}$, температура кипіння - $3528 \text{ }^\circ\text{C}$, кристалізується в гексагональній системі. Вид симетрії кристалів – дитригонально-скаленоедричний. Існують природні родовища корунду, а також природні прозорі дорогоцінні різновиди корунду: лейкосапфір (безбарвний), рубін (червоний), сапфір (синій), топаз (жовтий), аметист (фіолетовий), смарагд (зелений) і інші.

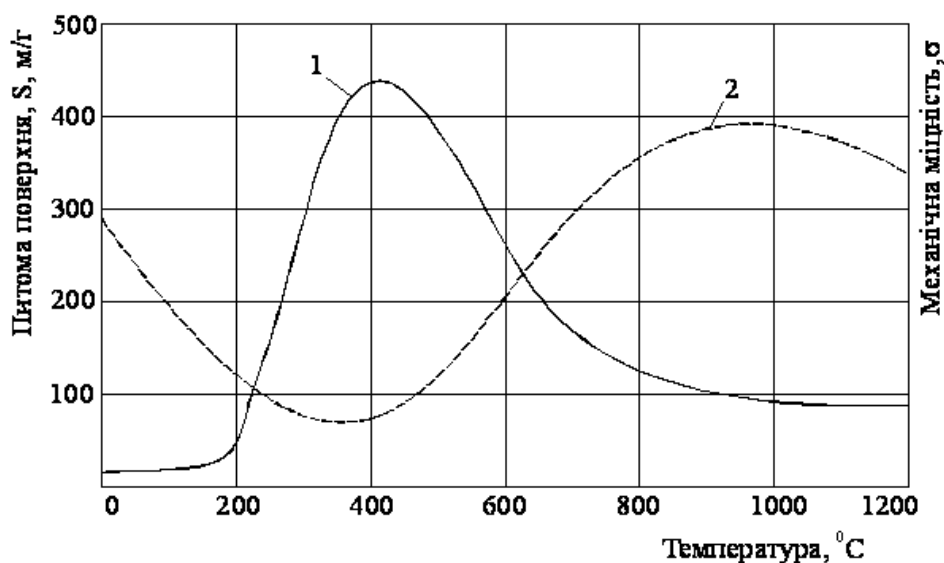
Одержують корунд глибоким прожаренням ($1800 \text{ }^\circ\text{C}$), плавленням ($>2050 \text{ }^\circ\text{C}$) чи перекристалізацією глинозему в гідротермальних умовах і температурах вище $400 \text{ }^\circ\text{C}$.

6.1.4 Зміна характеристик оксиду алюмінію при нагріванні

Нагрівання гідроксиду алюмінію супроводжується зміною ряду його основних фізико-механічних і хімічних характеристик: механічної міцності, дисперсного складу і питомої поверхні, істинної щільності матеріалу, його фазового складу, гігроскопічності, абразивних властивостей і хімічної активності.

Крупність і чистота глинозему визначається розмірами часток вихідного гідроксиду алюмінію та вмістом домішок у ньому.

В умовах повільного рівномірного нагрівання (до 8 град/хв.) і відсутності механічних навантажень оксид алюмінію, що утворюється, ізоморфний стосовно вихідного гідроксиду, тобто продукти випалювання здатні зберігати форму вихідних кристалів. У результаті багаторазової перебудови кристалічних ґрат змінюється механічна міцність і питома поверхня глинозему (рис. 6.11).



1 - S; 2 - σ

Рисунок 6.11 - Зміна питомої поверхні (S) і міцності (σ) зерен Al₂O₃ у процесі прожарювання

Різка зростання питомої поверхні починається при 250 °C, у період інтенсивного виділення основної частки гідратної води і початку утворення метастабільних γ і χ-Al₂O₃.

Ці явища приводять до зниження механічної міцності часток оксиду і супроводжуються появою деякої кількості дрібних фракцій. При завершенні дегідратації (500°C) питома поверхня зразків знижується, а міцність зростає. Особливий вплив в низькотемпературній області має швидкість нагрівання. При її збільшенні може спостерігатися руйнування і диспергування часток гідроксиду алюмінію аж до повного руйнування за рахунок тиску пари води в об'ємі кристала.

Наступний етап зниження міцності глинозему спостерігається при температурі вище 1100°C, у період кристалізації $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Велике значення має гігроскопічність глинозему. За даними Т.А. Арлюк, вміст кристалогідратної води в глиноземі, отриманому при 1150-1250 °C і його гігроскопічність зворотно-пропорційні вмісту $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ у зразках, але, в основному, залежать від відкрисалізованості проміжних модифікацій оксиду алюмінію (κ , θ , γ). Наприклад, кількість гігроскопічної води в глиноземі, отриманому при 1250 °C, може зростати через 3-15 діб на 0-4% [6.29].

Крім того, існує модифікація $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$, яку вірніше назвати хімічною сполукою з лужними чи лужноземельними оксидами. Модифікація $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ має склад $R_2O \cdot 11Al_2O_3$ (де R – Na, K) чи $MO \cdot 6Al_2O_3$ (де M – Ca, Mg). Домішка оксиду натрію гальмує утворення $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, сприяє зниженню механічної міцності часток та їх переподрібненню.

Для попереднього очищення гідроксиду алюмінію від Na_2O запропоновано застосовувати:

- багаторазове промивання;
- автоклавну перекристалізацію гідроксиду алюмінію при 200-250 °C для одержання беміту;
- промивання слабкими розчинами мінеральних кислот.

Використання цих методів дозволяє знизити вміст Na_2O у гідроксиді з 0,5 до 0,1%.

Характерно, що прожарювання гідроксиду алюмінію при 327-527 °С супроводжується зростанням його питомої поверхні до 400 м²/г та одночасним зниженням механічної міцності агломератів майже в три рази.

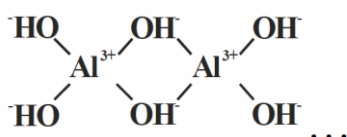
До зниження механічної міцності і перездрібнювання при кальцинації приводять органічні домішки, що присутні у гідроксиді алюмінію.

Присутність мінералізаторів, до яких відносять фтористі і хлористі сполуки алюмінію, HF, оксид бора, навпаки сприяють зниженню температури, збільшенню повноти і швидкості утворення фази α -Al₂O₃ у глиноземі, або, при збереженні заданого вмісту α -Al₂O₃ знизити температуру кальцинації на 100 °С [6.46].

Введення В₂O₃ сприяє видаленню при кальцинації Na₂O у вигляді легколетучої бури (Na₂B₄O₇) і прискорити фазові переходи. Недолік використання мінералізаторів полягає в тому, що різко зростає абразивна дія глинозему, збільшується схильність його до злипання, перездрибнювання [6.47].

6.1.5 Механізм термічного розкладання гідроксидів алюмінію

Перетворення гідроксиду на беміт у відбувається наступним чином - спочатку утворюються нескінченні ланцюги типу:



які з'єднуються попарно, утворюють тривимірну структуру беміту. В процесі перетворення $\text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{AlO}(\text{OH})$ виділяється вода і перерозподіляються катіони алюмінію [6.48-6.50].

Розглянемо більш детально механізм фазового переходу гідроксид алюмінію - беміт. Первинний кристал гідроксиду алюмінію складається з агрегованих первинних часток. У кожній первинній частці ланцюжка Н-зв'язків складають площини, що пронизують первинний кристал від верху до низу. Оскільки кристал $\text{Al}(\text{OH})_3$ має поворотну вісь симетрії шостого

порядку, площини Н- пов'язаних гідроксилів можуть розташовуватися по трьох напрямках, під кутом 60° один одному, уздовж осі С (рис. 6.12) [6.51].

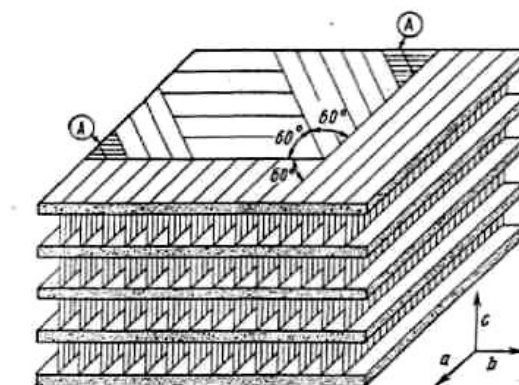


Рисунок 6.12 - Фрагмент первинного кристала гідроксиду алюмінію

Ще однією особливістю кристала $Al(OH)_3$ є те, що в ньому є області з відносно малою енергією зв'язку між атомами ґрат. З кристалохімічних даних [6.52] відомо, що катіони одного пакету гідроксиду алюмінію розташовані точно над катіонами алюмінію пакету, що пролягає нижче, і так далі. Таким чином, при уявному розтині кристала гідроксиду алюмінію площинами, паралельними осі С, на відстані, рівному радіусу аніона кисню між січними площинами (рис. 6.13) можна бачити, що площини 2-2 і 3-3 щільно заселені катіонами алюмінію, а площини 1-1 проходять через незаселені катіонні вакансії. Площини 1-1 (рис. 6.13) можуть проходити по трьох напрямках, які співпадають з можливими трьома напрямками площин Н- пов'язаних гідроксилів I, II і III.

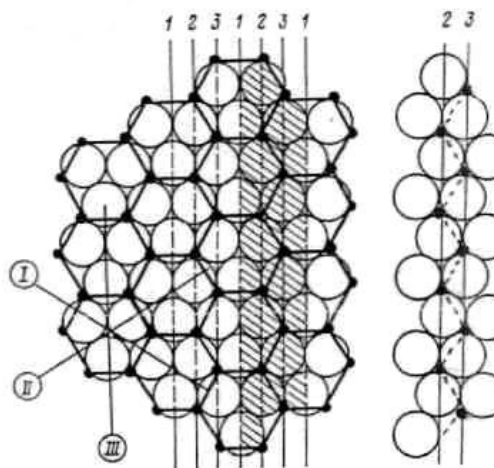
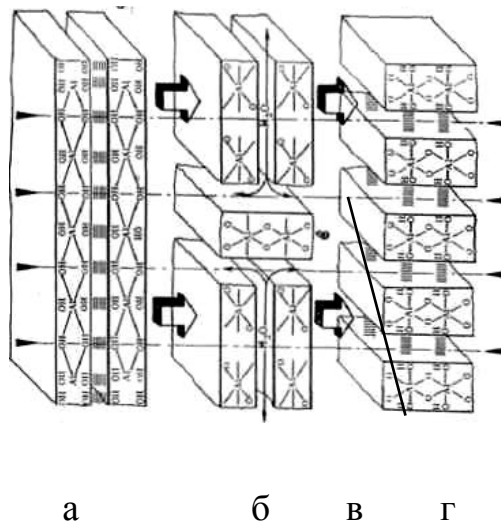


Рисунок 6.13 - Фрагмент одного пакету гідроксиду алюмінію

З цих позицій процес термічного розкладання гідроксиду алюмінію протікатиме таким чином: ОН- групи, пов'язані Н- зв'язком віддалятимуться з твердого тіла при нижчих температурах, ніж вільні гідроксиди [6.53]. В процесі видалення Н- пов'язаних гідроксидів, пакети $Al(OH)_3$ наближатимуться один до одного, утворюючи зрештою зв'язок А1-О-А1. Зшивання структури відбуватиметься по напрямках Н- зв'язків (рис. 6.14).

Враховуючи енергетику кристала $Al(OH)_3$ можна вважати, що термічна дія приведе до розлому аніонної структури гідроксиду алюмінію, причому розломи повинні проходити по найбільш слабких місцях в кристалі - по площинах 1-1 незаселених катіонних вакансій. Структура виділена двома сусідніми паралельними розломами (на рис. 6.13 заштриховано і винесено окремо) відповідає грані (010) одиничного пакету беміту.

Вода, що виділяється при дегідратації може бути видалена через бічні грані первинного кристала і розломи аніонної структури (рис. 6.14). Зазвичай кристали гідроксидів алюмінію мають досить великі (мікронні) розміри, тому велика частина води віддалятиметься через розломи кристалічної структури. На поверхні цього розлому знаходиться аніон кисню, що не компенсується по заряду, і катіони алюмінію, які при взаємодії з водою, що виділяється, приведуть до утворення гідроксильного покриву беміту. Далі, між пакетами беміту виникають міжпакетні Н- зв'язки.



а - початковий кристал гідроксиду; б - структура, що утворилася після двох паралельних розломів по площинах $\blacktriangleright\text{--}\blacktriangleleft$ під дією температури і виділення води; в - фрагмент початку утворення пакету беміту;
г - утворення Н- зв'язків і формування кристала беміту

Рисунок 6.14 - Схема перетворення гідроксиду алюмінію в беміт при термічній обробці

З розглянутого процесу дегідроксилювання гідроксидів алюмінію і утворення структури беміту виходить, що катіони алюмінію не змінюють свого положення, тоді як аніонна структура зазнає значні зміни.

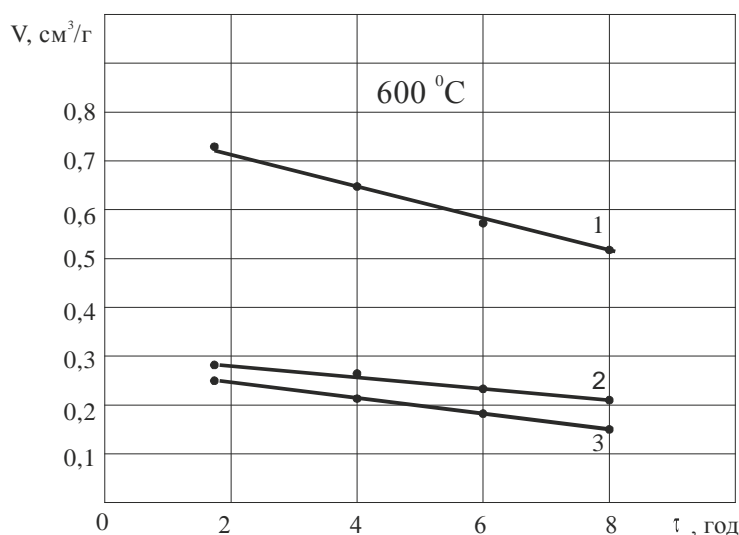
Експериментальні дані показують, що $Al(OH)_3$ при обробці на повітрі ніколи повністю не переходить в беміт [6.54]. При цьому в більшій або меншій кількості завжди утворюється оксид алюмінію. При розгляді кристала гідроксиду алюмінію з позицій існування площин з незаселеними катіонними вакансіями і утворення спрямованих міжшарових Н- зв'язків можна укласти, що в кристалі знайдуться області, в яких площини 1-1 при зміні напряму утворюватимуть фрагменти А (рис. 6.14), розміри яких занадто малі для того, щоб утворити первинний кристал беміту. Крім того, як було розглянуто вище, первинний кристал $Al(OH)_3$ складається з окремих блоків, сполучених між собою зшиваннями, які мають будову відмінну від кристалічного [6.55]. З цих фрагментів при термообробці $Al(OH)_3$ відразу утворюватиметься оксид алюмінію. Цим можна пояснити факти, що в дуже тонких порошках байериту і гідраргіліту беміт взагалі не утворюється [6.56].

Для пояснення природи пористої структури оксиду алюмінію, необхідно розглянути диференціальні характеристики розподілу об'ємів пор по радіусах. У роботі [6.56] для виміру розподілу пор по їх радіусах був використаний метод низькотемпературної адсорбції азоту. Досліджувався три інтервали радіусів пор: 10-20 Å, 20-50 Å і 50-100 Å. У перший інтервал

входять мікропори, в другій - мікро і мезо або перехідні пори, в третій - тільки мезопори.

Для дослідження впливу часу термообробки на текстуру оксиду алюмінію були використовувалися зразки, отримані прожаренням початкового беміту при температурі 500, 600, 700 і 800 °С. Кожен зразок піддавався прожаренню 2, 4, 6 і 8 годин. Для прикладу приведена зміна об'ємів пор для зразка прожареного при температурі 600 °С протягом 2-8 годин (рис. 6.15).

Отримані дані свідчили про те, що прожарення Al_2O_3 проводить до лінійного пропорційного зменшення як загального об'єму пор, так і об'ємів пор у виділених інтервалах. Чим більше час прожарення, тим менше об'єм пор.



1 - зміна загального об'єму пор; 2 - зміна об'єму пор з радіусами 50-100 Å;

3 - зміна об'єму пор з радіусами 20-50 Å

Рисунок 6.15 - Вплив часу термообробки при 600 °С на пористу структуру оксиду алюмінію:

З приведених цифр виходить, що велика зміна величини питомої поверхні пов'язана з ліквідацією щілиновидних мікропор.

В процесі термообробки беміту відбувається трансформація його первинних кристалів в первинні кристали оксиду алюмінію (рис. 6.16) [6.56]. Вторинні кристали беміту при цьому руйнуються.

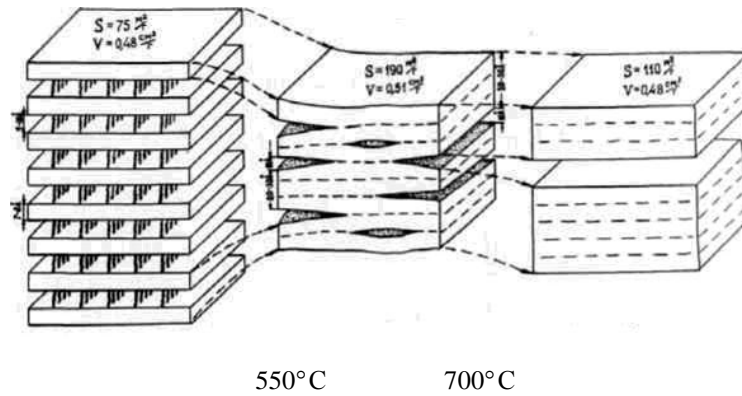


Рисунок 6.16 - Зміна характеристик текстур беміту при його переході до низько - і високотемпературного $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Утворення вторинного кристала оксиду алюмінію відбувається за рахунок зв'язування між собою первинних кристалів, що утворилися Al_2O_3 , і цей процес відбувається при дегідроксилуванні їх поверхні, внаслідок чого між ними утворюються зв'язки Al-O-Al . Ідеальна поверхня граней що дегідроксилуються (001) і (010) у оксидів алюмінію є рядами з аніонів кисню і катіонів алюмінію. Напрям цих рядів на гранях (001) і (010) перпендикулярно, що обумовлено будовою первинного кристала початкового беміту.

У реальних умовах однорідність поверхні Al_2O_3 порушується присутністю позагратчастих катіонів алюмінію. В результаті цього первинні кристали Al_2O_3 утворюватимуть зв'язки Al-O-Al не по усій площині контакту між ними, а лише в певних точках. Збільшення температури прожарення приводить до подальшого дегідроксилування поверхні, що сприяє утворенню нових зв'язків Al-O-Al у площині контакту первинних кристалів Al_2O_3 , що призводить до зміцнення вторинних кристалів.

Можна стверджувати, що первинні кристали оксиду алюмінію можуть об'єднуватися у вторинний кристал при стулюванні однойменними або різнойменними гранями. При об'єднанні однойменними гранями - (001) з (001) чи (010) з (010) - кристалографічні осі кристалів, що об'єднуються, паралельні. При об'єднанні по різнойменних гранях - (001) з (010) -

кристалографічні осі перпендикулярні один одному. Грані (201) не беруть участь в створенні міжкристалічних зв'язків Al-O-Al.

З вище сказаного можна зробити висновок що існує два основні методи регулювання пористої структури оксиду алюмінію.

1. Збільшення часу прожарення - дозволяє зменшити загальний об'єм пор і їх середній радіус. При цьому відбувається пропорційне зменшення об'ємів пор усіх радіусів (рис. 6.16).

2. Збільшення температури прожарення - дозволяє зменшити об'єм пор 50 Å і збільшити об'єм пор з радіусом зверху 50 Å. Таким чином, після утворення оксиду алюмінію його пори з радіусом до 50 Å можуть бути тільки зменшені в об'ємі, пори з радіусом зверху 50 Å - як зменшені, так і збільшені.

При цьому слід мати на увазі, що збільшення температури прожарення може привести до значних змін фізико-хімічних властивостей оксиду алюмінію.

Для синтезу оксидів алюмінію із заданою текстурою вирішальне значення мають питання синтезу початкових гідроксидів з необхідними властивостями [6.177].

В результаті розгляду фазового переходу беміт - корунд і властивостей оксидів алюмінію як проміжних форм алюмо-кисневої системи, можна зробити висновок про те, що усі властивості оксиду алюмінію залежать від властивостей гідроксиду - попередника і від міри трансформації алюмо-кисневої системи по мірі проходження фазового переходу. Його властивості тісно пов'язані один з одним, і жодне з них не може бути змінене без зміни інших.

6.1.6 Основні етапи структурних перетворень кисневих сполучень алюмінію

Якщо розглядати механізм фазового переходу, стану алюмо-кисневого

з'єднання у фіксованих точках (через 100 °С), то ці стани умовно можна розбити на наступні етапи.

1. Перший етап - 400 °С.

Термічне розкладання беміту відбувається з помітною швидкістю в температурному інтервалі 450-540 °С. Температура максимальної швидкості термічного розкладання беміту залежить від величини кристалів. Чим більше розмір первинних кристалів, тим вище має бути температура. Термообробка беміту на повітрі при 400 °С приводить до утворення змішаної фази беміт - оксид алюмінію. Алюмо-киснева система, що утворилася, істотно ближче до беміту, ніж до оксиду алюмінію. Від початкового беміту отримана система відрізняється наступним: вона має деяку кількість льюїсовських кислотних центрів - позагратчастих катіонів алюмінію; у цій системі починається утворення клиновидних мікротріщин, внаслідок чого дещо збільшується питома поверхня.

2. Другий етап - 500 °С.

Алюмо-кисневу систему, що утворилася при цій температурі, вже можна характеризувати як оксид алюмінію. Проте присутність в ІК- спектрах цього оксиду алюмінію смуги поглинання - 3300 см⁻¹, характерною для гідроксильних груп беміту, свідчить про неповне розкладання беміту. З точки зору гідроксильного покриву цей оксид алюмінію має найбільш різноманітний набір гідроксилів. Слід зазначити, що кількість аніонних гідроксилів істотно перевищує сумарну кількість кислотних катіонних і амфотерних гідроксилів. Цей дисбаланс багато в чому визначає фізико-хімічні і адсорбційні властивості поверхні оксиду алюмінію.

Алюмо-киснева система, отримана при 500 °С, має максимально розвинену мікропористість. При 500 °С загальна кислотність поверхні оксиду алюмінію близька до максимальної.

3. Третій етап - 600 °С.

Головною особливістю цього оксиду алюмінію є мінімальне значення загальної кислотності поверхні. З модельних представлень можна

припустити, що в даному випадку відбувається не зменшення кількості кислотних центрів на поверхні, а збільшення числа аніонних ОН- груп (за рахунок утворення гідроксилів). З ІК- спектру зникає смуга поглинання - 3300 см^{-1} , що свідчить про зникнення усередині об'ємних гідроксилів, що залишилися в результаті неповного стулювання пакетів беміту. Крім того, міняється відносна інтенсивність смуг поглинання інших гідроксильних груп.

У пористій структурі алюмо-кисневої системи відбувається деяке зменшення кількості мікропор і, за їх рахунок, деяке збільшення мезопористості.

4. Четвертий етап - 700 °С.

Це стан алюмо-кисневої системи якнайповніше відповідає найменуванню «оксид алюмінію». Термообробка при цій температурі проводить до повного зникнення мікротріщин, аніонна упаковка первинного кристала наближається до максимальної щільності. Кількість позагратчастих катіонів алюмінію максимальна, чим, швидше за все, пояснюється другий максимум загальної кислотності оксиду алюмінію. З іншого боку, на краях мікротріщин розташовувалися гідроксили І типу. Стулювання мікротріщин зменшує їх кількість, що також може привести до збільшення загальної кислотності.

5. П'ятий етап - 800 °С.

При цих температурах відбувається подальше ущільнення структури первинних кристалів, що призводить до деякого збільшення просторів між первинними кристалами, тобто мезопор. Кислотність поверхні зменшується. Це можна пояснити тим, що на поверхні оксиду алюмінію зменшується кількість позагратчастих катіонів алюмінію. Потім депротонизації усередині об'ємних гідроксилів і ущільнення аніонної структури, в об'ємі оксиду алюмінію створюється недолік катіонів, який заповнюється за рахунок зворотної міграції катіонів алюмінію від поверхні первинного кристала в його об'єм.

6. Шостий етап - 900 °С.

З цієї температури починається процес утворення корунду. Це відбувається в первинних кристалах. Одночасно відбувається зрощення первинних кристалів в більшій утворення. Мезопори при цьому зменшуються і поступово зникають. На ІК- спектрах з'являються смуги поглинання в області $500-200 \text{ см}^{-1}$, не відповідні ні смугам поглинання попередніх модифікацій, ні наступного корунду. Ці смуги поглинання індивідуальні для кожного оксиду алюмінію, залежно від гідроксиду - попередника. Таким чином, низькотемпературні оксиди алюмінію, що мають нерегулярну будову, зберігають «пам'ять» про будову гідроксиду - попередника.

7. Сьомий етап - $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ і вище.

При цих температурах відбувається і прискорюється процес утворення корунду. Швидкість його утворення експоненціально залежить від температури. При цьому відбувається стулювання вторинних пір з утворенням монокристала. Структура монокристала удосконалюється за усім обсягом. На поверхні монокристала присутні практично тільки аніони кисню.

Таким чином, видно, що термічна дія на алюмо-кисневу систему призводить до безповоротних змін структури і властивостей оксидів алюмінію. Розглянемо основні етапи трансформації алюмо-кисневої системи з точки зору виникнення в алюмо-кисневій системі напруженості.

При стулюванні (спочатку неповному) пакетів беміту в об'ємі первинного кристала виникає напруженість, пов'язана з поганою координацією катіонів алюмінію. Ця напруженість компенсується утворенням мікротріщин і виходом частини катіонів алюмінію на поверхню первинних кристалів. Обидва ці процеси призводять до утворення додаткових (в порівнянні з бемітом) аніонних гідроксилів. У об'ємі оксиду алюмінію опиняються блокованими міжшарові гідроксили беміту, що створює дефекти в аніонній підгратці. Подальша термообробка призводить до стулювання мікротріщин і депротонізації внутрішньооб'ємних гідроксилів з виділенням водню.

Після того, як катіони алюмінію рівномірно розподіляються по октаедричних катіонних вакансіях, напруженість системи різко зменшується. Починається зворотна міграція катіонів алюмінію в об'єм кристала. Процес саморегуляції розташування катіонів, тобто процес утворення корунду, пов'язаний із зменшенням проміжків між кристалами і утворенням великого монокристала.

6.2 Технологія кераміки на основі оксидів цирконію

6.2.1 Особливості спікання формувань на основі оксидів цирконію

При тривалій експлуатації оксидних конструкційних матеріалів при високих температурах і під навантаженням відбувається їх руйнування внаслідок корінної зміни структури виробів. Вивченням рекристалізації і росту кристалів в кераміці з діоксиду цирконію займалися автори [6.57], піддаючи зразки тривалому випаленню у вакуумі при 1700 – 2150°C.

На основі вивчення об'ємних змін при застосуванні для стабілізації ZrO_2 вуглекислого кальцію показано [6.57] несприятливий вплив негативної усадки при виникненні $CaZrO_3$, що утворюється первинно на подальше спікання. Заміною $CaCO_3$ на $CaZrCb$ можна запобігти структурним змінам матеріалів до початку спікання при виготовленні виробів великих розмірів. На поліпшення спікання ZrO_2 , вказує, далі автор, сприятливо позначається кальцинування матеріалу при 1100 - 1300°C з подальшим тонким помелом і впровадження добавок, що утворюють з діоксидом цирконію розплави нижче температури випалення (наприклад, NiO, ZnO). Негативно впливають на спікання оксиди, що утворюють з кубічним діоксидом цирконію тверді розчини (CeO_2 , UO_2 , MgO , SrO).

Поєднання стабілізації і спікання діоксиду цирконію в одному випаленні призводить до отримання матеріалу зі значною закритою пористістю (особливо при стабілізації CaO). Найбільш ефективним прийомом ущільнення матеріалу, що містить 6 мас.% CaO [6.58], являється розподіл стабілізуючого і спікаючого випалення матеріалу з його проміжним тонким подрібненням. Уявна щільність при цьому збільшується з 5,28 до 5,65 г/см³, що пов'язано з безпосереднім спіканням раніше синтезованого розчину і плавною течією процесу рекристалізованого спікання в значному температурному інтервалі (1150-1710°C)[6.62].

Досліджено [6.59] спікання діоксиду цирконію залежно від активності початкового матеріалу. Показано, що попереднє випалення або стабілізація ZrO₂ знижують його здатність до ущільнення при температурах до 1500°C, тоді як стабілізація безпосередньо при спіканні його інтенсифікує. Заздалегідь стабілізований діоксид цирконію має найменшу швидкість спікання. Введення моноклінного необпаленого ZrO₂ заздалегідь стабілізований діоксид цирконію інтенсифікує його спікання. Оптимальною вважається добавка моноклінного ZrO₂ кількості 30 % [6.61].

Досліджено спікання активного діоксиду цирконію, отриманого розкладанням цирконій-нітрату. Введення невеликої добавки "активного" ZrO₂ до промислового при забезпеченні швидкого випалення в окислювальному середовищі значно збільшує міру спікання.

На швидкість утворення кубічної фази впливає і дисперсність основного компонента шихти. Саме тому при зменшенні розміру часток ZrO₂ його взаємодія із стабілізуючими оксидами протікає енергійніше у випадку ZrO₂ технічній мірі чистоти ніж баделітового концентрату. Особливо ця закономірність простежується у разі композицій ZrO₂ - Y₂O₃, тобто коли продукт взаємодії кубічна фаза має менше дефектів в кристалічній решітці [6.58, 6.63].

При температурі 1500°C взаємодія частково стабілізованого 7,9 мол. % MgO діоксиду цирконію з усіма реагентами, не супроводжується помітною

зміною спікливості зразків: відкрита пористість їх знаходиться в межах 14,2 - 14,9 %, тобто практично не змінюється в порівнянні із зразками без реагентів (14,1 %). З підвищенням температури випалення до 1650°C відбувається інтенсифікація процесу спікання: відкрита пористість зразків знижується до 2,2 - 5 %. В зразках при такій температурі або прискорюється дифузія катіонів (що призводить до прискореного ущільнення структури), або з'являється рідка фаза, що забезпечує прискорення масопереносу. Найбільш активна роль залізистої складової реагентів. Встановлено, що в присутності SiO₂ після випалення при температурі 1650°C зразки виявляються такими, що навіть розущільнюються: відкрита пористість їх зростає з 15,7 % до 18,2 і 23,0 % відповідно [6.62].

Це пов'язано з активним протіканням на певній стадії термічної дії реакції силікатування, що, природно, гальмує спікання, а поява продуктів взаємодії (передусім, 2MgO SiO₂) розпушує структуру зразків. Зразки з ZrO₂, частково стабілізованого в кубічній формі добавкою суміші 8,7 мол. % MgO + 1 мол. % Y₂O₃, при температурах 1500 -1650°C спікаються також активно. Їх відкрита пористість не перевищує 15,1 + 15,9 %. На відміну від цирконієвого - магнієвих матеріалів зразки з матеріалу системи ZrO₂ - MgO - Y₂O₃ краще ущільнюються при вказаних температурах. Враховуючи ту обставину, що зразки з матеріалів системи ZrO₂ - MgO і ZrO₂ - MgO - Y₂O₃ характеризуються високою стійкістю, вироби з частково стабілізованого діоксиду цирконію оксидом магнію і сумішшю MgO + Y₂O₃ перспективні до тривалої експлуатації в умовах безперервного розливання сталі.

Можливість отримання високоміцної цирконієвої кераміки пов'язана з відкриттям так званого ефекту трансформаційного зміцнення за рахунок контрольованого фазового переходу $t\text{-ZrO}_2 \rightarrow m\text{-ZrO}_2$.

Суть цього ефекту витікає з явища поліморфізму ZrO₂, можливості стабілізації високотемпературних t - і c - фаз і мартенситного характеру $t \rightarrow m$ - переходу. Практично ефект трансформаційного зміцнення реалізується у тому випадку, коли спечений матеріал має у своєму складі частки $t\text{-ZrO}_2$,

здатні перетворюватися на $m\text{-ZrO}_2$. Тріщини, що виникають при вантаженні, поширюються в матеріали до тих пір, поки в їх фронті не опиняються частки $t\text{-ZrO}_2$. Така частка, що знаходиться в стислому (у корундовій матриці) або в когерентнозв'язаному з матрицею (при переважанні у складі матеріалу $c\text{-ZrO}_2$) стані стійка до $t \rightarrow m$ - переходу навіть при низьких температурах. Потрапивши в поле напруги у вершині тріщини, що поширюється, частка отримує енергію, достатню для перетворення. Таким чином, енергія тріщини, що поширюється, переходить в енергію $t \rightarrow m$ - переходу і катастрофічний ріст тріщини припиняється.

Формування порошків ZrO_2 у заготівлі проводять методом одновісного статичного сухого пресування і пресуванням в гідростатах при тиску 400-600 МПа. Температура спікання стабілізованого ZrO_2 лежить в інтервалі 1500-2000°C залежно від виду і кількості оксиду стабілізатора. Як відзначалося вище, в технології деяких видів цирконієвої кераміки застосовується додаткова термічна обробка. Так, в технології кераміки з частково стабілізованого діоксиду цирконію після спікання при температурі 1800-2000°C слідує відпал при 1400-1500°C з метою виділення зміцнюючих дисперсних включень t - фази. При виготовленні виробів з тетрагона ZrO_2 застосовується загартування з температури спікання 1600°C. Максимально високі характеристики міцності мають вироби з ZrO_2 , отримувані методами гідростатичного і ізостатичного пресування.

6.2.2. Технологія кераміки на основі порошків ZrO_2

Технологічна схема отримання кераміки на основі порошків ZrO_2 складається з наступних операцій:

- приготування преспорошку (ZrO_2 – 95 % (по масі); MgO – 5 % (по масі)).
 - змішування впродовж 15 хвилин у віброзмішувачі.
 - формування заготівель
- 1) Підготовка пуансона та поліуретанової матриці, зборка форми;
 - 2) Заповнення форми з віброформуванням.

3) Ущільнення в гідростаті по режиму:

- тиск 370 ± 5 МПа;
- витримка 3 хвилини;
- скидання тиску:
 - 1) до 250 МПа – 5 хвилин;
 - 2) до 200 МПа – 6 хвилин;
 - 3) до 100 МПа – 5 хвилин;
 - 4) до 0,1 МПа – 3 хвилин.

4) розбирання форми, витягання заготівлі.

- витримка при температурі ± 25 °С впродовж 48 годин.
- спікання формування по режиму:

№ п/п	Вид стадії	Температура, °С	Час витримки хв.
1	нагрів	25...300	30
2	нагрів	300...600	120
3	нагрів	600...900	150
4	нагрів	900...1100	180
5	нагрів	1100...1300	200
6	витримка	1300	240
7	охолодження	1300...25	з піччю

-контроль якості: візуальний огляд на наявність сколів, тріщин, локальних потоншень стінки.