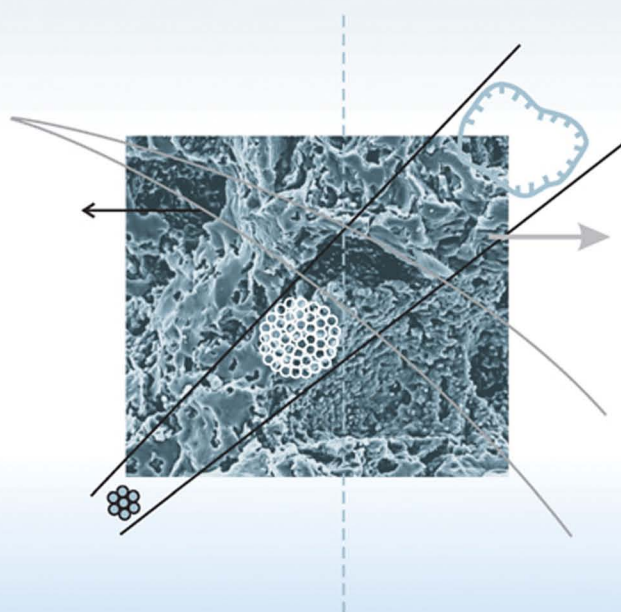




ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

на основе
наноструктурированных
порошков гидроксида
алюминия



НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК БЕЛАРУСИ
Институт порошковой металлургии

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ
МАТЕРИАЛЫ
на основе
наноструктурированных
порошков гидроксида
алюминия



Минск
«Беларуская навука»
2010

Функциональные материалы на основе наноструктурированных порошков гидроксида алюминия. — Минск : Беларус. навука, 2010. — 183 с. — ISBN 978-985-08-1218-6.

В монографии рассмотрены физико-химические процессы, на которых базируются технологии создания наноразмерных алюмооксидных порошков и наноструктурированных композиционных материалов на их основе, последовательно изложены постановка и решение проблемы оптимизации технологических параметров, приведены обширные сведения о физико-механических свойствах создаваемых композиционных материалов.

Завершающим этапом, подтверждающим практическую целесообразность приведенных в работе экспериментально-теоретических исследований, является использование разработанных композиционных материалов в деталях машин, конструкциях и устройствах с улучшенными и специальными заранее заданными эксплуатационными параметрами.

Излагаются вопросы, охватывающие характеристики природных и синтезируемых исходных порошков гидроксида алюминия и технологии получения пористых и высокоплотных материалов на их основе; физико-механические свойства и эффективность использования наноструктурированной алюмооксидной керамики в различных областях промышленности.

Книга рассчитана на широкий круг специалистов, работающих в области керамики: производителей, проектировщиков, научных работников-материаловедов и потребителей корундовой керамики. Может быть полезна преподавателям и студентам высших учебных заведений, специализирующихся по порошковой металлургии, материаловедению, нанокompозитам и керамике.

Табл. 36. Ил. 153. Библиогр.: 202 назв.

А в т о р ы:

П. А. Витязь, А. Ф. Ильюшенко, Л. В. Судник,
Ю. А. Мазалов, А. В. Берш

Р е ц е н з е н т ы:

доктор химических наук Е. Н. Подденежный,
доктор технических наук, профессор В. Н. Ковалевский

ПРЕДИСЛОВИЕ

Одним из важнейших направлений современного материаловедения являются наноматериалы и нанотехнологии. Во всех развитых странах мира они используются в наиболее значимых областях человеческой деятельности (промышленности, обороне, информационной сфере, радиоэлектронике, энергетике, транспорте, биотехнологии и медицине). Интерес к новому классу материалов в областях как фундаментальной и прикладной науки, так и промышленности и бизнеса постоянно увеличивается. Это обусловлено уникальными свойствами материалов в наноструктурном состоянии; необходимостью разработки и внедрения новых материалов с качественно и количественно новыми свойствами; развитием новых технологических приемов и методов, базирующихся на принципах самосборки и самоорганизации; стремлением к микроминиатюризации изделий; внедрением современных приборов исследования и контроля наноматериалов (зондовая микроскопия, рентгеновские методы, ИК-спектроскопия, измерения нанотвердости и т. д.); развитием и внедрением новых технологий (технологии получения и формования нанопорошков, ионно-плазменные технологии обработки поверхности и создания тонких слоев, пленок и др.).

В настоящей работе рассматриваются составы, структура, свойства и области применения нанокристаллических оксидов и гидроксидов алюминия — уникальных по многообразию форм и свойств материалов, которые находят широкое применение в технике.

Наноразмерные оксидные порошки выбраны по ряду причин, основная из которых — многонаправленность применения: от пористых (с размерами пор, характерных для мембран) до высокоплотных керамических материалов. Установлена эффективность использования наноструктурированной керамики на основе гидроксида алюминия для изделий электромеханической и электронной промышленности, медицины, абразивного и лезвийного инструмента, для деталей машин и механизмов, находящихся в условиях вибрационного импульсного нагружения, эрозионного и абразивного износа.

Используемая установка получения наноструктурированных гидроксидных и оксидных порошков на сегодняшний день не имеет аналогов. Она позволяет получать керамический порошок, стоимость которого на международном рынке составляет 80—100 долл. США за 1 кг, что выше стоимости исходного сырья в 8—10 раз. Интерес к наноразмерным порошкам постоянно растет. Годовая потребность только гидроксида алюминия в мире

составляет 400 тыс. т, в России — 10 тыс. т., в Беларуси — 10 т. Рост производства сдерживается его наукоемкостью. Каждый производитель находит свое ноу-хау и строго сохраняет его конфиденциальность.

Прогресс в различных областях современной техники в значительной степени зависит от создания и широкого применения новых материалов с комплексом заданных физико-механических характеристик, разработка которых в последние десятилетия получила мощный импульс благодаря постановке новых технических задач, связанных с наноструктурированными композиционными материалами (КМ). Область возможного применения того или иного композита в первую очередь определяется его компонентами.

В последние годы все больший интерес проявляется к исследованиям особого класса материалов — ультрадисперсных сред, представляющих собой микроскопические ансамбли частиц размерами от 1 до 100 нм, сочетающих уникальные свойства различного характера.

Успехи в областях материаловедения и создания наноструктур дали импульс к поиску новых материалов с прогнозируемыми свойствами и применению их в различных областях человеческой практики. Из практики работы с композиционными материалами априори можно утверждать, что устойчивость к внешним воздействиям изучаемых материалов будет зависеть от расположения наночастиц в материале и их формы. Определяющими факторами в получении стабильных равновесных структур материала являются также количество наноразмерных включений и условия формирования материала. Наноструктурированные включения разной плотности могут располагаться равномерно или хаотично.

Создание новых высокотемпературных процессов и установок, повышение интенсивности работы существующих агрегатов, развитие электронной, приборостроительной, ядерной техники и энергетики приводят к возрастающей роли оксидной керамики, особенно алюмооксидной. Производство и использование алюмооксидной керамики являются перспективными, так как оксид алюминия обладает термической, химической и механической устойчивостью, высокой технологичностью, позволяющей изготавливать из оксида алюминия разнообразные изделия от беспористых (спеченные материалы) до высокопористых (теплоизоляционные), при этом могут использоваться все известные способы формования.

В последние годы проявляется интерес к гидроксиду алюминия, что связано с появлением новых методов получения низкоразмерных порошков: ультра- (УДП) и нанодисперсных (НП). Однако до последнего времени проблема получения дисперсных порошков не решена полностью, что обусловлено как недостаточной изученностью технологических процессов, так и отсутствием их для решения практических задач в промышленном масштабе.

В данной работе представлены результаты комплексных теоретических и экспериментальных исследований, направленных на разработку новых высокоэффективных технологических процессов получения ультрадисперсных, наноструктурированных порошков гидроксидов и оксидов алюминия и материалов на их основе. Продемонстрированы новые экспериментальные дан-

ные о свойствах алюмооксидных композитов и их наноразмерных компонентах, которые в совокупности с моделированием процессов разрушения композитов и наноструктурированных элементов при различных условиях и схемах нагружения положены в основу оптимизации структурных и технологических параметров.

Описаны физико-химические процессы, на которых базируются технологии создания алюмооксидных и гидроксидных УДП и НП. Последовательно изложены постановка и решение проблемы оптимизации технологических параметров гидротермального синтеза в условиях высоких давлений и температур, приведены сведения о физико-механических свойствах создаваемых материалов. Особо значимыми результатами исследований следует считать разработку и изготовление комплекса технологического оборудования для получения ультра- и нанодисперсного порошка с возможностью регулировки фазового состава гидратированного оксида алюминия.

Разработка научных основ технологии получения упоминаемых порошков базируется на теоретических и экспериментальных исследованиях гидротермального синтеза, проводимого в условиях повышенных температур и давлений. Определение приоритета при выборе технологии связано с конкурентоспособностью разработанной технологии. На основании детального изучения процесса гидротермального синтеза построены кинетические и структурные модели, описывающие формирование порошков на разных этапах синтеза. Установлены необходимые и достаточные условия получения наноразмерных порошков. Определены области технологических параметров синтеза алюмооксидных соединений от первоначальной стадии смешивания алюминиевого порошка с водой до корунда.

Предложены научно обоснованные рекомендации по оптимизации режимно-технологических параметров процессов получения композиционных материалов, в которых матричной основой и упрочняющей нанодисперсной фазой являются алюмооксидные порошки.

Предлагаемая монография отражает в основном результаты собственных исследований авторов, которые осознанно не включали данные обзорного характера. Вместе с тем отметим, что в публикациях Р. А. Андриевского, А. В. Рагули, В. В. Скорохода, Н. Г. Лякишева, Р. З. Валиева, С. В. Добаткина, М. Б. Генералова, Ю. И. Головина читатели могут найти обширный материал по наноматериалам и нанотехнологиям.

Авторы выражают огромную благодарность коллективам лабораторий № 5 ГОСНИТИ и ОИВТРАНа (г. Москва), лично А. В. Лисицыну, А. И. Соколовикову, Научно-исследовательского центра ГНУ ИПМ и лично Л. В. Марковой, без поддержки которых представленная работа была бы неполной. Помощь, оказанная В. Н. Дубковой (ИОНХ НАН Беларуси), касающаяся описания свойств полимерных композиций, активированных наноструктурированными керамическими частицами, нашла свое отражение при написании главы, посвященной функциональным характеристикам. Участие Д. М. Кукуя и Ю. А. Николайчика (БНТУ, г. Минск) в процессе получения и интерпретации результатов исследований литейных сплавов и антипри-

гарных покрытий, содержащих наночастицы, позволило по-новому взглянуть на будущее наноструктурированного бемита как модификатора материалов, используемых в литейных производствах.

Считаем своим долгом выразить признательность коллегам по проведению исследований с применением импульсных высокоэнергетических нагрузок. Благодарим Е. В. Жук за помощь, оказанную в подготовке рукописи.

Надеемся, что представленная монография будет началом серии последующих публикаций, описывающих технологии получения и функциональные свойства новых композиционных наноструктурированных порошков и материалов, необходимых для решения материаловедческих проблем в различных отраслях промышленности.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ, СОПУТСТВУЮЩИЕ ПОЛУЧЕНИЮ УЛЬТРА- И НАНОДИСПЕРСНЫХ АЛЮМОКСИДНЫХ ПОРОШКОВ

1.1. Структура и свойства оксидов и гидроксидов алюминия

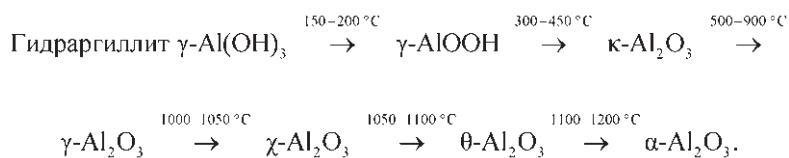
Гидратные формы глинозема (природные). В соответствии с данными, приведенными в работе [1], природные минералы группы гидроксидов алюминия встречаются в виде двух типов — первичных и вторичных, отличающихся типом образования. Первичные получаются при выветривании скоплений труднорастворимых соединений, перешедших в коллоидное состояние; вторичные образуются в виде бокситов при воздействии природных явлений размыва или переноса. Эти образования являются также коллоидными и состоят из гидраргиллита, бемита, диаспора, гиббсита, каолина и корунда.

Гидраргиллит $Al[OH]_{3\infty}^2$ стабилен при температуре 200 °С, кристаллизуется в моноклинной системе, имеет слоистую кристаллическую структуру. Гидраргиллит, называемый гиббситом, имеет волокнисто-лучистую, чешуйчатотаблеточную (иногда шестиугольно-таблеточную) форму кристаллов. Моногидрат глинозема бемит с кристаллохимической формулой $AlO[OH]_{\infty}^2$ содержится в огнеупорных глинах и в некоторых бокситах. Природный бемит стабилен при атмосферном давлении и температуре ниже 500 °С. При кристаллизации образует ромбические системы, имеет слоистую структуру, обусловленную соединенными в цепи октаэдрами, в которых атом алюминия находится в окружении шести атомов кислорода. Цепи, соединяясь по ребрам октаэдров водородными связями, образуют двойные листы. Твердость природного бемита по Моосу — 3,5—4,0, истинная плотность — 3,01—3,06 г/см³.

Диаспор является также моногидратом, как и бемит, но отличается более плотной гексагональной упаковкой атомов кислорода, каждый из которых связан с тремя атомами алюминия, образуя октаэдры. Он характеризуется плотной гексагональной упаковкой атомов кислорода, при нагреве переходит непосредственно в гексагональный $\alpha-Al_2O_3$ и обозначается $AlO[OH]_{\infty}^1$ ($\alpha-AlO[OH]$). В бемите атомы образуют плотные кубические упаковки в двойных октаэдрических слоях, при нагреве он переходит в кубический $\gamma-Al_2O_3$, обозначается $AlO[OH]_{\infty}^2$ ($\gamma-AlO[OH]$).

При нагревании природных гидратов глинозема происходит дегидратация, образуется ряд промежуточных форм, конечной из которых является стабильная при всех температурах $\alpha-Al_2O_3$, называемая корундом.

Общая схема превращения различных природных гидратов при нагреве имеет вид [1—4]



При переходе $\gamma\text{-AlOOH}$ в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ происходит уменьшение объема на 14—18% и изменяется истинная плотность от 3,29 до 3,42 г/см³. Свойства переходных форм глинозема представлены в табл. 1.1 [1].

На схему превращения оказывают влияние дисперсность и чистота исходного вещества, а также температурно-временной режим обжига [5, 6]. Интерес к бемиту и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, имеющему кубическую структуру, перманентен и вызван не только его востребованными физико-механическими свойствами, но и тем, что γ -формы Al_2O_3 и AlOOH имеют важное практическое значение, являясь составляющими практически всех марок технического глинозема, используемого во всех отраслях промышленности.

Таблица 1.1. Свойства переходных форм глинозема

Тип формы	δ	χ	γ	κ	θ	α
Система	Т	Г	К	Г	М	Трг
Объем, см ³ /моль	27,93	27,12	27,77	27,41	27,63	25,55
Истинная плотность, г/см ³	3,65	3,76	3,66	3,72	3,69	3,99
Теплота превращения $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, кДж/моль	−11,3	−42,0	−21,3	−15,1	Нет сведений	—
Позиция атома алюминия	Тетраэдр	Октаэдр	Октаэдр	Тетраэдр	Тетраэдр	Октаэдр

Примечание. Г — гексагональная; К — кубическая; М — моноклинная; Т — тетрагональная; Трг — тригональная.

Синтезируемые гидратные формы оксида алюминия. Структура и свойства.

При синтезе гидроксидов и оксидов алюминия, не встречающихся в природе, известны байерит, нордстрандит и аморфный гидроксид алюминия $(\text{Al(OH)}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O})$. Эти тригидроксиды в интервале 200—300 °С разлагаются, выделяя воду и образуя следующие формы моногидроксида алюминия-брутто с формулой AlOOH : диаспор, бемит и псевдобемит [7]. В интервале 450—520 °С моногидроксиды переходят в безводные формы оксида алюминия через ряд промежуточных фаз (табл. 1.2). При этом температура перехода зависит как от формы моногидроксида, так и от метода его получения.

Тригидрат алюминия — байерит — образуется осаждением из холодных слабokonцентрированных щелочных или кислых растворов алюминия. Он кристаллизуется в гексагональной системе и при нагреве ниже 200 °С байерит превращается в бемит [1]. Твердость байерита по Моосу — 2,5, истинная плотность — 2,53 г/см³.

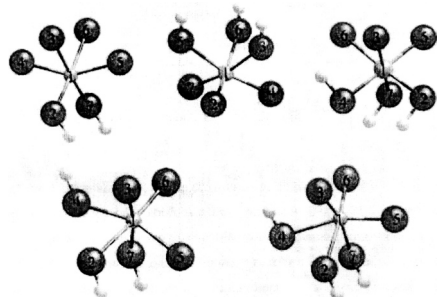


Рис. 1.1. Основные типы связей для решеток различных модификаций гидратированного алюминия [11]

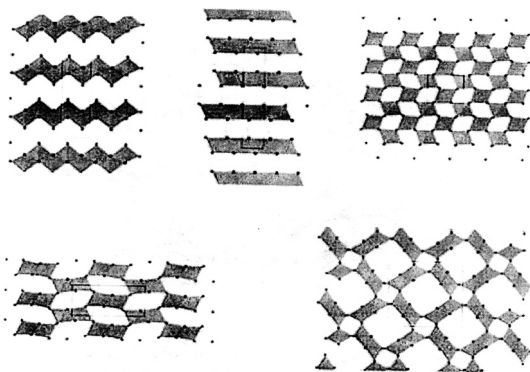


Рис. 1.2. Структура кристаллов бемита в плоскости [100], грималдита [100], гвинатита [100], диаспора [010], акагенита [001]. Темные сферы характеризуют атомы кислорода, светлые — водорода [11]

Высокодисперсная форма гидроксида алюминия — псевдобемит — исследована представителями новосибирской школы [8—10]. Показано, что структура псевдобемита подобна структуре хорошо окристаллизованного бемита. На основе теории волновой механики сформированы модельные представления о возможных электронных конфигурациях и строении гидратированного алюминия в работах Кевина М. Rosso и James R. Rustad [11]. Экспериментальные рентгенографические исследования и моделирование показали, что различие в дифракционных картинах бемита проявляется в перераспределении интенсивностей дифракционных максимумов. Методом радиального распределения электронной плотности установлено, что в высокодисперсной фазе бемита смещение и уширение линии 0.2.0 связаны с внедрением молекул воды в межслоевое пространство и локальными изменениями структуры в самом слое. При этом причинами смещения линии 0.2.0 являются малый размер частиц в направлении [010] и влияние фактора LPG.

Согласно результатам, первичные структурные составляющие бемита в виде расположения атомов металлов (алюминия) и окружающих их атомов кислорода представлены на рис. 1.1. На рис. 1.2 схематически показано строение межслоевого пространства и расположение кислородно-водородной связи для различных фаз гидроксидов [11].

Рассчитанные и экспериментальные данные межатомных расстояний в моделируемых структурах приведены в табл. 1.2. [7] и на рис. 1.3.

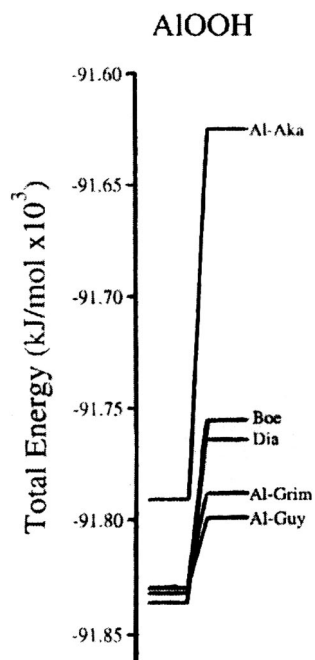


Рис. 1.3. Общая энергия и энергия нулевой точки кристаллов гидратированного алюминия [11]

Таблица 1.2. Характерные параметры решеток гидроксида алюминия

Параметр решетки	Диаспор		Бемит		Акагенит, расчет и эксперимент	Гистонит, расчет	Грималдит, расчет
	расчет	эксперимент	расчет	эксперимент			
A	926	943	282	285	976	463	281
B	280	285	1182	1222	976	412	281
C	429	440	363	368	281	279	1291
Al-02	192	197	187	186	199	189	188
Al-03	184	185	193	199	180	187	18
Al-04	192	198	185	188	198	193	188
Al-05	185	186	185	188	180	189	188
02-Al-03	84	83	94	92	83	84	83
04-Al-05	165	162	158	157	155	179	180
02-Al-07	94	92	97	100	90	95	97
03-Al-06	99	100	84	84	103	96	97
0-M	106	99	104	96	98	116	120
0-M	147	170	152	173	—	126	121
Общая энергия	-91835,8		-91828,9		-91790,4	-91829,4	-91831,7

Примечание. Геометрические параметры октаэдров оценивались так, как показано на рис. 1.2 (например, Al-02 – расстояние в пикометрах между атомами Al и O; 02-Al-03 – угол решетки, определяемый между атомом кислорода, металла и кислорода в градусах). Для акагениита не установлено положение протона, для которого отсутствует и сама связь O–H. Общая энергия определена в кДж/моль на единицу состава.

Расчетные данные термодинамических характеристик в виде теплоты образования различных модификаций гидроксидов подтверждены экспериментами [12].

1.2. Методы получения наноразмерных алюмооксидных порошков

Общие сведения формирования ультра- и нанодисперсных систем. Многие специфические черты нанодисперсных сред связаны не только с аномалиями характеристик отдельных частиц, но и с их коллективным поведением в объемном материале. Известны аномалии для таких типичных для порошковой металлургии процессов, как спекание, прессование и др. [57]. Обычно большую скорость спекания и существенное снижение температуры спекания связывают со значительным увеличением площади поверхности дисперсных порошков. Вместе с тем порошки, для которых были установлены основные механизмы спекания, имели размеры, приближенные к 1 мкм. В связи с этим внимание авторов сконцентрировано на изучении специфики спекания и влияния размерных эффектов в случае частиц меньших размеров. В процессе прессования для нанодисперсных частиц в большей степени, чем для крупных, важны такие факторы, как форма частиц, распределение частиц по размерам, состояние поверхности и т. д. Эти факторы, а также низкая текучесть, низкая насыпная масса, большая усадка при спекании, сопровождающаяся, как правило, значительными деформациями, осложняют практическое использование УДП для порошковой металлургии [13, 14].

Обычно в порошковой металлургии используются частицы, характер размещения атомов в которых практически соответствует объему тела, т. е. атомы образуют регулярные кристаллические решетки, обладающие строгой пространственной периодичностью — трансляционной симметрией. Модельные расчеты и термодинамический анализ структуры УДП и наночастиц показали, что для них периодическая решетка не отвечает минимуму энергии. Устойчивое состояние соответствует неоднородной деформации, при которой межатомные расстояния монотонно изменяются от центра к поверхности частиц [15, 44].

Закон изменения межатомного расстояния зависит от размера ультрадисперсной частицы и от материала. В общем случае среднее межатомное расстояние в ультрадисперсных частицах существенно (до 10 %) меньше, чем в соответствующих массивных материалах. Таким образом, ультрадисперсные среды пространственно неоднородны и представляют собой своеобразные сверхструктуры, периоды которых определяются морфологическим строением среды [16, 45].

Отмеченные осцилляции плотности частиц размером менее 100 нм связывают с их физическими особенностями. Общепринято считать, что вблизи поверхности, имеющей некоторую кривизну, поверхностные слои атомов создают избыточное давление. В частицах малых размеров это избыточное лапласовское давление может быть настолько значительно, что вызывает существенное искажение кристаллической решетки и влияет на энергию активации большинства процессов, меняя привычный ход и последовательность этих процессов таким образом, что в итоге ультрадисперсные среды характеризуются комплексом новых, уникальных свойств [13, 16, 24, 45]. Исследования, проведенные в работе [17], показывают, что поверхностные силы, действующие в равновесных условиях на ультрадисперсные частицы и изменяющие их плотность, могут существенно отличаться от давления Лапласа не только по величине, но даже и по знаку. Они могут растягивать, а не сжимать частицу или отсутствовать вовсе, несмотря на то что форма частицы топологически эквивалентна шару, а поверхностная энергия отлична от нуля. Это объясняется тем, что для малых частиц резко нарушены условия, при которых справедлив стандартный термодинамический закон давления Лапласа.

В ультрадисперсных системах резко возрастает вклад поверхностной энергии в общий энергетический баланс, определяющий условия протекания фазовых превращений и области существования фаз [13, 24].

Известны многочисленные экспериментальные данные, показывающие, что в дисперсных частицах по сравнению с массивными образцами возможны смещение температуры существования фаз, понижение температуры плавления, смещение температуры полиморфных переходов. В конденсированных в вакууме ультрадисперсных частицах наблюдается стабилизация тех или иных фаз, соответствующих различным неравновесным состояниям. При определенных условиях происходят образование и стабилизация фаз, которые в объемных образцах вообще не наблюдаются [14, 43].

В случае многокомпонентных систем энергетически более выгодно неоднородное распределение компонентов и фаз, так что в приповерхностном

слое стабилизируется более высокотемпературное состояние, чем во внутреннем объеме. В случае близости структур оболочки и ядра связь между ними может быть когерентной (псевдоаморфной), их влияние друг на друга существенно, а в случае разности структур между ними образуется межфазная граница и взаимное влияние незначительно [15].

Эти особенности строения подтверждаются экспериментально рентгено-, электронно- и нейтронографическими данными о различных структурных несовершенствах малых частиц и состоящих из них систем. В соединениях в ультрадисперсном состоянии по сравнению с обычными кристаллами обнаружены изменения межплоскостных расстояний, увеличение среднеквадратичных смещений атомов, вакансии, микроискажения, неоднородная деформация, фазовое расслоение, аморфизация и др. Причинами особенностей строения УДП могут быть неравновесное состояние, влияние геометрического фактора, нескомпенсированность связей у подавляющего количества атомов в приповерхностных слоях, которые определяют высокую химическую активность ультра- и нанодисперсных порошков, поэтому наблюдаемое влияние примесей на искажение структуры также связано с развитой поверхностью [45].

Ультра- и нанодисперсные частицы отличаются от других типов конденсированного состояния вещества (жидкого, аморфного, стеклообразного и т. д.), поскольку для указанных типов вещества характерен только ближний порядок в расположении атомов. Для УДП и НДП реализуется особый тип дальнего порядка, при котором межатомное расстояние закономерно изменяется при переходе от центра частицы к ее поверхности. С другой стороны, в ультрадисперсных системах возможна реализация различной степени упорядоченности: от близкой к строгому дальнему порядку до минимальной в одной-двух ближних координационных сферах, что свидетельствует об отсутствии четкой границы и условности деления твердых тел (реальных материалов, полученных из ультрадисперсных порошков) на микрокристаллические и аморфные [13, 16, 24, 25].

Расширение сферы применения диспергированных систем в решающей степени определяется успехами технологии получения разнообразных материалов в ультрадисперсном состоянии. Общим условием формирования ультрадисперсных частиц является сочетание высокой скорости образования центров кристаллизации с малой скоростью их роста. Однако большинство методов на нынешнем уровне их развития не позволяет контролировать рост частиц в такой степени, чтобы получить ультрадисперсные частицы строго определенного и одинакового размера. Возможность контроля в значительной степени определяется типом фазового превращения, которое лежит в основе того или иного технологического метода [45].

Механическое диспергирование. Эффективное измельчение твердых керамических тел в измельчительных аппаратах требует большой плотности энергии в рабочем пространстве агрегата. Это условие реализовано в вибрационных, центробежно-планетарных, ударно-отражательных, роторно-центробежных, струйных мельницах, дезинтеграторах, атриторах.

Перспективным методом обработки керамических порошков с целью увеличения удельной поверхности шихты, ее насыпной плотности, концент-

рации дефектов кристаллической структуры является использование энергии взрыва [18].

Частицы, имеющие размеры 10—100 нм и удельную поверхность 30—50 м²/г, можно получать возгонкой с последующей конденсацией. Быстрое охлаждение парогазовой смеси способствует формированию аэрозольных ультрадисперсных частиц с неравновесной кристаллической структурой. В некоторых случаях быстрое охлаждение влечет за собой сохранение метастабильной модификации [16].

УДП и НДП под воздействием различных сил собираются вместе, образуя агрегаты. По мере увеличения дисперсности прочность таких агрегатов настолько возрастает, что разделить их на исходные частицы практически невозможно. Для дезагрегации обычно применяются специальные установки — диспергаторы, в которых суспензия исследуемого материала подвергается воздействию ультразвука. Однако этот способ не всегда дает положительные результаты.

Одним из распространенных как в нашей стране, так и за рубежом способов получения веществ в высокодисперсном состоянии является переконденсация с использованием низкотемпературной плазмы. Благодаря особым свойствам плазмы и специфическим газодинамическим и теплофизическим условиям в плазмохимическом реакторе все физические и химические процессы при плазменной обработке любых исходных веществ протекают с большими скоростями и за очень короткое время (0,01—0,001 с). Поэтому образовавшиеся продукты характеризуются в большинстве случаев небольшими размерами частиц (5—50 нм), высокой дефектностью кристаллической решетки и, следовательно, высокой активностью при прохождении химических и физических процессов. В настоящее время разработаны плазмохимические способы получения многих соединений из взаимных твердых растворов и сложных соединений, композиций различных соединений, а также элементов в свободном состоянии [19, 47].

Частицы размерами от 1 до 100 нм формируются при сочетании высокой скорости образования центров кристаллизации с малой скоростью их роста, в частности, это может быть переконденсация соединений заданного химического состава с использованием высокотемпературной плазмы. Для них характерны неравновесные состояния, влияние геометрического фактора, а также некомпенсированность связей. Это приводит к неоднородной деформации, при которой межатомные расстояния монотонно изменяются от центра к поверхности, к резкому возрастанию вклада поверхностной энергии в общий энергетический баланс, к увеличению среднеквадратичных смещений атомов, вакансий, микроискажений, фазового расслоения, аморфизации и др. Поэтому в УДП смещается температура сосуществования фаз и полиморфных превращений, снижается температура плавления, стабилизируются фазы, соответствующие неравновесным состояниям или отсутствующие в массивных образцах. Характерной их особенностью является также чрезвычайно высокая склонность к образованию агрегатов.

Диспергирование порошков оксида алюминия в процессе помола в аттриторе (рис. 1.4). Использован аттритор с горизонтальной осью вращения. Он со-

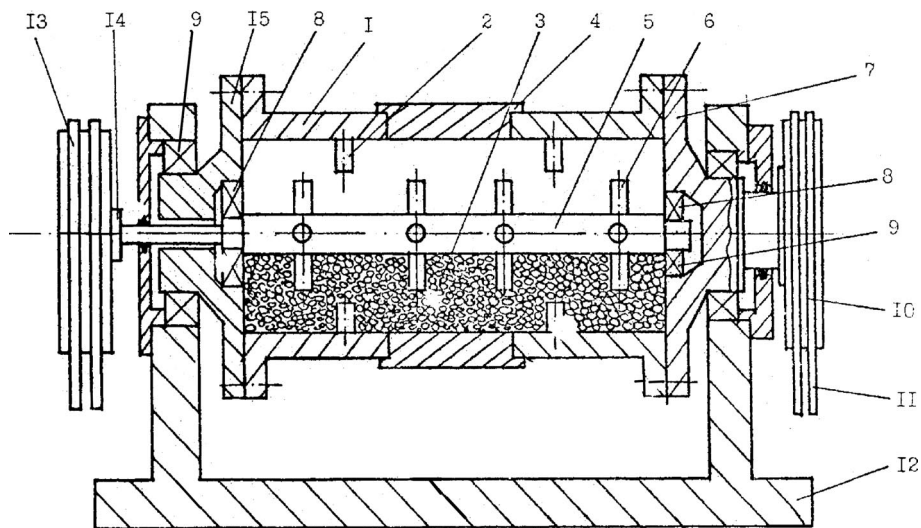


Рис. 1.4. Аттритор с горизонтальной осью вращения: 1 — горизонтальный барабан; 2, 6 — лопасти; 3 — размольные тела; 4 — люк; 5 — импеллер; 7, 15 — корпус; 8, 9 — подшипники качения; 10, 14 — шкив; 11, 13 — клиноременная передача; 12 — станина

стоит из горизонтального барабана, на внутренней поверхности которого установлены лопасти, а внутри находятся размольные тела. На геометрической оси барабана вращается импеллер, который снабжен лопастями и установлен на подшипниках качения в корпусах, соединенных с барабаном. Барабан вращается на подшипниках качения, установленных в станине. Вращение на барабан передается от электродвигателя через клиноременную передачу и шкив, жестко связанный с вращающимся корпусом. Вращение на импеллер передается от электродвигателя через клиноременную передачу и шкив. Загрузка и выгрузка материала и размольных тел производится через люки. Барабан и импеллер вращаются в противоположные стороны, благодаря чему возникают два потока размольных тел, направленных навстречу друг другу, что ускоряет измельчение порошковых материалов. Отсутствие «мертвой» зоны позволяет подвергнуть аттриторной обработке весь загруженный порошок.

Техническая характеристика аттритора с горизонтальным барабаном

Объем рабочей части V , л.....	20
Объем, приходящийся на размольные тела V_T , л.....	10
Объем порошкового материала V_M , л.....	3
Отношение $(V_T + V_M)/V$	0,65
Диаметр размольных тел, мм.....	8,5
Материал размольных тел.....	Сталь ШХ15
Габаритные размеры внутренней полости барабана, мм ²	Ø265×340

Исходный порошок Al_2O_3 имел средние размеры частиц около 28—30 мкм при удельной поверхности 0,49—0,57 м²/г. Аттриторная обработка велась по описанным выше методике и режимам. Кинетика изменения среднего размера частиц и удельной поверхности порошка Al_2O_3 при помоле представлена на рис. 1.5—1.8.

Первые 4 ч помол осуществлялся с добавками ацетона, в дальнейшем — сухой помол. Уже через 4 ч был достигнут уровень удельной поверхности 3,5 м²/г (предельный уровень для сухого помола). В этот момент размеры частиц снизились до 2 мкм. Дальнейшая обработка сопровождалась умень-

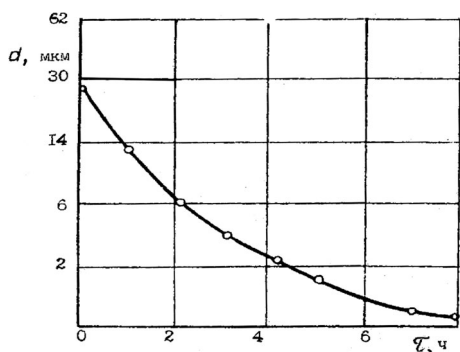


Рис. 1. 5. Кинетика изменения среднего размера частиц Al_2O_3 при помоле в аттриторе

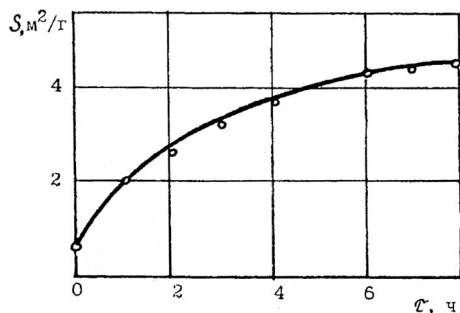
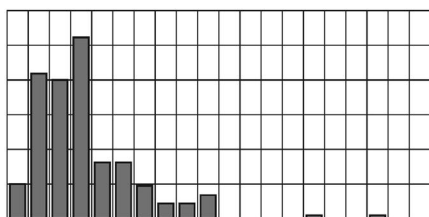
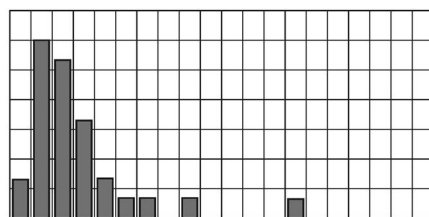


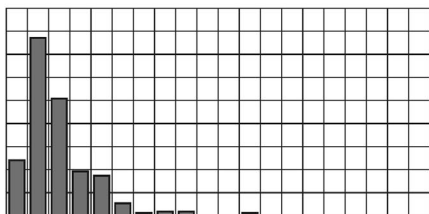
Рис. 1.6. Кинетика изменения удельной поверхности порошка Al_2O_3 при помоле в аттриторе



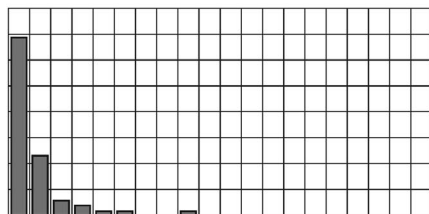
Исходный порошок Al_2O_3



При обработке в течение 30 мин



При обработке в течение 90 мин



При обработке в течение 120 мин

Рис. 1.7. Изменение дисперсности порошка оксида алюминия при помоле в аттриторе

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Введение	
Глава 1. Физико-химические процессы, сопутствующие получению ультра- и нанодисперсных алюмооксидных порошков	7
1.1 Структура и свойства оксидов и гидроксидов алюминия.....	7
1.2 Методы получения наноразмерных алюмооксидных порошков.....	10
1.3 Особенности формирования ультра- и нанодисперсных алюмооксидных систем...	20
1.4 Кинетические и термодинамические особенности получения порошков методом гидротермального синтеза в условиях высоких температур и давлений.....	28
Глава 2. Наноструктурирование как метод достижения новых свойств композиционных алюмооксидных материалов	44
2.1. Влияние размерного фактора на структуру и свойства частиц.....	45
2.2. Роль наноразмерности компонентов в формировании физико-механических свойств композиционных материалов.....	50
2.2.1. Моделирование пористой структуры, исследования распространения трещин и оптимизация структуры для повышения трещиностойкости.....	52
2.2.2. Наноструктурированные глобулы как модификаторы матрицы.....	59
2.3 Структурно-технологическое регулирование физико-механическими свойствами НКМ.....	61
2.3.1. Технологические свойства гидроксидного порошка (бемита), реализуемого в условиях гидротермального синтеза.....	61
2.3.2. Исследование влияния методов и параметров формования и спекания на структуру и свойства материалов на основе высокодисперсных порошков алюмооксидной керамики.....	64
2.3.3. Исследование влияния особенностей спекания материалов на основе наноструктурированных высокодисперсных алюмооксидных порошков.....	75
Глава 3. Влияние наноструктурированности компонентов на эксплуатационные параметры изделий из алюмооксидных композитов	84
3.1. Эффективность использования наноструктурированных алюмооксидных порошков.....	85
3.2. Роль наноструктурированных оксидных добавок в формировании структуры и свойств защитных покрытий.....	87
3.3. Использование бемита при получении фильтрующих материалов.....	99
3.4. Использование наноструктурированных порошков гидроксидов в абразивной обработке.....	100
3.4.1. Влияние бемита на полировальные свойства ферроабразивного порошка....	100
3.4.2. Шлифовальный инструмент с добавками бемита.....	101
3.5. Алюмооксидные композиты для электроизоляционной керамики.....	107
3.6. Использование наноструктурированного бемита в литейных технологиях.....	109
3.7. Перспективы использования моногидроксида алюминия в высоконаполненных полимерных термопластичных композициях.....	116
3.8. Использование бемита в составах клеевых паст.....	124
3.9. Влияние АЮОН на каталитические свойства материалов.....	125
3.10. Влияние наноструктурированных алюмооксидных частиц на структуру и свойства металлических сплавов.....	130
3.11. Бемит как модификатор защитных свойств алюмооксидных материалов.....	150
Глава 4. Эффективность использования наноструктурированных алюмооксидных порошков и материалов на их основе	153
4.1. Гидротермальный синтез как метод получения наноструктурированных порошков.....	153
4.1.1. Преимущества гидротермального синтеза.....	153
4.1.2. Описание и работа установки гидротермального синтеза.....	163
4.2. Эффективность применения материалов на основе порошка бемита.....	165
Заключение	171
Литература	173

Научное издание

Витязь Петр Александрович
Ильюшенко Александр Федорович
Судник Лариса Владимировна и др.

**ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ
НА ОСНОВЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ
ПОРОШКОВ ГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ**

Редактор *Г. В. Малахова*
Художественный редактор *Т. Д. Царева*
Технический редактор *М. В. Савицкая*
Компьютерная верстка *Л. И. Кудерко*

Подписано в печать 19.11.2010. Формат 70×100¹/₁₆. Бумага офсетная. Печать цифровая.
Усл. печ. л. 14,95. Уч.-изд. л. 15,0. Тираж 120 экз. Заказ 469.

Издатель и полиграфическое исполнение:
Республиканское унитарное предприятие «Издательский дом «Беларуская навука».
ЛИ № 02330/0494405 от 27.03.2009. Ул. Ф. Скорины, 40, 220141, г. Минск.