

УДК 666.9-121

## **Фазовый состав, структура и удельная поверхность порошковых систем на основе корунда различной дисперсности**

**М.В. Григорьев, С.Н. Кульков\***

*Институт физики прочности и материаловедения СО РАН  
Россия 634021, Томск, пр. Академический 2/4<sup>1</sup>*

Received 16.09.2009, received in revised form 06.10.2009, accepted 20.10.2009

*Исследованы структура, фазовый состав и удельная поверхность порошковых систем на основе корунда, получаемых методом термического разложения гидроокиси алюминия и методом термического разложения водного раствора азотнокислой соли алюминия в плазме высокочастотного разряда. Показано, что в крупнокристаллическом глиноземе переход в  $\alpha$ -форму происходит в широком интервале температур (600-1200 °С), а в плазмохимическом порошке  $Al_2O_3$  этот фазовый переход происходит в узком интервале температур (1150-1200 °С) и, фактически, имеет «взрывной» характер. Этот переход сопровождается разрушением пенообразных агломератов и увеличением удельной поверхности частиц.*

*Ключевые слова: фазовые превращения, наноструктуры, корунд.*

### **Введение**

Возможность создания керамических материалов с принципиально новыми характеристиками открывается при использовании в технологии их получения наноразмерных порошков [2]. Известно, что получать подобные наноразмерные порошки возможно методом денитрации солей в высокочастотной плазме [5]. Однако данных о свойствах, строении и структуре таких порошков, в частности оксида алюминия, по отношению к порошку, получаемому традиционными методами (как правило, крупнокристаллическому), недостаточно, хотя эти данные принципиально важны при спекании подобных систем. Это обусловлено тем, что морфология поверхности, параметры тонкой кристаллической структуры, удельная поверхность и фазовый состав порошковых систем зависят как от размера кристаллитов, так и от строения частиц и их агломерированности, поэтому процесс спекания будет иметь особенности.

Цель работы – провести сравнительный анализ фазового состава, удельной поверхности и морфологии поверхности частиц двух порошковых систем – оксид алюминия, получаемый традиционным методом, и оксид алюминия, синтезированный в плазмохимическом реакторе.

### **Материалы и методика экспериментов**

В работе использовали два вида порошков оксида алюминия – глинозем, полученный методом термического разложения гидроокиси алюминия, и плазмохимический порошок, полу-

\* Corresponding author E-mail address: kulkov@ms.tsc.ru

<sup>1</sup> © Siberian Federal University. All rights reserved

ченный термическим разложением водного раствора азотнокислой соли алюминия в плазме высокочастотного разряда.

Порошки подвергали отжигу при температурах 600, 800, 1100 и 1200 °С с продолжительностью изотермической выдержки в течение часа. Удельную поверхность измеряли методом БЭТ на приборе «Sorbi», погрешность измерения удельной поверхности не более 3 %. Рентгеноструктурный анализ исходных порошков и порошков после отжига осуществляли на дифрактометре Дрон-УМ1 с фильтрованным  $\text{CuK}\alpha$  излучением. Съёмку вели по точкам с шагом  $0,1^\circ$  и продолжительностью экспозиции 10 сек. Перекрывающиеся рентгеновские пики разделяли с помощью компьютерной программы на основе минимизации отклонения суммарного аппроксимирующего профиля от экспериментального. Идентификацию фаз производили при сопоставлении пиков рентгенограммы с картотекой ASTM. Соотношение фаз оксида алюминия в порошке рассчитывали как отношение суммарных интегральных интенсивностей пиков, принадлежащих одной фазе, к суммарной интегральной интенсивности всех пиков. Средний размер кристаллитов рассчитывали по уширению рефлекса на малых углах дифракционной картины [4]. Снимки порошков получены на растровом электронном микроскопе Philips-505.

### Результаты и обсуждение

Результаты измерений удельной поверхности порошков методом БЭТ приведены на рис. 1. В исходных порошках глинозема и плазмохимического порошка  $\text{Al}_2\text{O}_3$  удельная поверхность равна  $75 \text{ м}^2/\text{г}$  и  $60 \text{ м}^2/\text{г}$ , соответственно. Как видно из графика, в случае глинозема наблюдается плавное уменьшение удельной поверхности, в то время как для плазмохимического порошка наблюдается сначала рост удельной поверхности при температуре отжига 600 °С, а затем ее уменьшение. Отжиг порошков при 1100 °С приводит к резкому снижению удельной поверхности для обеих порошковых систем, величина которых составляет  $25,5 \text{ м}^2/\text{г}$  и  $27 \text{ м}^2/\text{г}$ , соответственно. При температуре отжига 1200 °С удельная поверхность составила около  $1 \text{ м}^2/\text{г}$  для обеих порошковых систем.

Рост удельной поверхности при относительно небольших температурах отжига в порошке оксида алюминия, полученного методом плазмохимии, свидетельствует о разрушении агломератов порошка по границам зерен вследствие рекристаллизации.

Фазовый анализ исходных порошков показал наличие ромбической  $\alpha$ , кубической  $\gamma$ , кубической гранецентрированной  $\gamma'$ , гексагональной  $\epsilon$  и тетрагональной фаз, что свидетельствует о высоко неравновесном состоянии обеих порошковых систем. Отжики порошков при различных температурах приводят к изменению соотношения фаз – при температуре отжига 600 °С

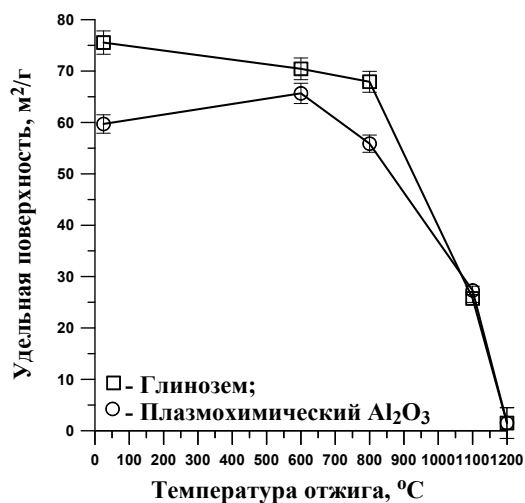


Рис. 1. Зависимость удельной поверхности порошков от температуры отжига

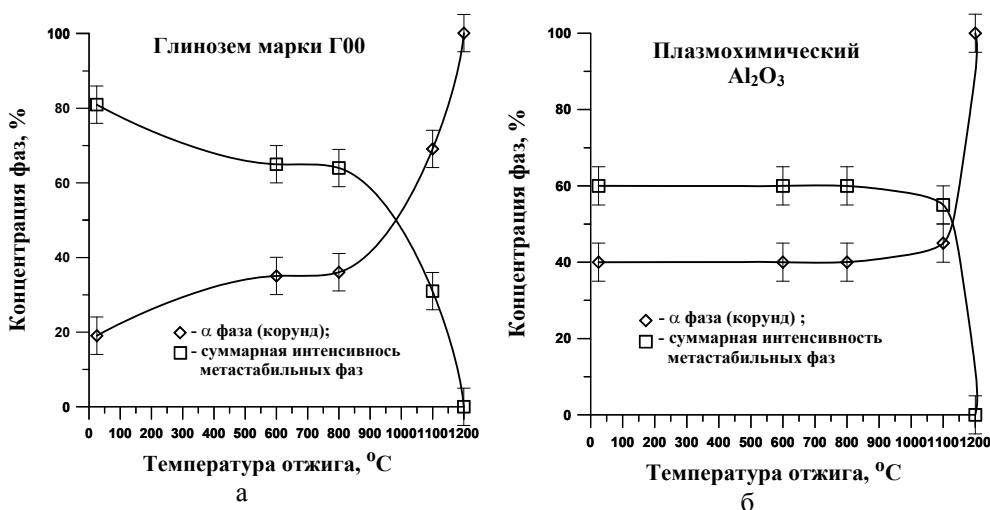


Рис. 2. Распределение фаз в зависимости от температуры отжига: а – глинозем; б – плазмохимический Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

многообразии фаз исходных порошков сокращается до α, γ и ε фаз, при температуре отжига 800 °C фазовый состав не меняется, после отжига в 1100 °C γ и ε переходят в θ фазу с моноклинной кристаллической решеткой. При температуре отжига 1200 °C все метастабильные фазы переходят в ромбическую модификацию.

Поскольку все фазы, кроме α, являются метастабильными [1], то были построены зависимости интенсивности α и суммарной интенсивности метастабильных фаз от температуры отжига порошков. Как видно из графиков, представленных на рис. 2, в глиноземе (рис. 2, а) происходит плавный переход в α-форму, начиная уже с 800 °C, а в порошках, получаемых плазмохимическим методом (рис. 2, б), набор метастабильных фаз сохраняется до более высоких температур, а затем в узком интервале ≈1150-1200 °C происходит резкий переход в ромбическую решетку. Таким образом, фазовый переход в стабильное состояние в плазмохимическом порошке носит «взрывной» характер.

Средний размер кристаллитов для обеих порошковых систем был рассчитан двумя методами: в первом случае расчет проводили по формуле Селякова-Шеррера на основе полученных рентгенограмм, во втором случае – на основе полученных данных об удельной поверхности порошков в предположении сферичности частиц.

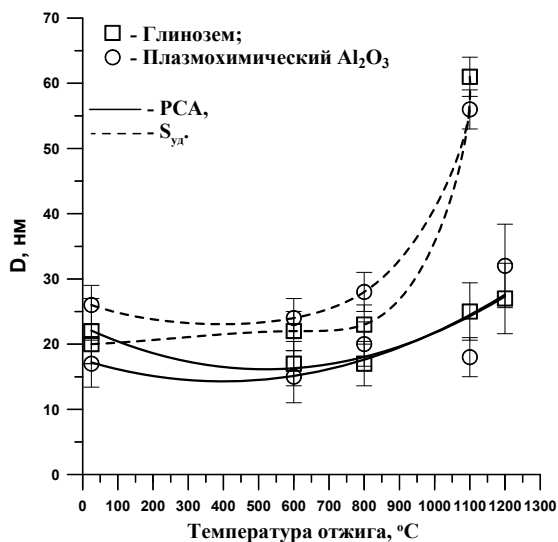


Рис. 3. Зависимость среднего размера кристаллитов, рассчитанного по данным рентгеноструктурного анализа и из значений удельной поверхности порошков от температуры отжига

Расчет среднего размера кристаллитов первым способом показал, что в исходном порошке глинозема средний размер кристаллитов составил  $(23\pm 5)$  нм, а в порошке, получаемом методом плазмохимического синтеза, средний размер кристаллитов составил  $(18\pm 5)$  нм. Таким образом, средний размер кристаллитов в обеих порошковых системах не зависит от способа их получения и составляет около 20 нм. Отжиг порошков при температуре 600 °С приводит к небольшому понижению значений среднего размера кристаллитов, а при температурах отжига 800, 1100 и 1200 °С происходит небольшой рост кристаллитов в обеих порошковых системах. При температуре отжига 1200 °С средний размер кристаллитов составил  $(30\pm 8)$  нм для обеих порошковых систем.

Расчет среднего диаметра частиц вторым методом показал, что в исходном порошке глинозема он равен  $(20\pm 3)$  нм, а в плазмохимическом порошке средний размер кристаллитов составил  $(26\pm 3)$  нм. Отжиг при температурах 600 и 800 °С практически не оказывает влияния на средний диаметр частиц, однако после отжига при температуре 1100 °С средний диаметр частиц увеличивается в три раза в обеих порошковых системах. Отжиг при температуре 1200 °С приводит к еще большему росту частиц (практически в 60 раз) относительно исходного состояния.

Сравнение значений среднего размера кристаллитов, рассчитанных двумя методами, показало (рис. 3), что в исходных порошках и в порошках, отожженных при температурах 600 и 800 °С, они лежат в одном интервале значений – от 15 до 30 нм и не зависят от метода получения порошков. Это позволяет сделать заключение о том, что порошки состоят из однодоменных кристаллитов, средний размер которых независим от способа получения. При температуре отжига 1100 °С значения среднего размера кристаллитов различаются в три раза для обеих порошковых систем, из чего следует, что при данной температуре порошки спекаются в плотные поликристаллические агломераты, уменьшая тем самым удельную поверхность.

Приведенные результаты подтверждаются растровой электронной микроскопией, которая показала, что исходный порошок глинозема представлен в виде разнообразных пористых агломератов размерами от 30 до 100 мкм, состоящих из плотных частиц с правильной огранкой. Присутствуют также отдельные плотные частицы размерами от 5 до 30 мкм, на них отчетливо виден развитый рельеф поверхности (рис. 4, а; б).

Исходный порошок оксида алюминия, получаемый плазмохимическим методом, состоит из агломератов пенообразной формы с гладкой поверхностью, размер которых варьирует от десятков нанометров до десятков микрометров. Отдельных частиц не наблюдается, видны фрагменты, как пустотелые, так и заполненные, при этом толщина стенок полых фрагментов не превышает 10 нм (рис. 5, а; б).

Отжиг глинозема при температуре 1100 °С способствует разрушению агломератов по внутренним границам зерен (рис. 4, в), отдельные частицы также разрушаются, в них отчетливо видна слоистая структура (рис. 4, г).

В плазмохимическом порошке  $Al_2O_3$  при температуре отжига 1100 °С весь порошок находится в агрегированном состоянии. Агломераты, как и в исходном состоянии имеют пенообразную форму с гладкими фрагментами как пустотелыми, так и заполненными, их размеры лежат в интервале от 1 до 50 мкм (рис. 5, в). Также присутствуют спекшиеся элементы размерами около 200 мкм, состоящие из плотных заполненных сферических агрегатов (рис. 5, г).

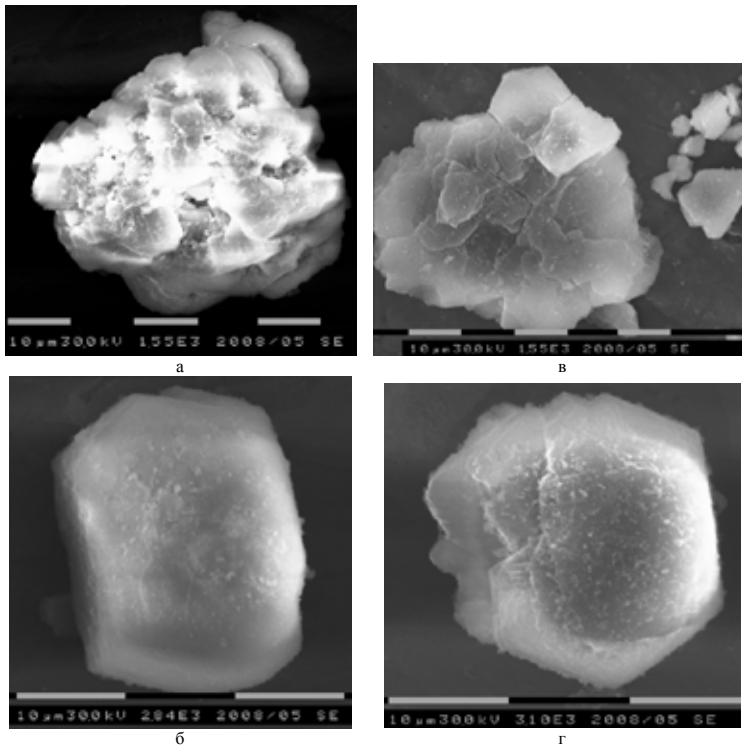


Рис. 4. Растровые изображения глинозема: а – исходный агломерат; б – исходная частица; в – разрушенный агломерат в результате отжига при температуре 1100 °С; г – частица после отжига в 1100 °С

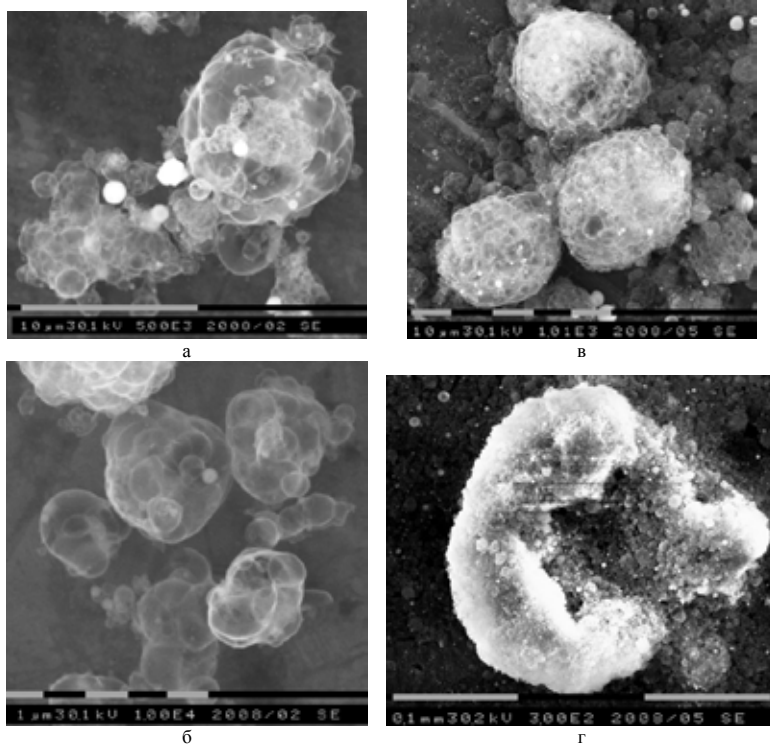


Рис. 5. Растровые изображения плазмохимического  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : а и б – исходные пенообразные агрегаты и агломераты; в и г – агрегаты и агломераты после отжига при температуре 1100 °С

### Выводы

1. В глиноземе происходит плавный переход метастабильных фаз в стабильную ромбическую решетку в широком интервале температур, а в плазмохимическом порошке наблюдается набор метастабильных фаз, сохраняющийся до более высоких температур, затем в узком интервале ( $\approx 1150-1200$  °С) происходит резкий переход в ромбическую решетку и, по-видимому, носит «взрывной» характер.

2. Отжиг плазмохимического порошка при температурах до 800 °С приводит к разрушению пенообразных агломератов, приводя тем самым к образованию новых поверхностей, о чем свидетельствует увеличение удельной поверхности частиц при этих температурах отжига.

3. Средний размер кристаллитов в обеих порошковых системах не зависит от способа их получения и составляет около 25 нм, при этом значения среднего размера кристаллитов, рассчитанные по данным рентгеноструктурного анализа и из значений удельной поверхности порошков, хорошо коррелируют между собой и свидетельствуют о быстрой рекристаллизации при температурах отжига выше 1000 °С.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке грантов РФФИ-09-01-00461 и ФАО-5446. Авторы выражают благодарность к.т.н. И.Н.Севостьяновой за помощь при измерении удельной поверхности и центру коллективного пользования НОЦ ТГУ за предоставленный растровый электронный микроскоп Philips-505.

### Список литературы

1. Будников П.П. Новая керамика / П.П. Будников – М.: Изд-во литературы по строительству, 1969. – 435 с.
2. Степанов Е.И. Влияние добавок ультрадисперсного  $Al_2O_3$  на физико-механические свойства корундовой керамики / Е.И. Степанов, М.В. Григорьев, В.И. Кирко // Журнал СФУ, серия «Техника и технологии». – 2008. – № 2. – С. 162–167.
3. Троицкий В.Н. Получение ультрадисперсных порошков в плазме СВЧ-разряда / В.Н. Троицкий, В.М. Батенин, И.И. Климовский, Г.В. Лысов. – М.: Энергоатомиздат, 1988. – С. 175–221.
4. Шабанова Н.А. Химия и технология нанодисперсных оксидов / Н.А. Шабанова, В.В. Попов, П.Д. Саркисов. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. – С. 82-96.
5. Троицкий В.Н. Microstructure development of  $Al_2O_3$ -13 wt %  $TiO_2$  plasma sprayed coating derived from nanocrystalline powders / В.Н. Троицкий, D. Goberman, Y.H. Sohn, L. Shaw et al // Acta. Material. – 2002. – V.50.P. – 1141-1151.

## **Phase Composition, Structure and Specific Surface of Powder Systems Based on Corundum of Different Dispersity**

**Mihail V. Grigoriev and Sergey N. Kulkov**

*Institute of Strength Physics and Material Science SB RAS,  
2/4 Akademicheskiiy, Tomsk, 634021 Russia*

---

*It has been studied the structure, phase composition and the specific surface of alumina-based powder systems produced by the method of thermal decomposition of hydroxide aluminum and the plasma-spray pyrolysis method. It was shown that in the coarse-grained powder the transformation to  $\alpha$  – form is occurred in a wide temperature range (600-1200 °C) while for a plasmochemical powder this transition was observed in a narrow range of temperatures (1150-1200 °C) and has a sharp, «explosive» character and is accompanied by destruction of foam-like agglomerates and an increasing of the specific surface.*

*Keywords: phase transformations, nanostructure, corundum, strength.*

---