

Академия наук СССР
Ордена Ленина Институт общей и неорганической химии
им. Н.С.Курнакова

На правах рукописи
Для служебного пользования

Экз. № 42

УСОВ ЛЕОНИД ВИТАЛЬЕВИЧ

СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ГИДРОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ
И СИНТЕЗ МОНОКОРУНДА ПРИ ТЕРМОПАРОВОЙ ОБРАБОТКЕ

02.00.01 - Неорганическая химия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва - 1991

Работа выполнена в Институте общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова АН СССР.

Научные руководители: член-корр. АН СССР
В.Б.Лазарев, докт. хим. наук Г.П.Панасюк.

Официальные оппоненты: докт. хим. наук В.И.Пахомов,
канд. техн. наук Е.И.Можковский.

Ведущая организация: Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов АН СССР (г. Ленинград).

Защита диссертации состоится 25 июля
1991 года в 10 часов на заседании специализированного совета К 002.37.01 в Институте общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова АН СССР по адресу: П17907, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект, д.31, ИОНХ АН СССР. С диссертацией предварительно можно ознакомиться у Ученого секретаря специализированного совета.

Автореферат разослан 25 мая 1991 г.

Ученый секретарь
специализированного совета
кандидат химических наук

И.Ф.Аленчикова

И.Ф.Аленчикова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Важной проблемой в современном материаловедении является получение мелкокристаллических материалов с заданными свойствами, и, в частности, корунда $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, который находит широкое применение в металлообрабатывающей, радиоэлектронной, строительной, химической и многих других отраслях промышленности. Корунд используется как абразивный материал широкого назначения, сырье для производства керамики, наполнитель для различных композиционных материалов, в том числе материалов электроники, и т.д.

Поскольку традиционные способы производства кристаллических материалов на основе альфа-оксида алюминия, в том числе дробление полученных в электропечах блоков или слитков с последующим их измельчением и разделением на фракции, во многих случаях не позволяют получать материал с необходимыми свойствами, решение этой задачи нужно искать на пути создания новых более прогрессивных технологических процессов.

Цель работы. Цель работы состояла в исследовании структурных превращений различных гидроксидов алюминия в условиях термopаровой обработки и создании способов производства новых мелкокристаллических материалов с заданными свойствами на основе альфа-оксида алюминия.

Научная новизна. Структурные превращения гидроксидов алюминия, а также отвечающие им процессы кристаллообразования корунда впервые исследованы методом поэтапной кристаллизации при изотермической термopаровой обработке в области параметров $T=400\text{--}450^\circ\text{C}$; $P=10\text{--}100$ МПа. Установлена универсальная схема последовательности превращений всех исследованных гидроксидов алюминия (аморфного $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$, $\gamma\text{-AlOOH}$, смеси разупорядоченных фаз $\alpha\text{-}$

$\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ и бемита) до стабильной формы корунда. Найден активатор кристаллизации в системе, позволивший снизить температуру образования корунда с 430 до 400°C и изучен механизм его действия.

Исследована кинетика реакции превращения бемит-корунд в присутствии активатора в интервале температур 410-450°C и давлении 25 МПа и определены кинетические параметры превращения для температуры 700°K.

Изучено влияние параметров термопаровой обработки и вводимых добавок на размер и габитус образующихся кристаллов корунда.

Практическая значимость. Разработан способ получения мелкокристаллических порошков принципиально нового материала монокорунда в диапазоне размеров от десятых долей микрона до ~ 0.5 мм различного габитуса в виде узких фракций, которые находят широкое применение в качестве сырья для специальной керамики, наполнителей для материалов современной электроники (пресс-материал для корпусов полупроводниковых устройств), разнообразных композиционных материалов, абразивных материалов и инструментов и т.д.

Испытания абразивных свойств порошков монокорунда показали их исключительно высокие характеристики. Например, по режущей способности данный материал превосходит традиционный электрокорунд на 50-400% для различных фракций, а на такой технологической операции, как тонкая шлифовка изделий из кварцевого стекла, по сумме параметров является предпочтительным по сравнению с алмазными порошками.

Ценным в практическом отношении результатом является показанная в работе возможность использования в качестве исходного сырья для получения монокорунда в соответствии с установленной схемой структурных превращений любых видов гидроксидов либо

оксигидроксидов алюминия, включая отходы различных производств.

Технология получения монокорунда на основе данного способа является экологически чистой, энергосберегающей и высокоэффективной. Большие возможности практического использования материала подтверждены многочисленными протоколами испытаний.

Апробация работы. Основные результаты работы доложены на ежегодных научных конференциях ученых ИОНХ АН СССР (Москва, 1987-1991 гг.), XII Всесоюзной научно-технической конференции "Конструкции и технология получения изделий из неметаллических материалов" (г.Обнинск, 1990 г.), I Всесоюзной школе-семинаре "Химия и технология кремнезема" (г.Ялта, 1990 г.), II Съезде керамического общества СССР (Москва, 1991 г.).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 6 печатных работ, получено авторское свидетельство.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка цитируемой литературы (170 наименований) и содержит 166 страниц текста, 12 таблиц и 30 рисунков.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновываются актуальность и перспективы выбранного направления исследований, сформулированы цель, задачи и научно-практическая значимость настоящей работы.

ГЛАВА I. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

Обзор литературы содержит сведения о структурных особенностях соединений системы $Al_2O_3 - H_2O$, характере и последовательности структурных превращений гидроксидов алюминия в процессе термической дегидратации на воздухе.

Изложены результаты последних работ по изучению механизма

терморазложения три- и моногидроксидов, выполненных на основании анализа данных, полученных с помощью методов ИК-спектроскопии и термогравиметрии с привлечением кристаллохимического анализа.

Рассмотрены работы по исследованию фазообразования в системе глинозем-вода в гидротермальных условиях.

На основании изучения литературных данных сделан вывод о том, что для создания новых способов получения материалов на основе оксида алюминия необходимо детальное исследование закономерностей фазообразования и последовательности структурных превращений различных гидроксидов алюминия в условиях изотермической термопаровой обработки.

ГЛАВА 2. ИСХОДНЫЕ ВЕЩЕСТВА, АППАРАТУРА, МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исходные вещества. В работе были использованы: реактивы $Al(OH)_3$ марки ос.ч. - гидраргиллит; Al_2O_3 для хроматографии (по Брокману) - слабоупорядоченный бемит; Al_2O_3 "ч.д.а" - смесь разупорядоченных фаз θ -, α - Al_2O_3 и γ - $AlO(OH)$, а также полученный лабораторным методом аморфный тригидроксид алюминия, и отход алюминиевого производства псевдобемит. Описаны методики получения аморфного $Al(OH)_3$ и очистки промышленного отхода.

Аппаратура. Термопаровую обработку проводили в лабораторных автоклавах из нержавеющей стали марки Х18Н9Т объемом 13, 40 и 200 см³, оснащенных вкладышами плавающего типа, также из нержавеющей стали.

Эксперименты проводили при температуре 400-450°C и давлении (для различных типов автоклавов) 10-100 МПа. Автоклавы помещали в печь с изотермическим полем и выводили на режимную температуру со средней скоростью нагрева около 200 град./час. Автоколебания температуры в процессе экспериментов не превышали $\pm 3^\circ$.

Укрупненные опыты проводили в автоклавах полупромышленного типа объемом 55 л.

Методика эксперимента. Методика, примененная в настоящем исследовании, заключалась в поэтапном прерывании изотермического процесса с целью детального изучения изменений фазового состава исходных веществ в процессе термopаровой обработки. Для этого несколько (соответственно числу исследуемых стадий процесса) идентичным образом заряженных автоклавов одновременно помещали в печь и выдерживали в режиме в течение заданного времени, а затем поочередно извлекали и охлаждали водой до комнатной температуры, после чего проводили комплексное исследование полученных продуктов.

Исследуемые исходные вещества предварительно обрабатывали раствором активатора.

При исследовании кинетики превращения бемит-корунд автоклавы помещали в печь, разогретую до режимной температуры.

Методы исследования. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН-3М - на CuK_α - и монохроматическом MoK_α -излучении (LiF-монохроматор); 2 θ / θ - сканирование. ИК-спектры снимали на ИК-спектрофотометре UR-20 в области 400-4000 cm^{-1} . Съемку образцов проводили как в виде суспензий в вазелиновом масле, так и в таблетках, спрессованных с бромидом калия.

Термогравиметрические исследования проводили на дериватографе ОД-103 системы "Паулик-Эрдей" (МОН, Венгрия) при скорости нагрева 10 град./мин. В качестве эталона использовали Al_2O_3 . Исследования методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) проводили на приборе фирмы "Сетарам" (Франция) в интервале до 600°C со скоростью нагрева 10 град./мин.

Спектры ЯМР ^{27}Al высокого разрешения растворов получены на

спектрометре "Bruker СХР-300" на частоте 78.18 Мгц. Химические сдвиги измерены относительно сигнала от иона $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ водного раствора $Al(NO_3)_3$. Точность измерения составляла ± 1 м.д.

Оптические исследования осуществляли на микроскопах МИН-8 и Полам-211; для электронно-микроскопических наблюдений и съемки использовали электронные микроскопы "JEOL JSM-50A" и "JSM-840A" (Япония). На поверхность образцов напыляли золотую пленку; съемку проводили при ускоряющем напряжении 20-25 кВ.

ГЛАВА 3. СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ГИДРОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ ПРИ ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ ТЕРМОПАРОВОЙ ОБРАБОТКЕ

Закономерности фазообразования, последовательность и динамика изотермических превращений гидроксидов алюминия при термопаровой обработке, а также морфологические особенности образующихся фаз изучены для всех исходных веществ, использовавшихся в данной работе. Наиболее полно их можно рассмотреть на примере аморфного $Al(OH)_3$ как наиболее разупорядоченной формы из исследованных гидроксидов алюминия.

На рис.1 представлены дифрактограммы (1,3-7) аморфного тригидроксида алюминия и последовательных продуктов его термопаровой обработки при температуре 400°C и давлении 30 МПа в течение различного времени. Продукты кристаллизации, идентифицированные на основании ASTM, непосредственно после ввода печи в режим и в течение 16 час. прогрева при постоянной температуре представляют собой бемит $\gamma-AlOOH$ с возрастающей по мере обработки упорядоченностью структуры, о чем свидетельствует увеличение абсолютной интенсивности отражений монофазного бемита на дифрактограммах.

Дальнейшая обработка в тех же условиях приводит к структурному превращению бемита непосредственно в корунд $\alpha-Al_2O_3$.

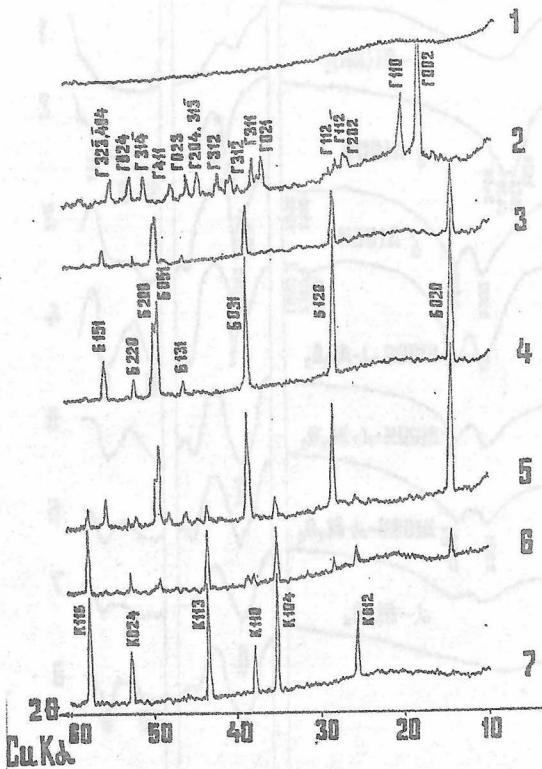


Рис. I Диффрактограммы аморфного $Al(OH)_3$ (1) и продуктов его обработки: при $140^\circ C$ - 2 ч. (2); при $400^\circ C$ - непосредственно после ввода в режим (3) и в течение 16 ч. (4); 18 ч. (5); 20 ч. (6) и 24 ч. (7)

По диффрактограммам можно проследить изменение количественного соотношения фаз бемита и корунда и образование в конечном итоге монофазного корунда. Диффрактограмма 2 аморфного $Al(OH)_3$, прогретого в течение 2 час. при температуре $140^\circ C$, соответствует

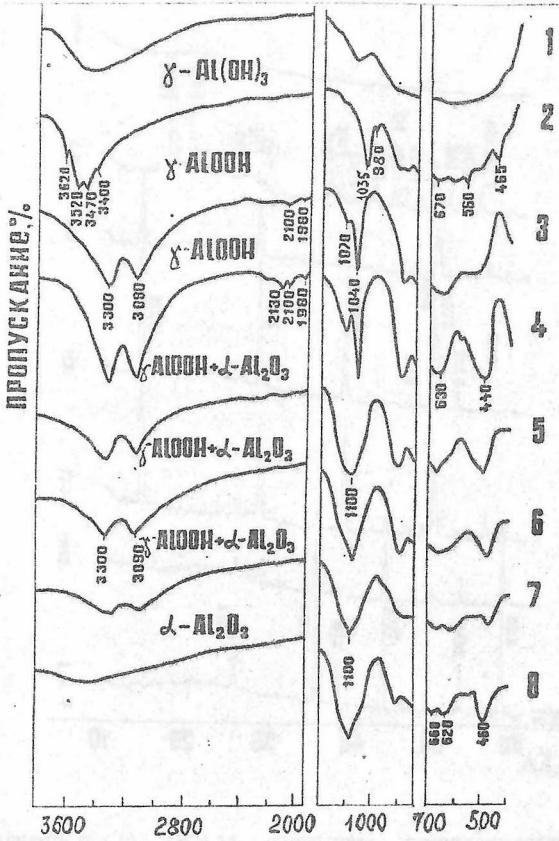


Рис.2. ИК-спектры последовательных продуктов термояровой обработки аморфного $Al(OH)_3$ (I) при $140^\circ C$ - 2ч. (2); при $400^\circ C$: непосредственно после ввода в режим (3); 16ч. (4); 18ч. (5); 20ч. (6); 21.5ч. (7); 24ч. (8).

гидраргиллиту. Таким образом установлено, что низкотемпературной фазой системы $Al_2O_3-H_2O$ в данных условиях является не α - (байерит), как утверждается в отдельных работах, а γ - модификация

$Al(OH)_3$.

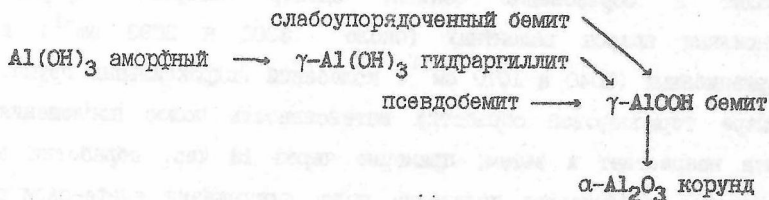
Процесс структурных превращений аморфного тригидроксида алюминия, исследованный методом ИК-спектроскопии, иллюстрирует рис.2. Нагревание образца до режимной температуры (кривая 3) приводит к образованию бемита, спектр которого содержит интенсивные полосы валентных (около 3300 и 3090 см^{-1}) и деформационных (1040 и 1070 см^{-1}) колебаний гидроксильных групп. По мере термопаровой обработки интенсивность полос поглощения бемита возрастает и затем, примерно через 18 час. обработки в ИК-спектрах наблюдается появление полос поглощения альфа-оксида алюминия: 1100 , 660 , 620 и 460 см^{-1} , отвечающих связи $Al-O-Al$ в структуре корунда. Методом ИК-спектроскопии, также как и методом РФА в процессе структурных превращений при температуре $400^\circ C$ не обнаружены какие-либо фазы помимо бемита и корунда. Время полного превращения в корунд исходного тригидроксида алюминия составляло около суток.

Аналогичным образом изучена последовательность превращений в тех же условиях других гидроксидов алюминия: реактивов $Al(OH)_3$ ос.ч. (γ -модификация), Al_2O_3 для хроматографии по Брокману (по данным рентгенофазового анализа это вещество является слабоупорядоченным монофазным бемитом), а также псевдобемита (очищенного от примесей отхода алюминиевого производства). В результате этих исследований установлено, что во всех случаях в процессе изотермической термопаровой обработки происходит образование монофазного бемита, который затем переходит непосредственно в корунд.

В отличие от процесса дегидратации гидроксидов алюминия на воздухе, при термопаровой обработке в данных условиях так называемых "переходных оксидов" алюминия не образуется. Фаза

диаспора в процессе превращений также не зафиксирована.

Изученная последовательность структурных превращений различных форм гидроксидов алюминия может быть представлена в виде следующей схемы:



В отсутствие активатора в тех же условиях образования фазы $\alpha-Al_2O_3$ не происходит; и процесс завершается на стадии монофазного бемита.

На примере реактива Al_2O_3 "ч.д.а." исследован процесс изотермических структурных превращений при термopаровой обработке соединений смешанного состава (по данным комплексного рентгенофазового анализа на медном и монокроматическом молибденовом излучении данный материал представляет собой смесь разупорядоченных фаз α -, $\theta-Al_2O_3$ и $\gamma-AlOOH$) и показано, что процесс структурных превращений в этом случае происходит следующим образом: вначале идет совместная кристаллизация α -, θ -оксидов и бемита, а затем и $\gamma-AlOOH$, и $\theta-Al_2O_3$ полностью переходят в корунд.

Электронно-микроскопическое исследование. Методом электронно-сканирующей микроскопии исследованы морфологические особенности фаз, образующихся в процессе структурных превращений при изотермической термopаровой обработке гидроксидов алюминия, а также процесс кристаллообразования корунда из различных исходных форм. На рис.3 представлены фотографии последовательных фаз.

полученных из аморфного $Al(OH)_3$ при температуре $400^\circ C$ и давлении 30.5 МПа в присутствии активатора: а) поверхность исходного аморфного тригидроксида алюминия; б) кристаллы бемита субмикронного размера и плоско-игольчатого габитуса (время обработки - 10 час.); в) начало образования гексагонально-пластинчатой фазы корунда в массе кристаллов бемита (17.5 час.); г) монофаза первичного корунда после 24 час. прогрева, которой отвечает дифрактограмма 7 на рис.1 и ИК-спектр 8 на рис.2; данный образец представлен мелкими (2-5 мкм) однородными кристаллами корунда гексагонально-пластинчатого габитуса, имеющими толщину 0.1-0.3 мкм.

Фотографии (д-ж) иллюстрируют процесс формирования кристаллов корунда, включающий слипание первичных пластинок в частицы размером 20-300 мкм (25.3 час. - д), их взаимную ориентацию и упорядоченное срастание (27.5 час. - е) с образованием в конечном итоге совершенных правильно ограниченных монокристаллов корунда того или иного габитуса (36 час. - ж). В результате этого процесса образуются отдельные кристаллы со средним размером 30-100 мкм и довольно пологой кривой распределения по гранулометрическому составу.

Процесс кристаллообразования в случае применения в качестве исходного вещества соединения смешанного состава Al_2O_3 "ч.д.а" иллюстрируют электронно-микроскопические фотографии, представленные на рис.4. В этом случае исходное вещество имеет флокулярное строение и скрытокристаллическую структуру (а,б), средний размер флокул около 70-100 мкм. Кристаллическая фаза состава α - θ -оксиды + бемит, образующаяся на начальном этапе термопаровой обработки (через 0.5 час.), показана на рис.4 (в,г); как видно из фотографий, фаза представлена микрокристаллами субмикронного

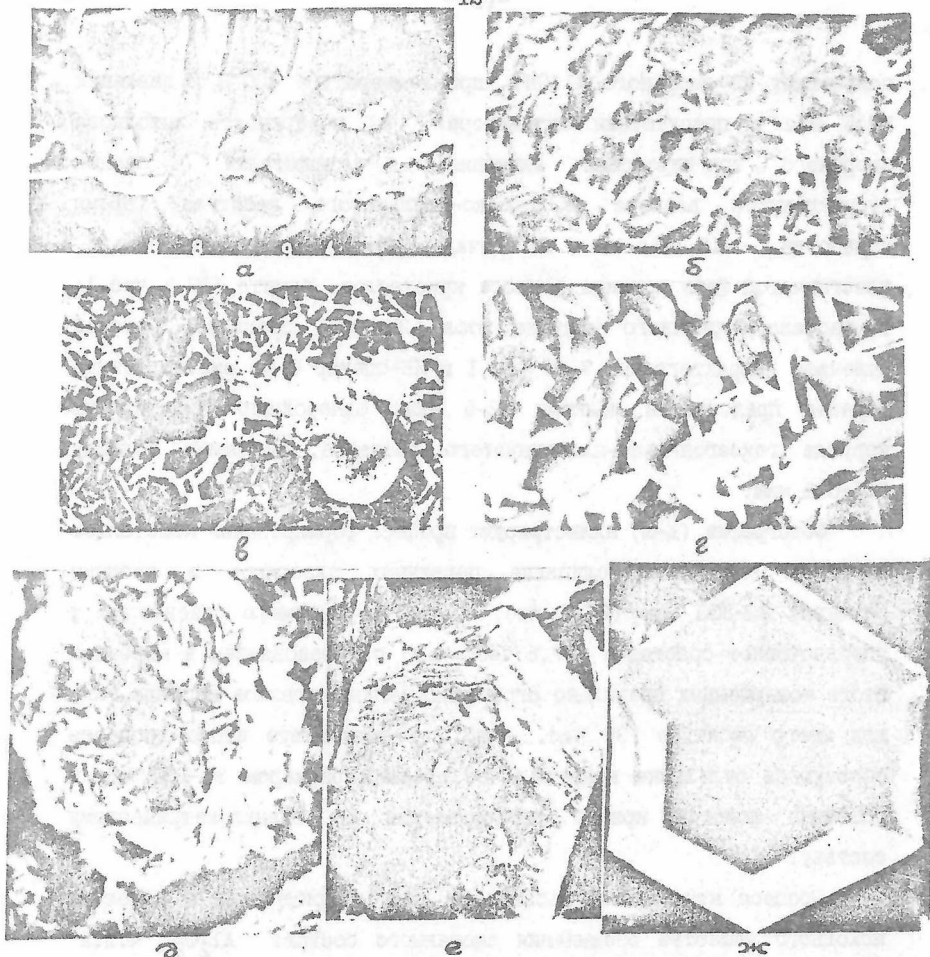


Рис.3. Исходный $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\times 4000$ (а); $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$, $\times 12200$ (б); начало образования гексагонально-пластинчатых кристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\times 7100$ (в); монофаза пластинчатого корунда, $\times 2800$ (г); частица из разориентированных пластинок $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\times 2000$ (д); кристаллы корунда в процессе формирования, $\times 2000$ (е); конечный монокристалл $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\times 1000$ (ж).

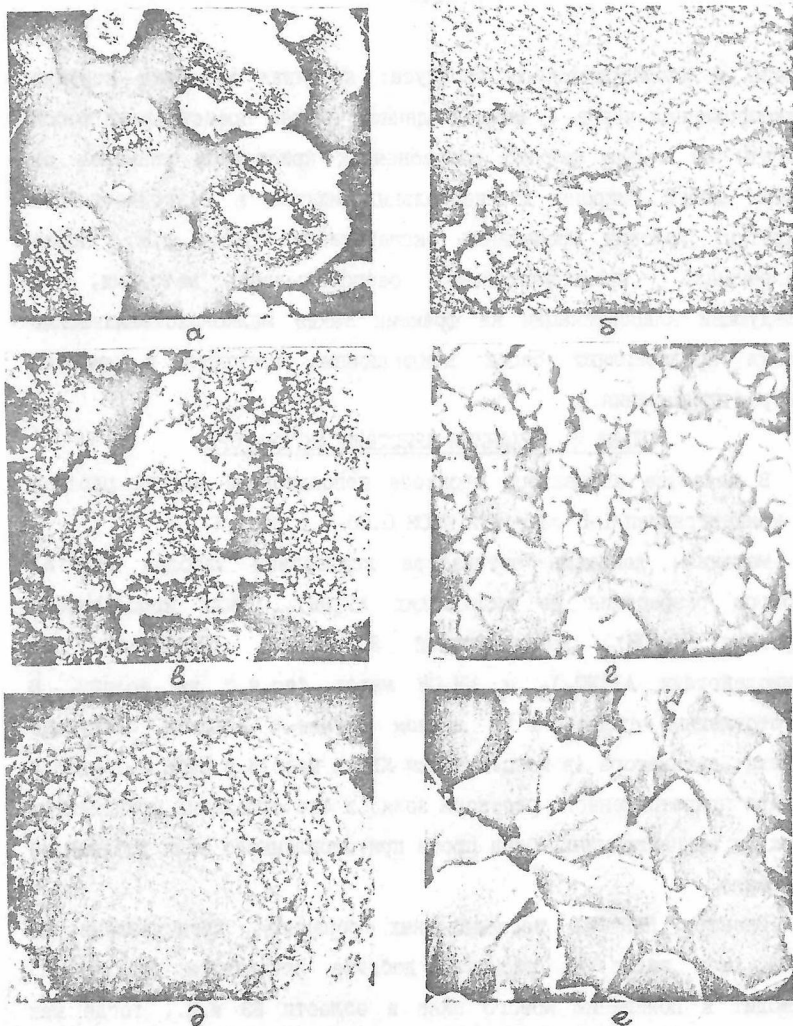


Рис.4. Флокулы исходного Al_2O_3 "ч.д.а", $\times 1000$ (а); то же, $\times 20\ 000$ (б); промежуточная фаза состава $\theta-Al_2O_3$ -бемит-корунд, $\times 2000$ (в); то же, $\times 20\ 000$ (г); сросток кристаллов корунда размером 0.3-3 мкм, $\times 3000$ (д); то же, $\times 20\ 000$ (е).

размера и изометрического габитуса; конечная монофаза корунда зафиксированная через 4 часа, в данном случае представляет собой агрегаты из мелких хорошо образованных кристаллов размером от десятых долей микрона до нескольких микрон в зависимости от конкретных условий проведения эксперимента (рис.4 д,е). После дезагрегации, предпочтительно беспомольными методами, и последующей классификации на фракции такие мелкокристаллические порошки представляют собой кондиционный материал с широким спектром применения.

ГЛАВА 4. МЕХАНИЗМ ДЕЙСТВИЯ АКТИВАТОРА

В качестве активатора процесса использовали водный раствор КВг концентрацией 1-5 масс.% и NaOH 0.05-0.1 масс.%.

Механизм действия активатора исследован методом ЯМР²⁷Al высокого разрешения на гидрозолях Al(OH)₃. Были использованы гидрозоли Al(OH)₃ концентрацией 3 масс.%, полученные при взаимодействии Al(NO₃)₃ и NH₄OH марок "ос.ч." на колоду. В приготовленные гидрозоли в данном случае вводили следующие добавки: активатора (в концентрации КВг 4 масс.% и NaOH 0.1 масс.% от веса приготовленного раствора золя) и его отдельных компонентов в тех же концентрациях. Одна проба приготовленного золя добавок не содержала.

Спектры ЯМР²⁷Al исследованных образцов, представлены на рис.5. Как видно из рисунка, добавка активатора (спектр 4) приводит к появлению нового пика в области 63 м.д., тогда как добавка его компонентов по сравнению с образцом чистого исходного золя не дает каких-либо изменений в спектре ЯМР. Анализ полученного эффекта с учетом литературных данных показывает, что наряду с октаэдрической координацией ионов Al³⁺ (такой координации соответствует пик в области 0-1 м.д.), в присутствии активатора

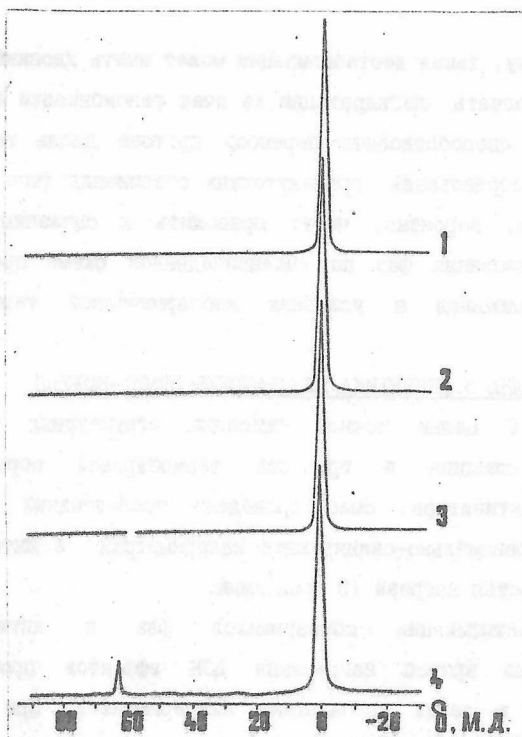


Рис.5. Спектры ЯМР²⁷Al высокого разрешения образцов гидрокселей $Al(OH)_3$: 1) без добавок; с добавками: 2) КВг 4 масс.%; 3) NaOH 0.1 масс.%; 4) КВг 4 масс.% + NaOH 0.1 масс.%.

некоторая часть катионов алюминия переходит в тетраэдрическую координацию (согласно литературным данным, ей отвечает пик в области 60-64 м.д.). Наблюдаемый эффект указывает на перераспределение в присутствии активатора катионного окружения, что, вероятно, приводит к общей дестабилизации структуры исходного вещества.

По-видимому, такая дестабилизация может иметь двойкий эффект: во-первых, облегчать дегидратацию за счет рекомбинации OH-групп, и, во-вторых, способствовать переносу протона вдоль водородной связи за счет образования промежуточных соединений типа HВг . Оба этих механизма, вероятно, могут приводить к снижению энергии активации образования фаз по вышеприведенной схеме превращений гидроксидов алюминия в условиях изотермической термопаровой обработки.

ГЛАВА 5. КИНЕТИКА ПРЕВРАЩЕНИЯ БЕМИТ-КОРУНД

Данные ДСК. С целью точной фиксации структурных изменений гидроксидов алюминия в процессе термопаровой обработки в присутствии активатора, было проведено исследование $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$ методом дифференциально-сканирующей калориметрии в интервале до 600°C со скоростью нагрева 10 град./мин.

Для идентификации образующихся фаз и интерпретации наблюдаемых на кривой нагревания ДСК эффектов процесс был воспроизведен в серии автоклавных экспериментов. При этом по достижении определенных температурных отметок автоклавы поочередно извлекали из печи и охлаждали холодной водой до комнатной температуры, после чего проводили исследование полученных продуктов методом РФА.

На рис.6 представлена кривая нагревания ДСК $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$, полученная на приборе "Сетарам" (Франция), на которой можно наблюдать два эндотермических эффекта. Согласно данным РФА, протяженный эндозффект в интервале $300\text{--}390^\circ\text{C}$ соответствует переходу $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \gamma\text{-AlOOH}$, а эндозффект при температуре 542°C , проявляющийся интенсивным острым пиком - переходу $\gamma\text{-AlOOH} \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Таким образом, данные ДСК позволяют, в частности, сделать вывод, что превращение бемита в корунд при термопаровой обработке

в автоклаве происходит в процессе дегидратации бемита (по реакции $2\text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$), что дает возможность выбрать модель расчета кинетики данного превращения.

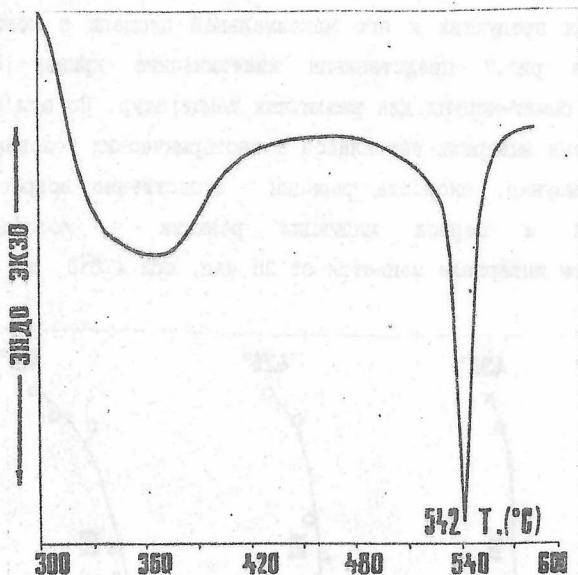


Рис.6. Кривая нагревания ДСК активированного $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$

Определение кинетических параметров превращения бемит-корунд.

Кинетику образования корунда из бемита при термопаровой обработке в присутствии активатора исследовали в изотермических условиях при фиксированных температурах 410, 420, 430 и 450°C и постоянном давлении 25 МПа. Методика была аналогична описанной в гл.2 с той разницей, что автоклавы (подготовленные к опыту идентичным образом), сразу помещали в печь, разогретую до режимной температуры. Исходным веществом являлся слабоупорядоченный монофазный бемит - реактив Al_2O_3 для хроматографии по Брокману.

Степень превращения корунда определяли методом взвешивания на основании рентгенофазового анализа продуктов реакции как отношение площадей первого дифракционного максимума корунда (113) в промежуточных продуктах к его максимальной площади в монофазном корунде. На рис.7 представлены кинетические кривые степени превращения бемит-корунд для различных температур. По оси абсцисс отложено время выдержки автоклавов в изотермических условиях. Как видно из рисунка, скорость реакции существенно возрастает с температурой и период индукции реакции в исследованном температурном интервале меняется от 25 час. при 410°C до 40 мин. при 450°C.

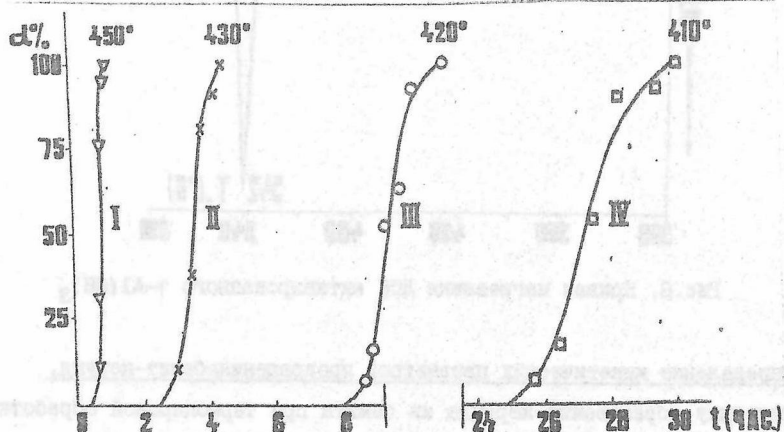


Рис.7. Кинетические кривые превращения бемит-корунд для различных температур

Для всех температур кривые имеют S-образную форму и удовлетворительно аппроксимируются уравнением Колмогорова-Казеева

$$\alpha(t) = 1 - \exp[-kt^n] \quad (1)$$

здесь n - параметр Авраами, величина которого определяется

механизмом протекания реакции; k - эффективная константа скорости превращения. В логарифмических координатах эти кривые представляют собой совокупность близких к параллельным прямым линий (рис.8) с угловым коэффициентом, равным параметру n .

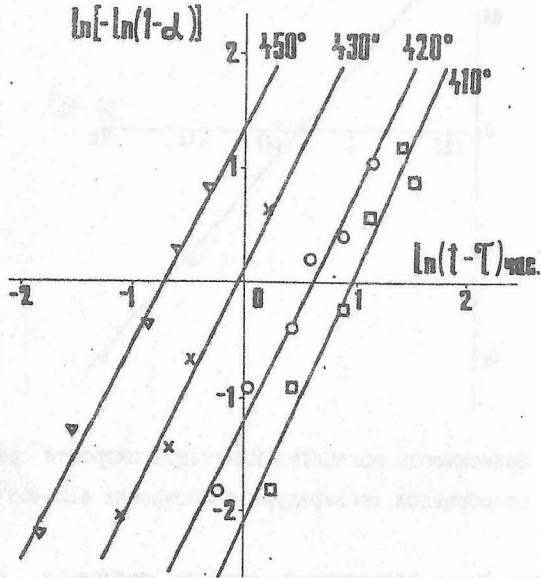


Рис.8. Кинетические кривые превращения гемит-корунд в логарифмических координатах.

Для всех температур значения n составляют 2 ± 0.2 и соответствуют двумерному зародышеобразованию и росту, что подтверждается данными электронно-микроскопического исследования (пластинчатая фаза первичного корунда на рис.3г). Зависимость логарифма константы скорости от обратной температуры, представленная на рис.9, удовлетворяла уравнению Аррениуса

$$k(T) = A \exp(-E_{эф.}/RT), \quad (2)$$

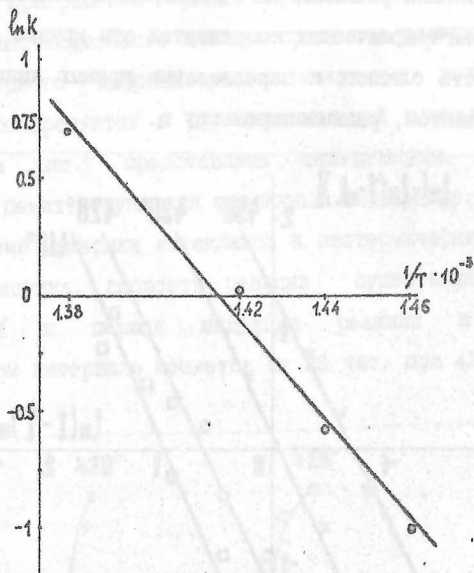


Рис. 9. Зависимость логарифма константы скорости реакции от обратной температуры в интервале 410-450°С.

Значение $E_{\text{эф}}$, эффективной энергии активации образования корунда составило 185 ± 15 кДж/моль.

Расчет кинетических параметров превращения бемит-корунд был проведен для температуры 700°К; их значения представлены в таблице I.

ГЛАВА 6. ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ МОНОКОРУНДА

Проведенные исследования позволили разработать способ получения мелкокристаллического монокорунда различного размера и габитуса, имеющего важное практическое значение. Монокорунд может использоваться в качестве универсального абразивного материала с широким спектром применения (свободный абразив, различные

Таблица I

Кинетические параметры превращения Селит-корунд при 700°K

Параметр Авраами n	2 ± 0.2
Эффективная энергия активации $E_{эф}$	185 ± 15 кДж/моль
Энергия Гиббса зародышеобразования ΔG_z	34 ± 3 кДж/моль
Объемная составляющая ΔG_v	-68 ± 1 кДж/моль
Поверхностная -- ΔG_s	102 ± 3 кДж/моль
Радиус критического зародыша r	$\sim 12 \text{ \AA}$
Энергия активации кристаллизации $E_{кр}$	38 ± 4 кДж/моль

абразивные инструменты, пасты и т.д.) сырья для изготовления высококачественной керамики, наполнителя для композиционных материалов, в том числе материалов современной электроники, и т.д.

В отличие от применяемого в настоящее время электрокорунда (дробленого мелкокристаллического материала, отдельные частицы которого характеризуются произвольно - осколочной формой, трещиноватостью и значительной неоднородностью размеров частиц классифицированных порошков), разработанный способ позволяет получать близкие к гомодисперсным мелкокристаллические порошки, состоящие из хорошо ограненных монокристаллов. При этом могут быть получены кристаллы различного габитуса применительно к конкретным задачам. В работе показана возможность получения гомодисперсных кристаллических порошков корунда пластинчатого, таблитчатого, призматического, ромбоэдрического, игольчатого

удлиненно-призматического, а также комбинированного габитуса и приведены соответствующие электронно-микроскопические фотографии.

Возможность целенаправленного синтеза кристаллов заданного габитуса позволяет получить максимальный эффект при использовании синтетического монокорунда. Например, для абразивной обработки различных материалов на стадии шлифования более эффективны порошки из кристаллов изометрического габитуса; для доводочных операций - тонкого шлифования и полирования - пластинчатого габитуса; для использования в качестве армирующего наполнителя - игольчатого и плоско-таблитчатого габитуса и т.д.

Как показали многочисленные испытания, вследствие высокого совершенства структуры, а также анизотропии твердости, характерной для кристаллов корунда, синтетический монокорунд имеет значительно более высокие механические характеристики. В частности, из табл.2, в которой представлены результаты сравнительных испытаний наиболее твердых синтетических абразивных материалов, видно, что несмотря на более низкую твердость, абразивная способность синтетического монокорунда при шлифовании сталей средней твердости (термообработанная нержавеющая сталь, НРС 41-42) превышает показатели для всех других абразивов, включая синтетический алмаз. Близкие к карбиду титана показатели отмечены при обработке сталей повышенной твердости (НРС 61-62).

Сравнительные испытания режущей способности электрокорунда и монокорунда на стали ШХ-15, проведенные во Всесоюзном научно-исследовательском институте абразивов и шлифования (г. Ленинград), показали, что режущая способность монокорунда значительно выше и составляет от 150% для фракции 60/40 до 400% для фракции 2/1.

Таблица 2

Результаты сравнительных испытаний абразивных материалов*

(зернистость 28/20 мкм)

№№	Материал	Твердость кг/мм ²	Сталь НРС 40-45 нерж. термообр.		Сталь НРС 62-64 шарикоподшипниковая	
			Абразивная способ- ность, ** мг	Грансостав порошков через 15 минут	Абразивная способ- ность, мг	Грансостав порошков через 15 минут
1.	Карбид титана	3200- -3400	72.4	5-3	37.2	5-2
2.	Карбид кремния зеленый	3400- -3600	70.8	10-5	38.1	7-5
3.	Композит БСБТ	5500- -6000	72.6	10-7	50.5	7-5
4.	Гексанит А	7000- -9000	82.3	20-10	60.2	3-1
5.	Алмаз синтетич.	9000- -10000	81.4	20-10	72.3	10-5
6.	Монокри- сталл синтетич.	1800- 2000	77.8 ^{***} (126.7)	14-7	21.0 ^{***} (39.3)	10-5

* - испытания проведены в СКБ ИМ АН УССР

** - характеризует количество снимаемого материала в единицу времени в стандартных условиях, измеряется в мг.

*** - агрегаты; () - монокристаллы

В В О Д Ы

1. Изучена последовательность фазообразования при изотермической термопаровой обработке аморфных и кристаллических гидроксидов и оксигидроксидов алюминия при температуре 400-450⁰С и давлении 10 - 100 МПа. и установлена общая схема последовательности их структурных превращений.
2. Найден активатор кристаллизации в системе, позволивший снизить

температуру образования корунда в условиях термопаровой обработки с 430 до 400°C и изучен механизм его действия.

3. Проведено исследование кинетики превращения бемит - корунд в условиях изотермической термопаровой обработки в интервале температур 410-450°C при давлении 25 МПа в присутствии активатора и выполнен расчет кинетических параметров этого превращения для температуры 700°К.
4. Исследованы закономерности кристаллообразования корунда для различных гидроксидов алюминия, а также соединений системы $Al_2O_3 - H_2O$ смешанного состава; определено влияние параметров термопаровой обработки и вводимых добавок на габитус образующихся кристаллов корунда.
5. Испытаны различные способы дезагрегации и классификации порошков монокорунда; найдены условия, обеспечивающие высокие характеристики конечного материала.
6. Разработан экологически чистый способ получения порошков принципиально нового материала монокорунда в диапазоне размеров 0,2 - 500 мкм различного габитуса в виде узких фракций. Материал может быть использован в качестве основы для получения высокопрочной керамики, универсального абразивного материала и инструментов на его основе, наполнителя для материалов современной электроники, разнообразных композиционных материалов и т.д.
7. Испытания абразивных свойств полученных порошков монокорунда показали их исключительно высокие характеристики. В частности, по абразивной способности данный материал превышает электрокорунд на 50-400% для различных фракций, а при тонкой шлифовке изделий из кварцевого стекла по сумме параметров является предпочтительным по сравнению с алмазными порошками.

Основной материал диссертации изложен в следующих публикациях:

1. Усов Л.В., Панасюк Г.П., Лазарев В.Б.//Структурные превращения гидроксидов алюминия и кристаллообразование корунда при термопаровой обработке.//Журн. неорган. химии. 1990. Т. 35. N. 10. С. 2464.
2. Усов Л.В., Панасюк Г.П., Лазарев В.Б.//О влиянии состава оксидных соединений алюминия на характер структурных превращений и кристаллообразование корунда при термопаровой обработке.//Журн. неорган. химии. 1990. Т. 35. N. 11. С. 2741.
3. Усов Л.В., Панасюк Г.П., Лазарев В.Б.//Определение кинетических параметров превращения бемит-корунд при термопаровой обработке.//Журн. неорган. химии, в печати.
4. Усов Л.В., Панасюк Г.П., Лазарев В.Б.//Новая технология получения мелкокристаллического монокорунда для абразивов и керамики.//В сб. Материалы XII Всес. конф. "Конструкции и технология получения изделий из неметаллических материалов. Обнинск, 1990 г.
5. Усов Л.В., Панасюк Г.П., Лазарев В.Б.//Сравнительная кинетика кристаллизации кварца и корунда.//Сб. тез. докл. I Всес. шк.-семинара "Химия и технология кремнезема", (г.Ялта, 17-26 ноября 1990 г.). Изд-во Симферополь, 1991г.
6. Усов Л.В., Панасюк Г.П., Лазарев В.Б.//Новый способ получения порошков мелкокристаллического корунда.//Сб. тез. докл. I Всес. шк.-семинара "Химия и технология кремнезема" (г.Ялта, 17-26 ноября 1990 г.). Изд-во Симферополь, 1991 г.
7. Усов Л.В., Панасюк Г.П., Лазарев В.Б.//Фазообразование в системе $Al_2O_3 - H_2O$ при термопаровой обработке.//В сб. тезисов

"Химия и технология кремнезема" (г.Ялта, 17-26 ноября 1990 г).

Изд-во Симферополь, 1990 г.

8. Усов Л.В., Панасюк Г.П., Лазарев В.Б., Данчевская М.Н., Крейсберг В.А., Рыженин Н.Е., Бодунов Б.П.//Способ получения корунда при термодиффузионной обработке./БИО. 1989. N. 17. С. 84.

Подп. в печ. 25.04.91 Объем 1,75 п.л. Зак. 1, тир. 100.

Типография МИИТа