

**УДК 621.431.7**

**Алюмооксидные порошковые наноматериалы конструкционного и функционального назначения**

**Ю.А. Мазалов, А.В.Берш,**

**ГНУ ГОСНИТИ, тел.8-495-989-18-07**

**П.А. Витязь, Л.В.Судник,**

**НАН Беларуси**

**Аннотация.** Приведены результаты экспериментов по созданию новых композиционных материалов на основе оксида алюминия, имеющего упрочняющую фазу из наноразмерного бемита  $\gamma$  -  $Al_2O_3$ . Подробно рассматривается структура и свойства нанодисперсного  $\gamma$  -  $Al_2O_3$ .

**Ключевые слова:** наноматериалы композиционные материалы, бемит, порошковые материалы, гидродинамическое прессования.

**Введение.** Повышение эксплуатационных характеристик и узкие экологические рамки определяют сложный комплекс требований, который предъявляется в настоящее время к изделиям, получаемым методами порошковой металлургии. В работе представлены результаты исследований композиционных материалов (КМ), исходная шихта которых содержала

нанодисперсный порошок бемита (НБ) [1, 2]. НБ получен как побочный продукт при получении водорода по технологии сжигания металлов в водных средах.

### **Экспериментальные исследования и обсуждение результатов**

Ряд исследований показал, что наноразмерные частицы проявляют свои необычные свойства, когда параметры их структурных элементов хотя бы по одному направлению соизмеримы (или меньше) с корреляционным радиусом того или иного физического или химического явления (например, с длиной волны переменного поля, в котором находится объект; с длиной свободного пробега электронов, фононов, длиной когерентности в сверхпроводнике; размерами магнитного домена или зародыша новой фазы и т.п.) они характеризуются квантово-размерными эффектами, то есть классические физические законы заменяются правилами квантовой механики.

Когда частицы достигают размера нанoshкалы, происходит изменение фундаментальных свойств вещества: так исчезают такие понятия для металла, как удельная теплота, проводимость. Из-за нескомпенсированности связей из атомов, составляющих наноразмерные частицы, их свойства подобны атомным поверхностным свойствам кристаллов, обусловленным особенностями расположения на границе раздела фаз, взаимодействия и движения атомов вблизи их граней: нарушением трансляционной симметрии, меньшим числом соседних атомов более сильными анизотропией и ангармонизмом колебаний. Результатом этого является, во-первых, возрастающая способность к

адсорбции, ионному и атомному обмену, контактными взаимодействиями структурных элементов и т.п., во-вторых, осложняется интерпретация поведения таких частиц из-за невозможности разделения их объемных и поверхностных свойств.

Наноразмерные частицы, как правило, образуют твердые частицы, которые могут быть использованы на практике лишь после диспергации и стабилизации. Консолидация наноразмерных частиц является серьезнейшей проблемой, без решения которой наноразмерные объекты даже с идеальными индивидуальными свойствами становятся бесполезными. Определенные перспективы использования наноразмерных объектов (слоев и частиц) может обеспечить создание композиционных материалов, использующих наноразмерные компоненты в качестве компоненты, «улучшающей» свойства.

Бемит, как и другие тугоплавкие неметаллические соединения, обладают ковалентным типом связи и плохо спекаются. Для получения беспористого материала обычно повышают температуру спекания, содержание активирующей добавки или дисперсность исходных порошков. Первое чаще всего приводит к разложению или фазовым превращениям и тем самым к ухудшению механических свойств. Наиболее приемлемыми способами достижения максимального уплотнения являются применение исходных ультрадисперсных порошков и оптимальных активирующих добавок.

Химический состав порошков определяется содержанием основного соединения (порошка гидроксида или оксида алюминия активной формы) и содержанием примесей.

Физические свойства характеризуются размером частиц, их формой, микротвердостью, удельной поверхностью, пикнометрической плотностью и состоянием кристаллической решетки порошковых частиц. В технических условиях обычно оговариваются только содержание основного соединения и примесей, распределение частиц по фракциям (гранулометрический, или силовой состав).

Основные характеристики порошков, которые обеспечивают получение изделий с необходимыми свойствами, представлены в соответствующих ГОСТах или ТУ. Однако последние составлены далеко не на все виды керамических порошков, поэтому нами проведены и проводятся соответствующие исследования. Технологические свойства исследовали в следующей последовательности: насыпной вес, текучесть и прессуемость.

#### Насыпной вес

Насыпной вес представляет собой вес единицы объема свободно насыпанного порошка. Насыпной вес зависит от плотности укладки частиц и определяется главным образом размером частиц и их распределением по фракциям. Значение насыпного веса необходимо при конструировании пресс-форм, а также при дозировке шихты объемным методом.

Плотность укладки частиц зависит от степени заполнения мелкими частицами пустот между крупными гранулами, от образования и разрушения мостиков или арок при засыпании порошка, от легкости скольжения частиц относительно друг друга.

Высокая дисперсность исходных порошков оказывает положительное влияние на активацию процессов усадки при термической обработке. Требуемая дисперсность достигается условиями синтеза и размола. Следует отметить, что дисперсность порошка связки имеет свое оптимальное значение, лимитируемое величиной насыпной плотности. При превышении оптимальной величины дисперсности связка имеет низкую насыпную плотность и занимает вследствие этого чрезвычайно большой объем в пресс-форме.

Распределение частиц по размерам играет также значительную роль в уплотнении материалов. Шихта, характеризующаяся широкой кривой распределения, обеспечивает более высокую плотность прессованной заготовки (при формовании статическим прессованием) из-за хорошей упаковки частиц, а с другой стороны – способствует собирательной рекристаллизации и для обычных материалов из-за образования крупнозернистой структуры имеет отрицательный характер.

Шихта с узкой областью распределения частиц более устойчива к росту зерен и имеет более высокую скорость уплотнения.

Морфология исходных частиц также влияет на технологические свойства. Вытянутые исходные зерна в виде коротких волокон снижают плотность и

приводят к повышенным значениям параметров усадки при спекании, что делает невозможным получение деталей сложной формы. Процесс уплотнения при этом идет в более узком, чем для одноосных порошков температурном интервале. Насыпной вес порошка, применяемого без дополнительной термообработки, составил  $0,59 \text{ г/см}^3$ .

Наиболее однозначной характеристикой порошков, определяющей насыпной вес, является удельная поверхность. По результатам исследований можно говорить о возрастании насыпного веса при уменьшении удельной поверхности порошка.

### Текучесть

Текучесть порошка характеризуется его способностью с большей или меньшей скоростью вытекать из отверстий. Текучесть порошка имеет большое значение, особенно при автоматическом прессовании, где производительность процесса зависит от скорости заполнения пресс-форм. Плохая текучесть приводит к получению неоднородной по плотности структуры. Текучесть порошка зависит от многих факторов, а именно: от размера, формы частиц, от состояния поверхности частиц и коэффициента трения. Наличие на поверхности порошковых частиц адсорбированной влаги, содержание большого количества субмикронных частиц приводит к плохой текучести, поэтому при работе на пресс-автоматах в условиях массового производства следует применять не  $\gamma\text{-AlOOH}$ , а порошок в  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -фазе. Текучесть порошка при этом улучшается, а структура материала является более гомогенной.

Повышение текучести порошков можно достигать теми же приемами, что и насыпной вес, т.е. применением термической обработки или изменением параметров синтеза алюмооксидных порошков.

### Прессуемость

В характеристике прессуемости различают уплотняемость и формуемость порошков. Уплотняемость определяется построением диаграмм прессования – зависимостей плотности спрессованных образцов от давления прессования. Формуемость порошка – это способность сохранения формы после прессования. Синтезируемые порошки, независимо от фазового состояния, обладают отличной формуемостью, т.к. даже при малых давлениях прессования ( $<1 \text{ т/см}^2$ ) без связки позволяют получать прессовки, имеющие прочность на сжатие  $\sim 5 \text{ МПа}$ , что позволяет их транспортировать на дальнейшие технологические операции (например, спекание) с сохранением формы изделий. Следует отметить, что прессуемость порошков зависит от многих факторов, поэтому эту характеристику следует проверять на каждой новой партии порошка для оптимизации технологических режимов прессования.

Безводный оксид алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$  имеет несколько кристаллических модификаций. Установлены  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$ -модификации технического глинозема, причем  $\alpha$ - $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  представляют собой чистый оксид алюминия, а  $\beta$ -глинозем – это условное обозначение группы алюминатов, отличающихся весьма высоким содержанием оксида алюминия.  $\alpha$ -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  существует в природных условиях в виде минералов корунда, рубина, сапфира. Техническая керамика, содержащая

95% и более  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , называется корундовой.  $\gamma$ -форма оксида алюминия в природе не обнаружена. Она образуется из гидратов и при нагревании переходит обратимо в  $\alpha$ -форму. Переход этот совершается довольно медленно в интервале температур 1100-1450<sup>0</sup>С и сопровождается объемным сжатием на 14,3%.  $\alpha$ -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  кристаллизуется в кубической сингонии (типа шпинели). Химический состав  $\beta$ -глинозема может быть в общем виде представлен формулами  $\text{MeO} \cdot 6 \text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{MeO} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ , где содержание щелочных и щелочно-земельных оксидов составляет до 8-10%. При нагревании до 1600-1700<sup>0</sup>С  $\beta$ -глинозем разлагается на  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  с выделением соответствующего оксида в газообразном состоянии. Технический глинозем представляет собой смесь  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$  модификаций  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Для сушки синтезируемого порошка бемита использован СВЧ-нагрев.

СВЧ-нагрев (в зарубежной литературе чаще упоминается как микроволновый) кардинально отличается от традиционных способов нагрева веществ путем конвекции, теплопроводности и лучистой теплопроводности, при которых тепловая энергия поступает на поверхность материала, а градиент температуры обеспечивает перенос тепла во внутренние области. По этой причине температура максимальна на поверхности, и всегда наблюдается неравномерность нагрева. При СВЧ-нагреве тепло выделяется по всему объему материала, поэтому, в отличие на нагревания внешними источниками, образуется так называемый инверсный профиль температуры. Это особенно



полезно для сушки материалов и нагревания реагирующих химических смесей. Благодаря тому, что СВЧ-нагрев не требует теплопереноса, а осуществляется путем превращения электромагнитной энергии в тепловую во всем объеме, куда проникает СВЧ-излучение, то темп нагрева образцов можно увеличить во много раз по сравнению с традиционными методами. При этом температуры в образце, как правило, оказываются существенно меньше, благодаря чему снижаются внутренние напряжения в материале, что помогает избежать появления микротрещин при нагревании твердых тел.

Формование изделий может осуществляться по разным технологиям: литьем под давлением, изостатическим прессованием, статическим прессованием, гидродинамическим и импульсным.

Путем статического прессования шихты, в состав которой был включен порошок бемита, достигнуто увеличение прочности формовок до 5,2 МПа. При этом формовки со всеми исследуемыми составами прессовались даже без временного связующего и имели достаточную прочность для сохранения формы изделий и загрузки в печь для спекания.

Наряду с модифицирующим эффектом от применения нанодисперсного порошка бемита установлено и его активирующее действие, так как температура спекания снижена на 120-150<sup>0</sup>С.

Формование образцов осуществляли методом гидродинамического прессования на машине ГДМ-190М при давлении 0,1-0,5 ГПа.

Приняв гипотезу, по которой наличие наноразмерной компоненты в КМ исключает множественность путей развития структуры и самопроизвольную организацию диссипативных структур, разработана гамма композиционных керамических и металлических материалов, включающих адгезионноактивные наноразмерные керамические слои, с улучшенными и воспроизводимыми эксплуатационными свойствами.

Возможности современных технологий позволяют наряду с созданием конструируемых материалов ставить задачи по оптимизации или даже по управлению их структурой. В данной работе используется системно-структурный анализ при создании конкретных изделий из дисперсной керамики. при этом учитывается сложная иерархическая структура процесса изготовления как материала, так и изделий из него. При определении структурных уровней речь идет о макроуровне, когда рассматриваются процессы, происходящие в объекте (изделии) в целом или в объеме, включающем большую часть компонентов КМ; микроуровне – явления, происходящие в компонентах КМ, в результате которых образуются дефекты, сравнимые с геометрическими размерами компонентов; субмикроуровне – явления на границах взаимодействия компонентов.

Последовательность включения этапов создания КМ на основе исследований физико-химического взаимодействия компонентов имитационного моделирования процессов диссипации механической энергии.

Исследовались образцы материалов, полученных при статическом, гидродинамическом, изостатическом и импульсном методах прессования.

Использование метода компактирования зависит от предъявляемых к конечному продукту требований и определяется физико-механическими свойствами исходных порошков.

По сравнению с обычными порошками исследуемые порошки обладают большей адгезионной аутогезионной активностью, что приводит к повышенной склонности к агрегированию. Каждая частица находится под действием системы внутренних и внешних сил и вызываемых ими прилагаемыми извне нагрузками и гравитационными силами. Внутренние поля создаются межчастичными силами, связанными со структурными компонентами материала, т.е. отдельными нано- и ультрадисперсными частицами. В общем случае различают химические связи, молекулярные, ионно-электрические, магнитные и силы механического сцепления. Силы взаимодействия, возникающие при контакте однородных материалов называют аутогезионными, разнородных – адгезионными.

Можно отметить, что плотность прессовок мало зависит от давления (плотность меняется всего на 0,5%). При этом плотность прессовок значительно выше, чем плотность крупного порошка, а разность в плотностях прессовок становится более заметной при уменьшении давления. Наибольшая плотность у образцов из смеси наноразмерного и обычного порошка оксида алюминия наблюдалась при соотношении по массе 18-22% (нанодисперсного) и соответственно 82-78 масс. % крупнодисперсного порошков. Прочность на сжатие образцов из наноразмерных порошков ( $\gamma$ -AlOOH и  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

спрессованных без временного связующего составляла 5 МПа и была достаточной для транспортировки их в печь для спекания без разрушения. Структура образцов, оцениваемая по морфологии поверхности, характеризуется однородностью, отсутствием раковин и пустот. При больших увеличениях (x 20 000) можно наблюдать пустоты в виде арок, образованных между агломератами, имеющими место в исходной шихте.

При гидродинамическом и изостатическом прессовании, отличающихся от статического прессования отсутствием трения частиц порошка о стенки пресс-формы, плотность прессованного материала практически однородна по объему образца.

При импульсном прессовании достигается большая плотность при более мелкозернистой структуре. Достигается это за счет передачи агломератам из наночастиц кинетической энергии, которая в свою очередь приводит к деградации межчастичных связей в самом агломерате. Сверхзвуковые колебания, распространяющиеся при импульсном прессовании порошка, длина волны которых соизмерима с размерами порошков приводит к ослаблению связей между частицами нано и ультраразмерного диапазона и разрушению агломератов, что в последующем позволяет получать более плотную и мелкозернистую структуру.

### Литература

1. *Витязь П.А., Ильющенко А.Ф., Судник Л.В., Мазалов Ю.А., Берш А.В., Николайчик Ю.А., Дубкова В.И.* Эффективность модифицирования материалов

наноструктурированными порошками оксидов и гидроксидов алюминия. Республ. межвед. сб. научн. трудов «Порошковая металлургия» - Минск: Беларуская навука, вып.32, 2009. С.121-130.

2. *Витязь П.А., Ильющенко А.Ф., Судник Л.В., Мазалов Ю.А., Берш А.В.* Функциональные материалы на основе наноструктурированных порошков гидроксида алюминия. – Минск: Беларус. навука, 2010. -183 с.

### **Alumina powder nanomaterials structural and functional purposes**

Y.A. Mazalov, A.V.Bersh, GNU GOSNITI , tel.8 -495-989-18-07

P.A. Knight , L.V.Sudnik , NASB

**Annotation.** Experimental results on the creation of new composite materials based on alumina -  $Al_2O_3 \cdot \gamma$  having a reinforcing phase of nanosized boehmite -  $Al_2O_3 \cdot \gamma$ . Detail the structure and properties of nanosized

**Keywords:** nano composite materials , boehmite powder materials , hydrodynamic pressing.