

ВЛИЯНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ДОБАВОК НА ТЕМПЕРАТУРУ СПЕКАНИЯ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

А.А. Остроушко¹, А.И. Вылков^{1,2}, Т.Ю. Жуланова^{1,2}, О.В. Русских¹, М.О. Тонкушина¹,
И.В. Бекетов^{1,3}

¹ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет»
620002, Россия, Екатеринбург, ул. Мира, 19
alexander.ostroushko@urfu.ru

²ФГБУН «Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения
Российской академии наук»

620066, Россия, Екатеринбург ул. Академическая, 20

³ФГБУН «Институт электрофизики Уральского отделения
Российской академии наук»

620016, Екатеринбург, ул. Амундсена, 106

DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.799

Аннотация: В качестве исходного образца оксида алюминия использован материал промышленного производства для изготовления керамических изделий. В качестве добавок, вводимых в основной материал в количестве 3% по массе, были приготовлены порошки оксида алюминия, полученные методом электрического взрыва проволоки, а также в реакциях горения нитрат-полимерного прекурсора на основе поливинилового спирта. Полученные добавки охарактеризованы с точки зрения, структуры, морфологии частиц. Образцы первого типа включали смесь разных модификаций оксида алюминия, второго типа – гидратированный оксид алюминия. Первые два образца состояли главным образом из неагрегированных шарообразных наночастиц с удельной поверхностью 20 и 69 м²/г, а порошок, полученный в реакциях горения содержал плоские чешуйчатые частицы, он обладал удельной поверхностью 8 м²/г. Введение наноразмерных добавок приводило к сдвигу дилатометрической кривой спекания компактизированных образцов в область более низких температур, максимально – до 140 градусов. Более активно снижал температуру спекания образец с наибольшей удельной поверхностью. Результат, полученный для добавки, синтезированной пиролитическим методом, был сравним с вышеназванным по сдвигу кривой спекания.
Ключевые слова: оксид алюминия, спекание, наноразмерные добавки, метод электрического взрыва проволоки, метод горения нитрат-полимерных прекурсоров.

1. Введение

Оксид алюминия является чрезвычайно широко используемым в различных областях техники материалом. Получение керамических изделий из оксида алюминия и формовочных масс на его основе относится к высокотемпературным процессам. Для снижения температуры интенсивного спекания компактизированных порошков используются высокодисперсные оксидные добавки [1-7]. Указанные добавки могут снижать температуру спекания керамики за счет размерного эффекта, образования эвтектических смесей, дополнительных фаз на поверхности зерен основного материала и т.д. Следует полагать, что на эффект снижения температуры спекания помимо состава добавок может оказывать способ их получения, размер частиц, морфология. Указанные факторы

более удобно проследить при введении добавок того же состава, что и собственно спекаемый материал. Такие добавки не вносят существенных изменений в элементное содержание компонентов получаемого изделия.

В настоящей работе проведено изучение влияния на спекание оксида алюминия промышленного производства наноразмерных добавок этого же материала. В качестве добавок были использованы порошки оксида алюминия полученных двумя принципиально разными методами: электрический взрыв проволоки [8] (ЭВП) и горение нитрат-органических композиций [9-11]. В первом случае основу материала составляют главным образом дезагрегированные шарообразные наноразмерные частицы. Во втором случае оксидные частицы являются агрегированными, однако контакты между отдельными наночастицами главным образом точечные ввиду эффекта генерирования электрических зарядов в ходе горения прекурсора [9-11]. Наличие таких зарядов приводит к взаимному отталкиванию частиц и образованию точечных контактов между ними.

2. Экспериментальная часть

В качестве основного спекаемого материала использовали гранулированный оксид алюминия марки DZ-99A (Henan Julian Brother Material Co., Ltd), содержащий 99% основного вещества в основном в альфа-форме с крупностью частиц 40-200 нм. Заготовки для спекания формировали в виде квадратных брусков со стороной 0,4 и длиной 2,3 см в стальных прессформах под давлением 4350 кГ/см². Для введения добавок в количестве 3% по массе проводили смешивание в течение 1 часа в планетарной шаровой мельнице Retsch PM100 со стальной футеровкой и мелющими телами. Для получения оксида алюминия по первому способу осуществляли электрический взрыв алюминиевой проволоки. По второму способу оксид алюминия для добавки в основной материал изготавливали путем реализации процессов горения прекурсоров, включавших нитрат алюминия $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ квалификации «ч.д.а.» и среднемолекулярный поливиниловый спирт с остаточным количеством ацетатных групп не более 2%. Соотношение этих компонентов составляло 1:4 относительно стехиометрии реакции горения с образованием в качестве газообразных продуктов диоксида углерода, азота и воды. Такое соотношение компонентов в прекурсоры обеспечивало наличие генерирования зарядов при синтезе [10]. Исходные вещества в виде водного раствора упаривали в керамическом реакторе до начала самопроизвольного горения.

Рентгенофазовый анализ образцов проводили при помощи дифрактометра D8 ADVANCE в $Cu-K\alpha$ излучении, интервал углов $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$. Наличие примесей железа контролировали с использованием лазерного анализатора элементного состава LEA-S500.

Процесс спекания изучали на высокотемпературном dilatометре Netzsch DIL-402C. Электронную микроскопию осуществляли, используя трансмиссионный микроскоп JEOL JEM 2100, а также сканирующий электронный микроскоп EVO LS (Carl Zeiss, Германия). Удельную поверхность образцов определяли методом низкотемпературной сорбции азота с тепловой десорбцией: анализатор удельной поверхности Сорби N 4.1 (Meta, Россия), в комплекте с измерителем влажности MA35 (Sartorius, Россия).

3. Результаты и их обсуждение

При рассмотрении полученных результатов остановимся в первую очередь на характеристиках материалов, вводимых в оксид алюминия добавок того же химического состава. Оксид алюминия, полученный электрическим взрывом проволоки имел размеры неагрегированных шарообразных частиц не более 50-80 нм (см. рис. 1). В его состав, в силу неравновесных условий синтеза, входили по данным рентгенофазового анализа различные модификации оксида алюминия α , γ , δ , θ - Al_2O_3 : оценочное количество первой и последней не превышало нескольких процентов, а фаз γ , δ составляло порядка 10-15 и 70-90%, – соответственно. Помимо этого, образцы могли содержать небольшое количество примеси металлического алюминия. Удельная поверхность каждого из двух использованных образцов составляла соответственно 20 и 69 м²/г, расчеты размеров шарообразных частиц из данных по удельной поверхности [12] (порядка 70 и 20 нм) коррелировали с такой оценкой по электронным микрофотографиям.

Морфология оксида алюминия, полученного в реакциях горения, существенно отличалась (см. рис. 1). Частицы полученного образца представляли собой главным образом тонкие чешуйчатые образования. С точки зрения фазового анализа эти образцы состояли в основном из смеси относительно слабо закристаллизованных фаз гидратированного оксида алюминия, состав которого может быть отражен формулами $Al_{10}O_{15} \cdot H_2O$ и $(Al_2O_3)_4 \cdot H_2O$ (акдалит). Полученное по использованной нами методике значение удельной поверхности образца 8 м²/г не коррелирует с его реальной активностью при спекании, как мы увидим ниже, в том числе по сравнению с образцами, содержащими шарообразные частицы. Расчет размеров частиц, учитывая их морфологию, в отличие от предыдущих образцов также не может в полной мере отражать реальную ситуацию. Измеренная удельная поверхность основного спекаемого материала дала значение 2 м²/г, что связано, вероятно, с введенными в небольшом количестве технологическими органическими (углеводородными) добавками для улучшения формемости.

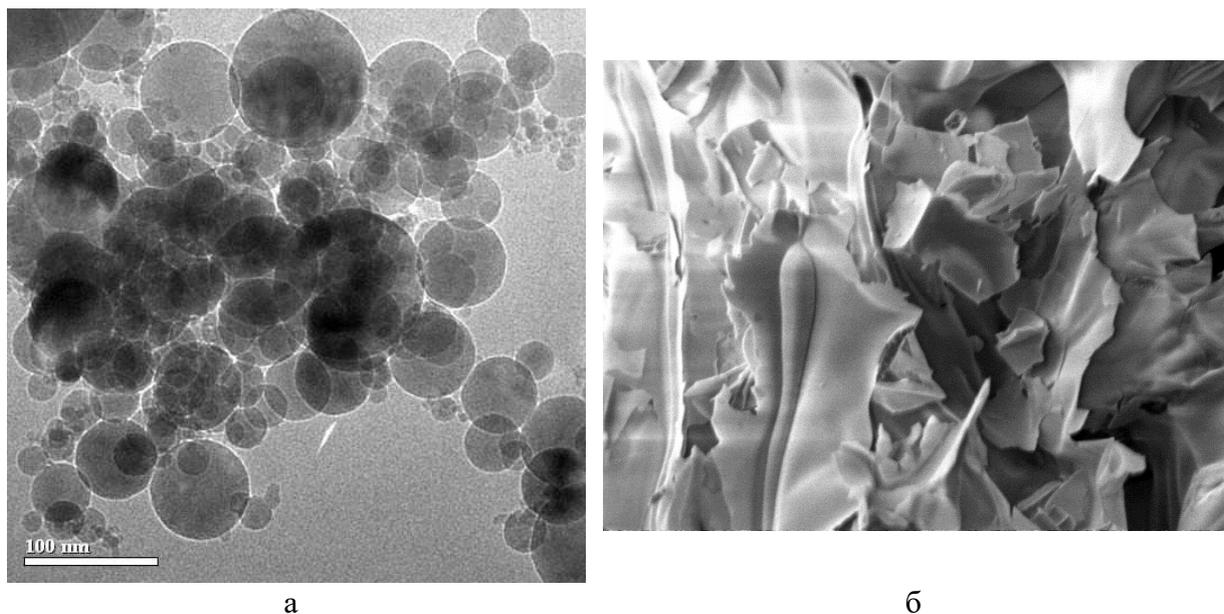


Рис. 1. Электронные микрофотографии образцов оксида алюминия, полученного методом ЭВП (а) и в реакциях горения нитрат-полимерного прекурсора (б).

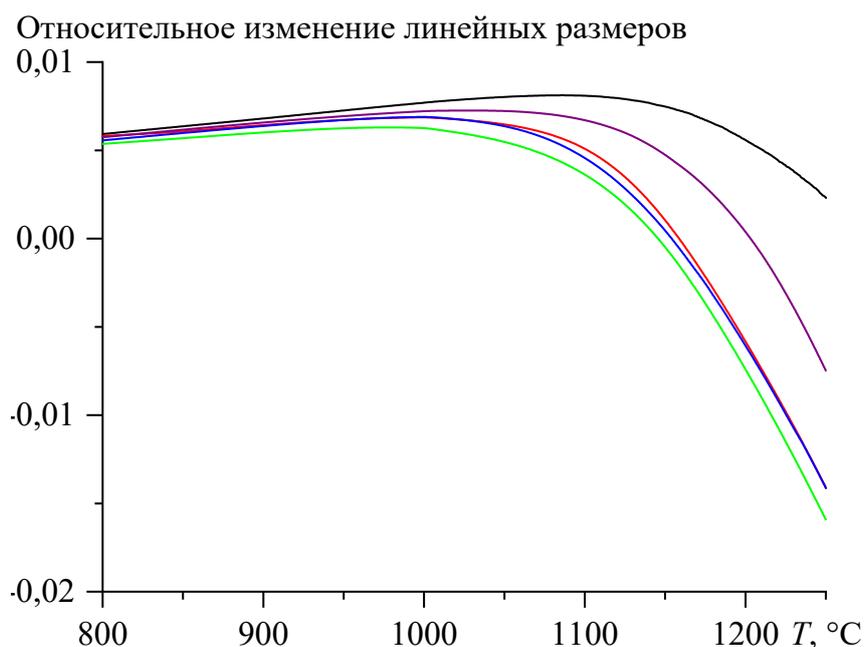


Рис. 2. Дилатометрические кривые спекания образцов, сверху вниз: исходный порошок оксида алюминия; то же обработки в мельнице; порошок с добавкой 3% материала, полученного методом ЭВП (удельная поверхность $20 \text{ м}^2/\text{г}$); то же с добавкой оксида алюминия, полученного в реакциях горения нитрат-содержащих прекурсоров; с добавкой Al_2O_3 ЭВП (поверхность $69 \text{ м}^2/\text{г}$).

В основном спекаемом материале содержание оксида железа Fe_2O_3 в соответствии с паспортом составляет 0,025 % масс. Анализ примесей железа на спрессованных образцах после процесса смешивания основного материала и добавок показал, что его количество увеличилось

в 4,3-4,8 раза и составило уже порядка 0,11 %. Поэтому были проведены эксперименты (см. рис. 2) по спеканию образцов исходного материала промышленного изготовления, кроме того – подвергнутого обработке в мельнице без добавок, и собственно образцов с введенными добавками. Дилатометрические кривые указывают на то, что после обработки в мельнице оксид алюминия стал спекаться несколько более активно. Однако существенное влияние на температурный ход усадки образцов оказали введенные добавки. Снижение температуры спекания коррелировало с дисперсностью добавок, полученных методом электрического взрыва проволоки. Близкие по ходу дилатометрических кривых результаты характеризовали и введение оксида алюминия, полученного в реакциях горения. Достигнут сдвиг температурной зависимости относительной усадки образцов в область более низких температур на 140°.

4. Заключение

Результаты проведенных экспериментов показали, что введение в порошок оксида алюминия промышленного изготовления наноразмерных добавок в количестве 3% положительно влияет на снижение температуры спекания материала. Ход дилатометрических кривых сместился в сторону более низких температур максимально до 140 градусов. При этом эффективно могут быть использованы добавки наноразмерного оксида алюминия, полученного как методом электрического взрыва проволоки, так и путем сжигания нитрат-органических прекурсоров. В качестве критерия выбора вводимых для снижения температуры интенсивного спекания добавок того же материала при необходимости их практического использования, по-видимому, может выступать экономическая сторона вопроса: в частности, себестоимость таких добавок.

Исследование выполнено при финансовой поддержке в рамках государственного задания по науке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № 123031300049-8). Исследования химического состава образцов проводились на оборудовании Уральского центра коллективного пользования «Современные нанотехнологии».

Библиографический список:

1. **Xue, L.A.** Low-temperature sintering of alumina with liquid-forming additives / L.A. Xue, I.-W. Chen // Journal of the American Ceramic Society. – 1991. – V. 74. – I. 8. – P. 2011-2013. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1991.tb07825.x
2. **Dhuban, S.B.** Sintering behaviour and properties of manganese-doped alumina / S.B. Dhuban, S. Ramesh, C.Y. Tan et al. // Ceramics International. 2019. – V. 45. – I. 6. – P. 7049-7054. DOI: 10.1016/j.ceramint.2018.12.207.
3. **Гольдберг, М.А.** Создание новых керамических материалов на основе диоксида циркония и оксида алюминия для медицинских применений / М.А. Гольдберг, В.В. Смирнов, С.М. Баринов // В книге: Институт металлургии материаловедения им. А.А. Байкова РАН – 80 лет. Сборник научных трудов. – М.:

Интерконтакт Наука, 2018. – С. 286-292. DOI: 10.30791/978-5-902063-58-2-286-292.

4. **Номоев, А.В.** Сверхмикротвердость керамики на основе нанодispersных порошков оксида алюминия с добавками нанопорошков оксидов магния и кремния / А.В. Номоев / Письма в журнал технической физики. – 2010. – Т. 36. – Вып. 21. – С. 46-53.

5. **Матренин, С.В.** Активирование спекания оксидной керамики добавками нанодispersных порошков / С.В. Матренин, А.П. Ильин, Л.О. Толбанова, Е.В. Золотарева / Известия Томского политехнического университета. – 2010. – Т. 317. – № 3. – С. 24-28.

6. **Оболкина, Т.О.** Интенсификация спекания и упрочнение керамических материалов $ZrO_2-Al_2O_3$ введением оксида Fe / Т.О. Оболкина, М.А. Гольдберг, В.В. Смирнов и др. // Неорганические материалы. – 2020. – Т. 56. – № 2. – С. 192-199. DOI: 10.31857/S0002337X20020153.

7. **Бучилин, Н.В.** Особенности спекания высокопористых керамических материалов на основе оксида алюминия / Н.В. Бучилин, Г.Ю. Люлюкина / Авиационные материалы и технологии. – 2016. – № 4(45). – С. 40-46. DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-4-40-46.

8. **Kotov, Yu.A.** Electric explosion of wires as a method for preparation of nanopowders / Yu.A. Kotov / Journal of Nanoparticle Research. – 2003. – V. 5. – I. 5-6. – P. 539-550. DOI: 10.1023/B:NANO.0000006069.45073.0b.

9. **Ostroushko, A.A.** Charge generation during the synthesis of doped lanthanum manganites via combustion of organo-inorganic precursors. / A.A. Ostroushko, O.V. Russkikh, T.Y. Maksimchuk / Ceramics International. – 2021. – V. 47. – I. 15. – P. 21905-21914. DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.04.208.

10. **Остроушко, А.А.** Факторы, определяющие термохимическое генерирование зарядов в реакциях горения нитрат-органических прекурсоров материалов на основе манганита лантана и диоксида церия / А.А. Остроушко, Т.Ю. Максимчук, А.Е. Пермьякова, О.В. Русских // Журнал неорганической химии. – 2022. – Т. 67. – Вып. 6. – С. 727-738. DOI: 10.31857/S0044457X22060186.

11. **Остроушко, А.А.** Синтез нанопорошков манганита лантана в реакциях горения под действием электромагнитного поля / А.А. Остроушко, Т.Ю. Жуланова (Максимчук), Е.В. Кудюков, И.Д. Гагарин, О.В. Русских / Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2022. – Вып. 14. – С. 215-222. DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.820.

12. **Садовников, С.И.** Влияние размера частиц и удельной поверхности на определение плотности нанокристаллических порошков сульфида серебра Ag_2S / С.И. Садовников, А.И. Гусев / Физика твердого тела. – 2018. – Т. 60. – Вып. 5. – С. 875-878. DOI: 10.21883/FTT.2018.05.45780.313.

References:

1. Xue L.A., Chen I.-W. Low-temperature sintering of alumina with liquid-forming additives, *Journal of the American Ceramic Society*, 1991, vol. 74, issue 8, pp. 2011-2013. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1991.tb07825.x.

2. Dhuban S.B., Ramesh S., Tan C.Y. et al. Sintering behaviour and properties of manganese-doped alumina, *Ceramics International*, 2019, vol. 45, issue 6, pp. 7049-7054. DOI: 10.1016/j.ceramint.2018.12.207.

3. Goldberg M.A., Smirnov V.V., Barinov S.M. Sozdanie novykh keramicheskikh materialov na osnove dioksida tsirkoniya i oksida alyuminiya dlya meditsinskikh primenenij [Development of new ceramic materials based on zirconium dioxide and aluminum oxide for medical applications], *Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science – 80 years old. Proceedings*. Moscow Intercontact Nauka Publ., 2018, pp. 286-292. DOI: 10.30791/978-5-902063-58-2-286-292. (In Russian).

4. Nomoev A.V. Supermicrohardness in ceramics based on nanodisperse alumina powders with additives of magnesia and silica nanopowders, *Applied Physics Letters*, 2010, vol. 36, issue 11, pp. 994-997. DOI: 10.1134/S1063785010110076.

5. Matrenin S.V., Il'in A.P., Tolbanova L.O., Zolotariova E.V. Aktivirovanie spekaniya oksidnoj keramiki dobavkami nanodispersnykh poroshkov [Activation of oxide ceramic sintering by additives of nanodispersed powders], *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta [Bulletin of the Tomsk Polytechnic University]*, 2010, vol. 317, no. 3, pp. 24-28. (In Russian).

6. Obolkina T.O., Goldberg M.A., Smirnov V.V. et al. Increasing the sintering rate and strength of $ZrO_2-Al_2O_3$ ceramic materials by iron oxide additions, *Inorganic Materials*, 2020, vol. 56, issue 2, pp. 182-189. DOI: 10.1134/S0020168520020156.

7. Buchilin N.V., Lyulyukina G.Yu. Osobennosti spekaniya vysokoporistykh keramicheskikh materialov na osnove oksida alyuminiya [Characteristics of sintering of highly porous alumina-based ceramic materials] / *Aviacionnye materialy i tekhnologii [Aviation Materials and Technologies]*, 2016, no. 4(45), pp. 40-46. DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-4-40-46. (In Russian).

8. Kotov Yu.A. Electric explosion of wires as a method for preparation of nanopowders, *Journal of Nanoparticle Research*, 2003, vol. 5, issue 5-6, pp. 539-550. DOI: 10.1023/B:NANO.0000006069.45073.0b.

9. Ostroushko A.A., Russkikh O.V., Maksimchuk T.Y. Charge generation during the synthesis of doped

lanthanum manganites via combustion of organo-inorganic precursors, *Ceramics International*, 2021, vol. 47, issue 15, pp. 21905-21914. DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.04.208.

10. Ostroushko A.A., Maksimchuk T.Y., Permyakova A.E., Russkikh O.V. Determinative factors for the thermochemical generation of electric charges upon combustion of nitrate-organic precursors for materials based on lanthanum manganite and cerium dioxide, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2022, vol. 67, issue 6, pp. 799-809. DOI: 10.1134/S0036023622060171.

11. Ostroushko A.A., Zhulanova (Maksimchuk) T.Yu., Kudyukov E.V., Gagarin I.D., Russkikh O.V. Sintez nanoporoshkov manganita lantana v reaktsiyakh goreniya pod dejstviem elektromagnitnogo polya [Lanthanum manganite nanopowders synthesis via combustion reactions under the influence of electromagnetic field], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2022, issue 14, pp. 820-828. DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.820. (In Russian).

12. Sadovnikov S.I., Gusev A.I. Effect of particle size and specific surface area on the determination of the density of nanocrystalline silver sulfide Ag₂S powders, *Physics of the Solid State*, 2018, vol. 60, issue 5, pp. 877-881. DOI: 10.1134/S106378341805027X.

Original paper

INFLUENCE OF NANOSCALE ADDITIVES ON THE SINTERING TEMPERATURE OF ALUMINUM OXIDE

A.A. Ostroushko¹, A.I. Vylkov^{1,2}, T.Yu. Zhulanova^{1,2}, O.V. Russkikh¹, M.O. Tonkushina¹,
I.V. Beketov^{1,3}

¹*Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia*

²*Institute of High-Temperature Electrochemistry, Ural Branch of RAS, Ekaterinburg, Russia*

³*Institute of Electrophysics, Ural Branch of RAS, Ekaterinburg, Russia*

DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.799

Abstract: As an initial sample of aluminum oxide, we used material of industrial production for the manufacture of ceramic products. Aluminum oxide powders were prepared as additives introduced into the basic material in an amount of 3% by mass obtained by electric wire explosion as well as in combustion reactions of nitrate-polymer precursor based on polyvinyl alcohol. The obtained additives were characterized in terms of the structure and particle morphology. The samples of the first type included a mixture of different modifications of aluminum oxide, the second type included hydrated aluminum oxide. The first two samples consisted mainly of unaggregated spherical nanoparticles with specific surface area of 20 and 69 m²/g, and the powder obtained in combustion reactions contained flat flake particles, it had a specific surface area of 8 m²/g. The introduction of nano-sized additives led to a shift of the dilatometric sintering curve of compacted samples to lower temperatures, up to 140 degrees maximum. The sample with the largest specific surface was more active in lowering the sintering temperature. The result obtained for the pyrolytically synthesized additive was comparable with the above-mentioned shift in the sintering curve.

Keywords: *aluminum oxide, sintering, nanoscale additives, electric wire explosion method, nitrate-polymer precursor combustion method.*

Остроушко Александр Александрович – д.х.н., профессор, главный научный сотрудник, заведующий Отделом химического материаловедения ФГАОУ ВО «Уральского федерального университета им. первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Вылков Алексей Ильич – к.х.н., ведущий специалист по аналитической работе отдела обеспечения науки ФГАОУ ВО «Уральского федерального университета им. первого Президента России Б.Н. Ельцина»; старший научный сотрудник ФГБУН «Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук»

Жуланова Татьяна Юрьевна – лаборант-исследователь Отдела химического материаловедения ФГАОУ ВО «Уральского федерального университета им. первого Президента России Б.Н. Ельцина», аспирант 2 года обучения ФГБУН «Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук»

Русских Ольга Владимировна – к.х.н., старший научный сотрудник Отдела химического материаловедения ФГАОУ ВО «Уральского федерального университета им. первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Тонкушина Маргарита Олеговна – к.х.н., научный сотрудник Отдела химического материаловедения Института естественных наук и математики ФГАОУ ВО «Уральского федерального университета им. первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Бекетов Игорь Валентинович – к.т.н., доцент кафедры электрофизики ФГАОУ ВО «Уральского федерального университета им. первого Президента России Б.Н. Ельцина», ведущий научный сотрудник лаборатории импульсных процессов ФГБУН «Институт электрофизики Уральского отделения Российской академии наук»

Alexander A. Ostroushko – Dr. Sc., Professor, Chief Researcher, Head of Department of Chemical Materials Science, Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin

Alexey I. Vylkov – Ph. D., Leading Analytical Specialist of Science Support Department, Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin; Senior researcher, Institute of High Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences

Tatiana Yu. Zhulanova – Research Laboratory-Assistant of Department of Chemical Materials Science of Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin, 2nd year postgraduate student, Institute of High Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences

Olga V. Russkikh – Ph. D., Senior Researcher of Department of Chemical Materials Science, Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin

Margarita O. Tonkushina – Ph. D., Researcher, Department of Chemical Materials Science in Institute of Natural Sciences and Mathematics, Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin

Igor V. Beketov – Ph. D., Associate Professor, Department of Electrophysics, Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin, Leading Scientist of Impulse Processes Laboratory, Institute of Electrophysics of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences

Поступила в редакцию/received: 25.05.2023; после рецензирования/reviised: 17.06.2023; принята/accepted: 20.06.2023.