

УДК 666.762.11.091

ПОЛУЧЕНИЕ КОРУНДОВОГО ПОРОШКА СВС-МЕТОДОМ

Проведены исследования фазового состава, развития размеров кристаллов в порошках, микроструктуры, обобщены данные об удельной поверхности и распределении размеров частиц корундовых порошков, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) из растворов, в зависимости от мольного соотношения окислитель:топливо. Выявлено небольшое уменьшение интенсивности кристаллизации фазы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с увеличением количества топлив до соотношения 1:1:2 и уменьшение размеров кристаллов этой фазы в порошках. Микроструктура характеризуется более крупными частицами и более мелкими порами. Показано уменьшение удельной поверхности порошков и формирование частиц порошка размерами 20–400 мкм при соотношении 1:1:1,5. Добавка тиомочевины при соотношении 1:1:2 не способствовала горению. При соотношении 1:1:1,5 наблюдается больший практический выход корундового порошка, чем при соотношении 1:1:2.

Ключевые слова: СВС, корундовый порошок, фазовый состав, топливо.

В настоящее время для синтеза (спекания) керамических порошков применяются как традиционные приемы с использованием тепловых форм энергии — обжига в печах [1], индукционно-спекания [2], так и более современные, например гидротермальный [3], плазмохимический синтеза [4], в том числе методы с применением «нетепловых» форм энергии, т. е. теплоты (энергии), которая выделяется при «взаимодействии» или проходе через синтезируемый (спекаемый) керамический порошок какого-либо излучения. К таким методам относятся микроволновое [5], лазерное [6], искровое плазменное спекания [7], спекание под действием электрического поля [8], горячее изотактическое [8] спекание, спекание с использованием солнечной энергии [9], взрывное спекание [10]. Однако эти методы довольно энергозатратны и энергоемки [6–10], а также требуют дорогих комплектующих [6–10], влияющих на себестоимость готового продукта, что сильно ограничивает использование таких методов на практике. Поэтому на практике чаще всего прибегают к использованию более дешевых и одновременно доступных тепло(энерго)носителей, таких как нефть и газ и их производные, угли, горючие сланцы, торф и др. [11]. Однако в последнее время все возрастающая тенденция к обострению борьбы за эти природные ресурсы, все технологически усложняющаяся в силу отдаленности расположения природного сырья добыча, а также дорожающие разведка месторождений и добыча сырья, возрастающий экспорт и импорт этих продуктов заставляют многих ученых и исследователей использовать и разрабатывать такие альтернатив-

ные методы, в основе которых использование природного горючего сырья было бы сведено к минимуму или устранено вообще [11]. К таким видам синтеза относится самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), или синтетическое горение, т. е. горение, которое основывается на применении химических топлив [11]. Среди разновидностей СВС различают множество простых видов горения, применяемых в масштабах производства [12], и более сложных, используемых при научных исследованиях и разработках новых видов горения [13].

К примитивным видам СВС-горения, которые широко себя зарекомендовали на практике, в частности в промышленности производства металлов и сплавов, относятся алюминотермия и карботермия [12].

В данной работе используется синтез горения из растворов, как более современный с научной точки зрения метод. В основе его лежит процесс комплексообразования, т. е. получения горючих комплексов (ГК), который заключается в реакции между водорастворимыми солями металла и соответствующим водорастворимым топливом или окислителем, служащим комплексообразователем [13]. Далекое не каждое исходное вещество может являться комплексообразователем. Например, нитрат аммония, перекись водорода и другие вещества служат лишь вспомогательными компонентами для ускорения тем или иным образом реакции. Процесс комплексообразования может быть односторонним, т. е. присоединение катиона металла происходит только с одной стороны молекулы комплексообразователя, или дву-

сторонним — с одной и (или) с двух сторон молекулы комплексообразователя. Это значит, что такой комплексообразователь может проявлять топливные, окислительные и (или) топливно-окислительные свойства. В последнем случае это зависит от pH раствора, что очень важно, поскольку таким образом регулируется экзотермичность реакции горения, а значит, и скорость реакции, которая по-разному будет влиять на свойства получаемого порошка. Порошки, получаемые методом СВС, называются самосинтезируемыми. Немногие виды комплексообразователей обладают столь уникальными свойствами. Примером вещества с такими свойствами служит глицин, схематичное участие которого в реакциях комплексообразования отображено на рис. 1.

Использование СВС-процесса в качестве метода синтеза порошков определяется рядом его преимуществ [14, 15]: незначительными внешними энергетическими затратами, простым оборудованием, быстротой процесса, полным превращением исходных веществ в продукты реакции в ходе горения, получением продуктов синтеза горения высокого качества, получением микро- и нанопорошков. Одновременно этому методу присущи некоторые недостатки [14, 15]: ограниченный объем производства порошков за один цикл из-за риска развития неконтролируемой реакции или эффекта взрыва, загрязненность продуктов реакции не полностью прореагировавшими исходными веществами или побочными продуктами синтеза, процессы агломерации получаемых порошков после синтеза горения.

Цель работы — определение закономерностей развития кристаллической корундовой фазы, размеров кристаллов этой фазы, микроструктуры, формирования удельной поверхности порошков и распределения размеров частиц (при мольном соотношении 1:1:1,5) в зависимости от мольных соотношений окислитель:топливо.

Для проведения синтеза горения применяли исходные компоненты, приведенные в табл. 1, характеристика которых указана в табл. 2.

Способ приготовления ГК, проведение синтеза горения и стадий «обработки» порошков после синтеза горения на примере тиомочевин (аналогично для других топлив), а также визуальный вид получаемого продукта синтеза горения показаны на рис. 2. Указанные на схеме длительность перемешивания растворов и температуру нагрева для каждого конкретного состава определяли экспериментально.

Температуру в ходе синтеза горения определяли оптическим пирометром «Суслопс» (модель 300AF) с регулируемой в нем термопарой, регист-

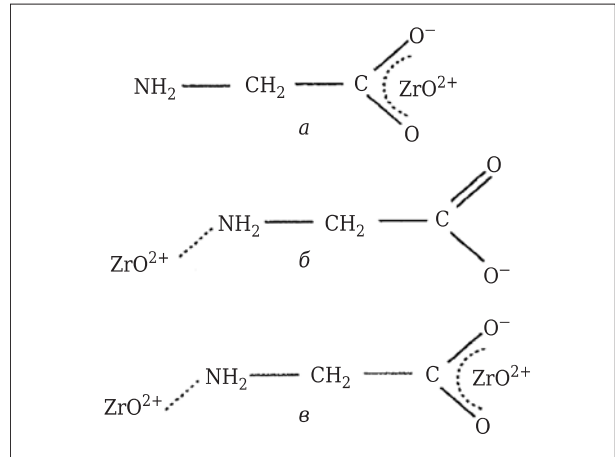


Рис. 1. Механизмы комплексообразования на основе топлива — глицина в щелочной (а), кислой (б) и нейтральной (в) средах [13]

Таблица 1. Исходные компоненты для синтеза горения

Со-став	Компоненты состава	
	окислитель	топливо
<i>Мольное соотношение окислителя и топлива 1,5:1</i>		
а	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	Тиомочевина CS(NH ₂) ₂
б	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	Этиленгликоль C ₂ H ₄ (OH) ₂
в	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	Глицерин C ₃ H ₅ (OH) ₃
г	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	Щавелевая кислота C ₂ H ₂ O ₄
<i>Мольное соотношение окислителей и топлива 1:1:1,5</i>		
а ₁	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O + KNO ₃	Тиомочевина CS(NH ₂) ₂
б ₁	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O + KNO ₃	Этиленгликоль C ₂ H ₄ (OH) ₂
в ₁	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O + KNO ₃	Глицерин C ₃ H ₅ (OH) ₃
г ₁	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O + KNO ₃	Щавелевая кислота C ₂ H ₂ O ₄
<i>Мольное соотношение окислителей и топлива 1:1:2</i>		
а ₂	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O + KNO ₃	Тиомочевина CS(NH ₂) ₂
б ₂	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O + KNO ₃	Этиленгликоль C ₂ H ₄ (OH) ₂
в ₂	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O + KNO ₃	Глицерин C ₃ H ₅ (OH) ₃
г ₂	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O + KNO ₃	Щавелевая кислота C ₂ H ₂ O ₄

Таблица 2. Характеристика исходных компонентов для синтеза горения

Исходный компонент	Производитель	Степень чистоты, %
Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	ACROS Organics, Belgium	98,5
KNO ₃	Merck, Germany	97,0
CS(NH ₂) ₂	ACROS Organics, Belgium	97,5
C ₂ H ₄ (OH) ₂	ACROS Organics, Belgium	99,0
C ₃ H ₅ (OH) ₃	Sigma Aldrich	99,0
C ₂ H ₂ O ₄	Merck, Germany	98,5

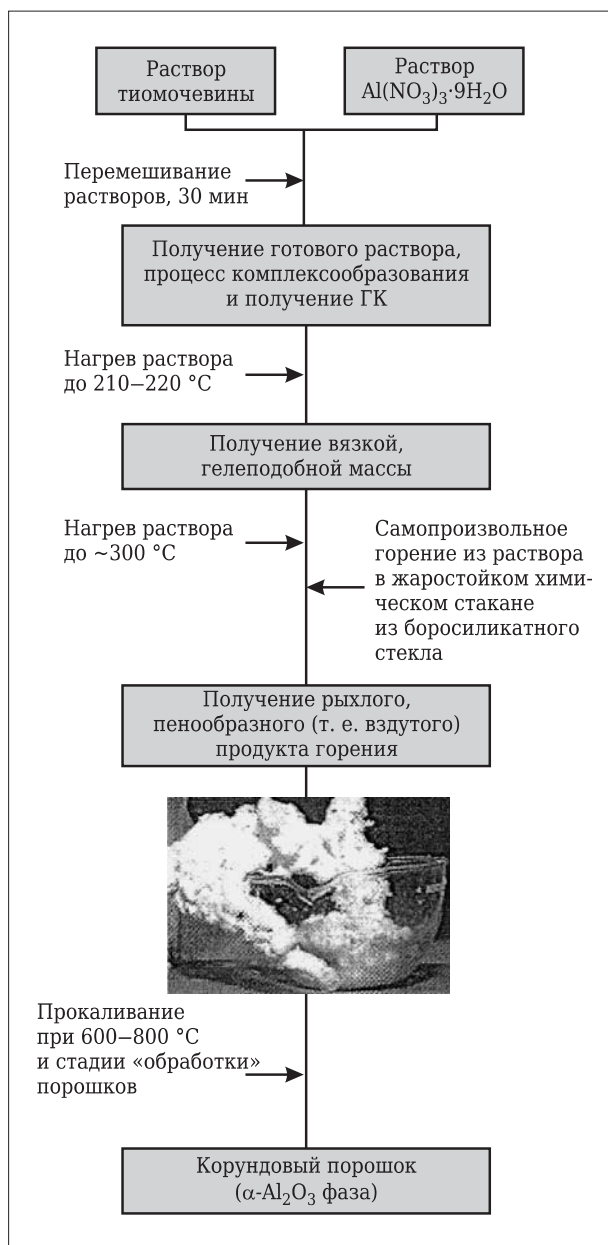


Рис. 2. Схема приготовления растворов, проведение синтеза горения и стадий «обработки» порошка

рирующей температуру выделяющихся газов горения.

Состав фаз в порошках определялся рентгенодифракционным методом (модель PANalytical X'Pert PRO, с Cu K_{α} -излучением со сканирующим интервалом $2\theta = 10-70^{\circ}$ и скоростью 4° в минуту). Размеры кристаллов в порошках определяли по рентгенодифракционным максимумам, используя формулу Шеррера:

$$D = k\lambda/B \cos \theta,$$

где D — размер кристаллов, нм (мкм); k — постоянная Шеррера, $k = 0,87 \pm 1,0$; λ — длина волны рентгеновского луча, нм, $\lambda = 0,15418$ нм. Величи-

ну B , рад, рассчитывали по разнице углов отражения рентгеновского луча, $B = \theta_2 - \theta_1$, которые соответствуют полуинтенсивности пика; θ соответствует максимальной интенсивности пика.

Морфологию частиц, микроструктуру синтезированных порошков изучали с использованием сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) модели Tescan Mira/LMU с системой EDS. Удельную поверхность порошков определяли с помощью Autosorb Quantachrome Instrument (модель Nova 1200 E-series) в атмосфере азота, распределение частиц по размерам — с применением лазерного гранулометра модели Analysette 22 Nano Tec.

Обобщенные реакции горения с участием окислителей и топлива представлены в табл. 3. Температуры, развивающиеся в ходе синтеза горения при использовании различных видов топлива в мольных соотношениях окислитель:топливо 1,5:1, 1:1:1,5 и 1:1:2 и определяющие развитие кристаллических фаз на рентгенограммах, указаны в табл. 4. Результаты рентгенофазового анализа полученных порошков при мольном соотношении 2:1 представлены на рис. 3.

Рентгенограммы порошков с избытком окислителя (рис. 3, составы б–г) полностью аморфные, горение происходит, хотя и слабо. Это связано с тем, что количество теплоты, которая выделяется при сгорании небольшого количества топлива, невелико, и оно сгорает сравнительно быстро за наикратчайшее время. Вместе с тем аморфность порошка в случае с тиомочевинной (см. рис. 3, состав а) выражена в меньшей степени, на что указывает расширение кривой дифрактограммы и появление отдельных острых (указано стрелками) дифракционных максимумов. Иными словами, наблюдается начало процесса кристаллизации, которое обусловлено повышенным количеством выделяемой теплоты уже при сгорании незначительного количества этого топлива.

Следует отметить, что в проведенных экспериментах чрезмерное превышение окислителя в мольном соотношении 3:1 или топлива 1:1:4 не способствует развитию горения и получению порошка. В первом случае это связано с большой частью неволеванного кислорода, так как кислород расходуется только на инициацию горения. Во втором случае возникает недостаток кислорода, что также не способствует развитию горения топлив. Совершенно другой результат показывает рентгенофазовый анализ порошков с избытком (1:1:1,5) топлива (рис. 4).

Кристаллизация корундовой фазы прямо пропорциональна температуре горения топлива в ряду от щавелевой кислоты до тиомочевины. В последнем случае кристаллизация $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ выраже-

на особо четко без существенного присутствия других фаз оксида алюминия. Увеличение концентрации тиомочевины нецелесообразно, поскольку это может вызвать переход от СВС-горения к тлеющему горению. Чрезмерное количество тиомочевины может привести к ослаблению процесса горения, так как это бескислородное топливо. Интенсивное развитие корундовой фазы наблюдается также при использовании этиленгликоля и глицерина, способствующих развитию сильного экзотермического эффекта горения, эффект менее выражен при применении щавелевой кислоты (см. табл. 4).

Совершенно иной вид рентгенограмм (рис. 5) при большом избытке топлива при мольном соотношении 1:1:2.

Кристаллизационная способность фазы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в порошках, полученных с применением кислородсодержащих топлив, относительно одинакова. Немного большая, чем при применении щавелевой кислоты, интенсивность корундовой фазы при использовании этиленгликоля и глицерина, несмотря на некоторое повышение температуры горения и избыток кислорода (см. табл. 3), что связано с низкой экзотермичностью горения добавка тиомочевины. При сопоставлении дифракционных максимумов фазы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (см. рис. 4 и 5) наблюдается небольшое снижение интенсив-

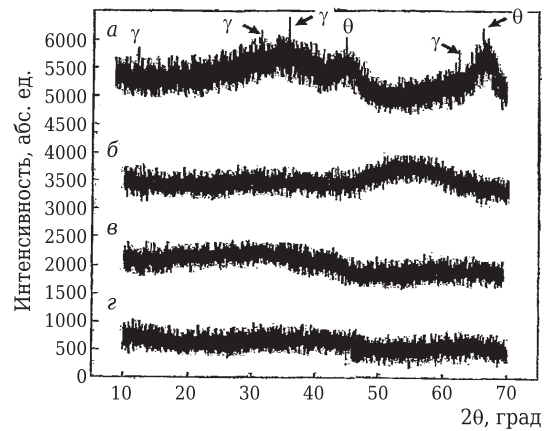


Рис. 3. Результаты рентгенофазового анализа порошков в зависимости от применяемого вида топлива при мольном соотношении 1,5:1:0 – $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$; γ – $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; а–г — топливо (см. табл. 1)

ностей корундовой фазы, что объясняется следующими факторами. Необходимо отметить два существенных момента: некоторое снижение температуры горения (см. табл. 4) и падение интенсивности горения, т. е. горение происходит более плавно в присутствии этиленгликоля, глицерина. Это связано с тем, что при полном расходе окислителя кислородсодержащие топлива расходуют на горение кислород, содержащийся внутри их структуры, т. е. происходит процесс горения топлива «in situ». Бескислородное топливо (тиомоче-

Таблица 3. **Обобщенные реакции горения с участием окислителей и топлива**

Мольное соотношение окислителей и топлива		
1,5:1	1:1:1,5	1:1:2
<i>Реакции распада</i>		
$2\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{N}_2 + 7,5\text{O}_2 + 18\text{H}_2\text{O}$	$2\text{KNO}_3 \rightarrow 2\text{KNO}_2 + \text{O}_2$ $2\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{N}_2 + 7,5\text{O}_2 + 18\text{H}_2\text{O}$	
<i>Реакции горения</i>		
$3\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + 2\text{CS}(\text{NH}_2)_2 \rightarrow 1,5\text{Al}_2\text{O}_3 + 6,5\text{N}_2 + 2\text{CO}_2 + 2\text{SO}_2 + 31\text{H}_2\text{O} (+ 5,25\text{O}_2)$	$2\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + 2\text{KNO}_3 + 3\text{CS}(\text{NH}_2)_2 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{KNO}_2 + 3\text{CO}_2 + 3\text{SO}_2 + 6\text{N}_2 + 24\text{H}_2\text{O} (-0,5\text{O}_2)$	$2\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + 2\text{KNO}_3 + 3\text{CS}(\text{NH}_2)_2 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{KNO}_2 + 4\text{CO}_2 + 4\text{SO}_2 + 7\text{N}_2 + 26\text{H}_2\text{O} (-3,5\text{O}_2)$
$3\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + 2\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2 \rightarrow 1,5\text{Al}_2\text{O}_3 + 4,5\text{N}_2 + 4\text{CO}_2 + 33\text{H}_2\text{O} (+6,25\text{O}_2)$	$3\text{CS}(\text{NH}_2)_2 + 9\text{O}_2 \rightarrow 3\text{CO}_2 + 3\text{SO}_2 + 3\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	$4\text{CS}(\text{NH}_2)_2 + 12\text{O}_2 \rightarrow 4\text{CO}_2 + 4\text{SO}_2 + 4\text{N}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$
$3\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + 2\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3 \rightarrow 1,5\text{Al}_2\text{O}_3 + 4,5\text{N}_2 + 6\text{CO}_2 + 35\text{H}_2\text{O} (+4,25\text{O}_2)$	$2\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + 2\text{KNO}_3 + 3\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{KNO}_2 + 6\text{CO}_2 + 3\text{N}_2 + 27\text{H}_2\text{O} (+\text{O}_2)$	$2\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + 2\text{KNO}_3 + 4\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{KNO}_2 + 8\text{CO}_2 + 3\text{N}_2 + 30\text{H}_2\text{O} (-1,5\text{O}_2)$
$3\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + 2\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \rightarrow 1,5\text{Al}_2\text{O}_3 + 4,5\text{N}_2 + 4\text{CO}_2 + 29\text{H}_2\text{O} (+10,25\text{O}_2)$	$3\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2 + 7,5\text{O}_2 \rightarrow 6\text{CO}_2 + 9\text{H}_2\text{O}$	$4\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2 + 10\text{O}_2 \rightarrow 8\text{CO}_2 + 12\text{H}_2\text{O}$
	$2\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + 2\text{KNO}_3 + 3\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{KNO}_2 + 9\text{CO}_2 + 3\text{N}_2 + 30\text{H}_2\text{O} (-2\text{O}_2)$	$2\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + 2\text{KNO}_3 + 4\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{KNO}_2 + 12\text{CO}_2 + 3\text{N}_2 + 34\text{H}_2\text{O} (-5,5\text{O}_2)$
	$3\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3 + 10,5\text{O}_2 \rightarrow 9\text{CO}_2 + 12\text{H}_2\text{O}$	$4\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3 + 14\text{O}_2 \rightarrow 12\text{CO}_2 + 16\text{H}_2\text{O}$
	$2\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + 2\text{KNO}_3 + 3\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{KNO}_2 + 6\text{CO}_2 + 3\text{N}_2 + 21\text{H}_2\text{O} (+7\text{O}_2)$	$2\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + 2\text{KNO}_3 + 4\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{KNO}_2 + 8\text{CO}_2 + 3\text{N}_2 + 22\text{H}_2\text{O} (+6,5\text{O}_2)$
	$3\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 + 1,5\text{O}_2 \rightarrow 6\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	$4\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow 8\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$

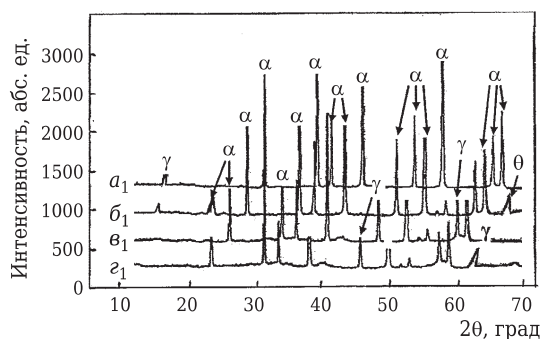


Рис. 4. Результаты рентгенофазового анализа порошков в зависимости от применяемого вида топлива при мольном соотношении 1:1:1,5: θ – $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$; γ – $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; α – $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$; a_1 – z_1 – топливо (см. табл. 1)

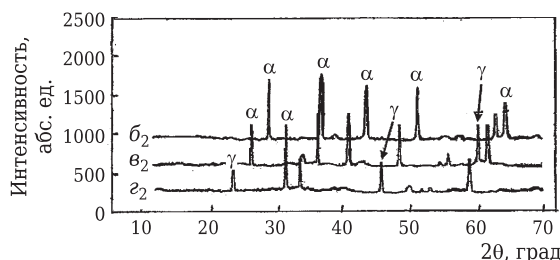


Рис. 5. Результаты рентгенофазового анализа порошков в зависимости от применяемого вида топлива при мольном соотношении 1:1:2: θ – $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$; γ – $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; α – $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$; b_2 – z_2 – топливо (см. табл. 1)

вина) горит до тех пор, пока окислитель выделяет кислород, после чего горение прекращается.

Исходя из данных рентгенофазовых анализов порошков (см. рис. 4, 5), были определены размеры кристаллов корундовой фазы (табл. 5). Проматривается обратная закономерность с ростом

Таблица 4. Температура горения в ходе СВС

Мольное соотношение окислитель: топливо	Температура горения, °C (± 10 °C), при использовании топлива			
	щавелевая кислота	глицерин	этиленгликоль	тиомочевина
1,5:1	450	510	720	975
1:1:1,5	~1050	1180	1260	1350
1:1:2	~1100	1030	1180	—

Таблица 5. Размер кристаллов фазы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в порошках

Мольное соотношение окислитель: топливо	Размер кристаллов, мкм, при использовании топлива			
	тиомочевина	этиленгликоль	глицерин	щавелевая кислота
1:1:1,5	10,5–18,9	14,6–21,7	20,1–26,5	27,7–35,5
1:1:2	—	11,3–12,7	16,5–18,1	25,7–28,8

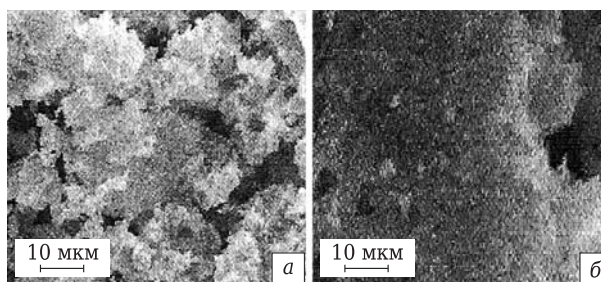


Рис. 6. Микроструктура порошков (СЭМ) составов *a* и *z* при мольном соотношении окислитель:топливо 1,5:1

температуры горения и, следовательно, с видом используемого топлива при мольном соотношении 1:1:1,5. Это связано с «раздроблением» (крошением) образующихся частиц газами горения, что влияет на развитие кристаллов и замедляет их рост. Максимальный размер кристаллов (примерно до 35,5 мкм) наблюдается при использовании щавелевой кислоты. С увеличением концентрации топлива до соотношения 1:1:2 образуются кристаллы меньшего размера, что проявляется понижением температуры горения, горение происходит более плавно. Формирование микроструктуры порошков адекватно мольным соотношениям окислитель:топливо при различных видах топлива, что детально отображено на рис. 6 и 7.

Микроструктура порошков в обоих случаях довольно аморфная и плотная. Аморфность микроструктуры тем больше, чем ниже температура в ходе горения (см. рис. 6, состав *z*), хотя микроструктура порошка (см. рис. 6, состав *a*) выглядит полуаморфной. В ней доминируют частично спекшиеся агломераты, состоящие из мелких частиц (≥ 1 мкм) Al_2O_3 с большей пористостью, чем в порошке с добавкой щавелевой кислоты. Интенсивность образования частиц зависит от количества выделяющихся газов горения (см. табл. 3).

На этом фоне интересной выглядит микроструктура порошков после горения с избытком топлив (1:1:1,5) с точки зрения диапазона размеров частиц, что, в частности, отображено на рис. 7, составы *a*₁ и *b*₁. Микроструктура всех порошков в большей или меньшей степени выглядит достаточно рыхлой, т. е. представлена развитой пористостью с размерами пор в диапазоне 5–20 мкм, имеются также сообщающиеся поры. В структуре порошка с добавкой тиомочевины наблюдается пластинчатая морфология, в большом количестве присутствуют мелкие поры размерами 2,5–10 мкм, что обусловлено большой скоростью газовыделения и количеством газов. Микроструктура порошка с добавкой этиленгликоля (см. рис. 7, состав *b*₁) весьма пористая, поры размерами 3,5–7,5 мкм. Такая развитая по пористости микроструктура благоприятна с точки зрения процесса горения. Дело в том, что выделяющиеся в ходе горения го-

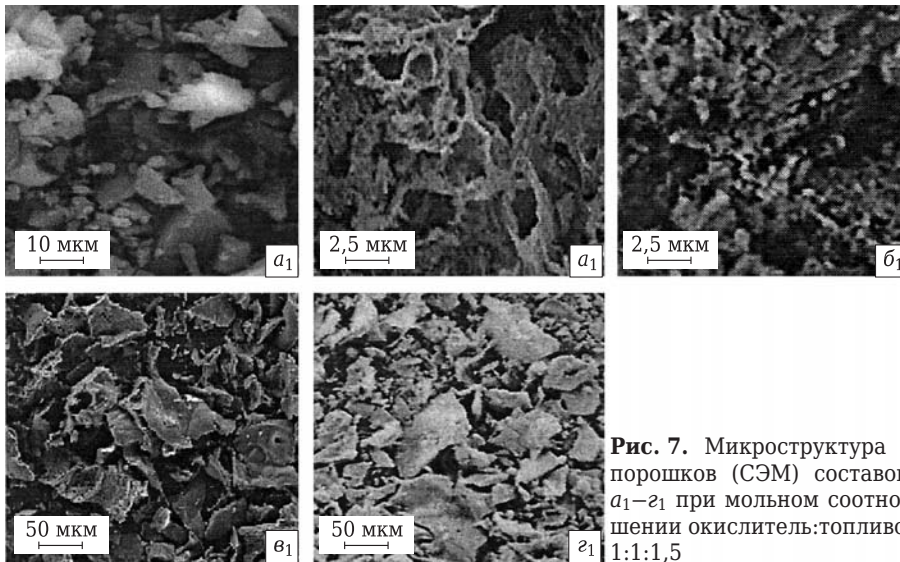


Рис. 7. Микроструктура порошков (СЭМ) составов a_1 – z_1 при мольном соотношении окислитель:топливо 1:1:1,5

Развитие микроструктур с увеличением количества топлива до соотношения 1:1:2 аналогично развитию вышеуказанных микроструктур, только формируются немного более крупные частицы и более мелкие поры при использовании этиленгликоля и глицерина, а также меньшая чешуйчатость и пластинчатость при применении в качестве топлива щавелевой кислоты по сравнению с сопоставимой микроструктурой на рис. 7, состав z_1 .

рячие газы формируют пористость, диффундируют сквозь возникающие поры и скапливаются в порах, тем самым «прогревая» образующийся порошок изнутри через каналы сообщающихся пор, т. е. перенос теплоты происходит через поры газами горения вследствие их излучающей способности и количества, они действуют как своеобразные теплопроводники. Процесс продолжается и после прохождения фронта (зоны) горения через образующийся порошок. Этот процесс догорания способствует развитию скорости горения.

Немаловажную роль в образовании наблюдающейся пористости играют одномолекулярные газы горения и их количество, т. е. выделяющиеся азот и остаточный кислород в результате распада окислителей (см. табл. 3). Это газы разрыхляющего действия, или газы-разрыхлители. Их значимость сводится к обеспечению образования начальной микропористости в ходе горения, позволяющей развиваться фронту (зоне) горения, и формирования более крупных пор (роста пор). Наблюдаются также мелкораздробленные частицы (см. рис. 7, состав a_1), что вызвано их крошением газами горения и положительно влияет на удельную поверхность получаемого порошка и степень агрегации частиц в порошках (см. рис. 7, составы a_1 – b_1), что в последнем случае для СВС-процессов актуально. Микроструктуры порошков (см. рис. 7, составы v_1 – z_1), содержащих частицы мельче 50 мкм, выглядят по-разному в зависимости от применяемого топлива. Более интенсивное горение при использовании глицерина формирует порошок с более развитой пористостью по сравнению с этим показателем порошка, полученного при помощи щавелевой кислоты, хотя в обоих случаях наблюдается образование частиц размера 10–50 мкм пластинчатой или чешуйчатой формы.

Влияние условий горения (температура, мощность горения при соотношении окислитель:топливо 1:1:1,5 и 1:1:2) непосредственно связано с образующимися в ходе СВС размерами частиц, что определяет удельную поверхность корундовых порошков в зависимости от применяемых топлив (табл. 6).

Как следует из полученных данных, наибольшей удельной поверхностью характеризуются порошки, полученные с применением тиомочевина, этиленгликоля и глицерина, что связано с сильным экзотермическим эффектом горения, способствующим мощному газовыделению, и крошением образующихся частиц с введением дополнительного окислителя или их агломератов в более мелкие. Уменьшение интенсивности газовыделения и количества газов имеет прямо противоположный эффект. Повышенное количество кислородсодержащих топлив до соотношения 1:1:2 вызывает снижение удельной поверхности порошков, что связано с меньшей интенсивностью крошения газами в ходе горения вследствие снижения температуры горения, перехода к более плавному горению и низкой экзотермичности горения.

Для лучшей характеристики порошков определена взаимосвязь между размерами частиц, по-

Таблица 6. Результаты определения удельной поверхности порошков

Мольное соотношение окислитель:топливо	Удельная поверхность, м ² /г, при использовании топлива			
	тиомочевина	этиленгликоль	глицерин	щавелевая кислота
1:1:1,5	41,5–43,7	36,8–34,5	30,4–27,7	23,2–20,9
1:1:2	—	32,2–29,6	26,3–23,4	19,5–17,6

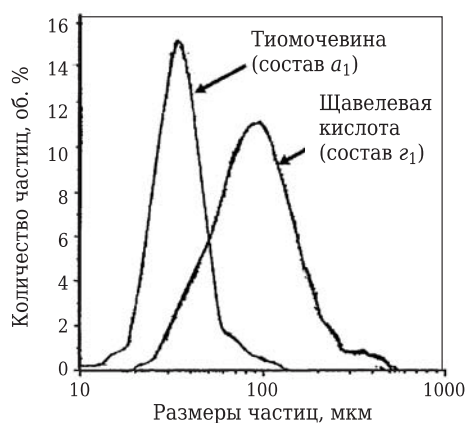


Рис. 8. Кривые полидисперсности размеров частиц в зависимости от применяемого вида топлива при мольном соотношении 1:1:1,5

лученных с применением тиомочевина и щавелевой кислоты, и их количеством (рис. 8).

Кривые полидисперсности размеров частиц показывают, что более высокая температура горения при использовании тиомочевина способствует образованию кривой с узким распределением размеров частиц, что согласуется с величинами удельной поверхности порошка. Одновременно наблюдается наличие (до 0,9 %) частиц в диапазоне 90–100 мкм, что вызвано частичными процессами агломерации под воздействием высоких температур горения. При более мощном горении количество частиц размером 30 мкм достигает 15,2 %. Уменьшение мощности горения в присутствии щавелевой кислоты вызывает обратный эффект — преобладают (11,5 %) частицы размерами ~ 100 мкм. Дело в том, что диапазон кривой распределения размеров частиц при использовании щавелевой кислоты определяется невысокой степенью крошения частиц из-за низкой экзотермичности в ходе горения, а значит, интенсив-

ность газовой выделения недостаточна, чтобы могла происходить агрегация частиц, о чем свидетельствуют результаты СЭМ (см. рис. 7, состав z_1), хотя на кривой полидисперсности наблюдаются крупные частицы размерами более 100 мкм.

Одним из основных критериев, по которому можно судить об эффективности применяемого СВС-метода, является количественный выход продукта горения, в частности при мольном соотношении 1:1:1,5 (табл. 7).

Практический выход Al_2O_3 меньше, чем теоретический по уравнениям реакций (см. табл. 3). Это связано с тепловыми потерями, обусловленными излучающей способностью газов горения и теплоконвекцией с воздухом. При использовании в качестве топлива тиомочевина и этиленгликоля выход Al_2O_3 наибольший, что связано с мощным тепловым эффектом, при использовании глицерина и щавелевой кислоты — наименьший. Это происходит из-за недостатка кислорода (см. табл. 3) и наименьшей температуры горения. Увеличение концентрации топлив до соотношения 1:1:2 приводит к снижению практического выхода корундового порошка.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено изучение развития кристаллической корундовой фазы, размеров кристаллов этой фазы в порошках, развития микроструктуры, удельной поверхности порошков в зависимости от мольных соотношений окислитель:топливо, а также распределения размеров частиц при мольном соотношении 1:1:1,5.

Результаты рентгенофазового анализа порошков показали, что увеличение концентрации кислородсодержащего топлива до соотношения 1:1:2 вызывает некоторое уменьшение интенсивности кристаллизации фазы $\alpha-Al_2O_3$ при полном расходе окислителей (этиленгликоль, глицерин) и из-за меньшего экзотермического эффекта горения (щавелевая кислота), в случае с бескислородным топливом (тиомочевина) горение не происходило. Предельное увеличение концентрации окислителя и топлива до соотношения 3:1 и 1:1:4 тоже не способствовало горению. Развитие размеров кристаллов в порошках при увеличении концентрации топлива до соотношения 1:1:2 уменьшается за счет потребляемого внутреннего кислорода, входящего в состав топлива, плавного горения и низкой экзотермичности горения.

Увеличение интенсивности горения при соотношении окислители:топливо 1:1:1,5 способствует формированию рыхлой микроструктуры порошков. При наибольшей интенсивности газовой выделения в присутствии тиомочевина и этиленгликоля в порошках образуется высокоразвитая

Таблица 7. Количественный выход Al_2O_3 при использовании различных видов топлива

Топливо	Выход Al_2O_3 , г	
	теоретический	практический
<i>Мольное соотношение 1:1:1,5</i>		
Тиомочевина	9,47	9,22
Этиленгликоль	9,71	9,43
Глицерин	8,76	8,31
Щавелевая кислота	8,35	8,10
<i>Мольное соотношение 1:1:2</i>		
Тиомочевина	—	—
Этиленгликоль	8,65	8,46
Глицерин	8,10	7,81
Щавелевая кислота	8,10	7,60

пористость с сообщающимися порами, стимулирующими развитие процесса горения; при этом благодаря мощному газовыделению и крошению газами образуются мелкораздробленные частицы. Это положительно сказывается на развитии удельной поверхности получаемых порошков и формировании кривой с узким распределением частиц по размерам. Преобладают частицы в диапазоне 20–30 мкм. Большая концентрация топлива при соотношении 1:1:2 способствует формиро-

ванию аналогичной микроструктуры, но с более мелкими порами и немного более крупными частицами при использовании в качестве топлива этиленгликоля и глицерина. Это вызывает уменьшение удельной поверхности порошков, как и в случае, когда применяется щавелевая кислота, — снижение удельной поверхности порошка наименьшее в силу менее интенсивного горения. Практический выход корундового порошка снижается во всех случаях, но в разной мере.

Библиографический список

1. **Chinelatto, A. S.** Influence of processing atmosphere on the microstructural evolution of submicron alumina powder during sintering / A. S. Chinelatto, R. Tonolsi // Ceramic International. — 2009. — Vol. 35, № 7. — P. 2915–2920.
2. **Shon, I.-J.** Properties and rapid consolidation of nanostructured Al₂O₃–Al₂SiO₅ composites by high frequency induction heated sintering / I.-J. Shon, I.-Y. Ko, H.-S. Kang // Ceramic International. — 2011. — Vol. 37, № 7. — P. 2159–2164.
3. **Liu, Y.** Hydrothermal synthesis of microscale boehmite and gamma na-noleaves alumina / Y. Liu, D. Ma, X. Han // Materials Letters. — 2008. — Vol. 62, № 8/9. — P. 1297–1301.
4. **Сурпс, А. Л.** Плазмохимические процессы и аппараты / А. Л. Сурпс. — М.: Химия, 1989. — 305 с.
5. **Golestani, F.** Microstructural evolution of a commercial ultrafine alumina powder densified by different methods / F. Golestani, M. Mazaheri, M. Aminzare // J. Eur. Ceram. Soc. — 2011. — Vol. 31, № 14. — P. 2593–2599.
6. **Shahzad, K.** Preparation and indirect selective laser sintering of alumina/PA microspheres / K. Shahzad, J. Deckers, S. Bauny [et al.] // Ceramic International. — 2012. — Vol. 38, № 2. — P. 1241–1247.
7. **Chakravaring, D.** High strength porous alumina by spark plasma sintering / D. Chakravaring, H. Ramesh, T. Rae / J. Eur. Ceram. Soc. — 2009. — Vol. 29, № 8. — P. 1361–1369.
8. **Langer, J.** Direct comparison between hot pressing and electric field — assisted sintering of submicron alumina / J. Langer, M. Hoffmann, O. Guilan // Acta Materialia. — 2009. — Vol. 57, № 8. — P. 5454–5465.
9. **Roman, R.** Solar sintering of alumina ceramics: microstructural development / R. Roman, I. Canadas, J. Rodriguez // Solar Energy. — 2008. — Vol. 82, № 10. — P. 893–902.
10. **Shmuradko, V. T.** Directed synthesis of multilayer structures in ceramic and refractory technology / V. T. Shmuradko, O. R. Roman, A. F. Il'yushchenko [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2007. — Vol. 48, № 3. — P. 189–197.
11. **Zhuravlev, V. D.** Glycine-nitrate combustion synthesis of finely dispersed alumina / V. D. Zhuravlev, V. G. Vasil'ev, E. V. Vladimirova [et al.] // Glass physics and chemistry. — 2010. — Vol. 36, № 4. — P. 506–512.
12. **Bhoi, B.** Studies an aluminothermic reduction of manganese ore for ferro-manganese making / B. Bhoi, P. Batta, A. K. Jouhari // Ferro alloy industries in the liberalised economy : proceedings. — 1996. — Vol. 23, № 4. — P. 66–70.
13. **Kaus, J.** Synthesis and characterization of nanocrystalline YSZ powder by smoldering combustion synthesis / J. Kaus, P. Dahl, J. Mastin // Journal of nanomaterials. — 2006. — Vol. 35. — P. 237–244.
14. **Горшков, В. С.** Физическая химия силикатов и других тугоплавких соединений / В. С. Горшков, В. Г. Савельев. — М.: Высшая школа, 1988. — С. 328–331.
15. **Patil, K. C.** Combustion synthesis: an update / K. C. Patil, S. T. Aruna, T. Mimani // Current opinion in solid state and materials science. — 2002. — Vol. 6, № 6. — P. 507–512. ■

Получено 20.11.12
© А. В. Хмелёв, 2013 г.