

ПРОБЛЕМЫ, ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ И АКТУАЛЬНЫЕ
ЗАДАЧИ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 544.6.018.42-16

ФОРМИРОВАНИЕ ОБЪЕМНОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ОКСИДА
АЛЮМИНИЯ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ
ИЗ СУСПЕНЗИЙ НАНОЧАСТИЦ

© 2021 г. Е. Г. Калинина^{a,b,*}, Д. С. Русакова^b, А. С. Кайгородов^{a,b},
А. С. Фарленков^{b,c}, А. П. Сафронов^{a,b}

^a Российская академия наук, Уральское отделение,
Институт электрофизики, Екатеринбург, Россия

^b Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,
Екатеринбург, Россия

^c Российская академия наук, Уральское отделение,
Институт высокотемпературной электрохимии, Екатеринбург, Россия

*e-mail: jelen456@yandex.ru

Поступила в редакцию 19.11.2020 г.

После доработки 19.11.2020 г.

Принята к публикации 03.12.2020 г.

Методом электрофоретического осаждения (ЭФО) сформирована высокоплотная керамика из суспензий нанопорошков на основе оксида алюминия. Нанопорошки на основе Al_2O_3 получены методом электрического взрыва проволоки (ЭВП) из сплава Al–Mg с содержанием Mg 1.3 мас. %. Устойчивые неводные суспензии для ЭФО получены с применением слабоагрегированных наночастиц Al_2O_3 , имеющих сферическую форму с удельной поверхностью $40 \text{ м}^2/\text{г}$. Показано, что с использованием метода ЭФО и спекания при температуре 1650°C возможно формирование высокоплотной керамики с плотностью $3.93 \text{ г}/\text{см}^3$ (98.6% от теор.) и микротвердостью $17.7 \pm 0.5 \text{ ГПа}$. Установлено, что применение нанопорошка на основе оксида алюминия, полученного из сплава Al–Mg, привело к существенному улучшению спекаемости керамики за счет образования $\approx 2.5 \text{ мас. \%}$ шпинели $MgAl_2O_4$, что позволило повысить плотность и микротвердость керамических образцов.

Ключевые слова: Al_2O_3 , наночастицы, суспензия, микротвердость, электрофоретическое осаждение (ЭФО)

DOI: 10.31857/S0044453721080148

Керамика на основе оксида алюминия обладает уникальными свойствами, среди которых можно выделить химическую стойкость, огнеупорность, высокую прочность и низкую электропроводность, что обуславливает ее применение в широком спектре высокотехнологичных отраслей энергетики, машиностроения, электротехнической промышленности и приборостроения [1–3]. На основе оксида алюминия формируют тонкопленочные покрытия, используя методы импульсного лазерного осаждения [4, 5], химического осаждения из газовой фазы [6, 7], золь-гель-метод [8]. Компактирование порошков оксида алюминия осуществляют методами изостатического и магнитно-импульсного прессования [9–11], шликерного литья [12, 13]. Методы одноосного и изостатического прессования имеют существенные недостатки и требуют дорогостоящего оборудования. В силу высокой энергии поверхностного слоя частицы порошка при

прессовании активно взаимодействуют между собой и оказывают значительное сопротивление при компактировании, что приводит к формированию неоднородностей плотности внутри компакта, внутренних напряжений, пор внутри керамики при последующем спекании [14].

Для получения высокоплотной керамики перспективно применение нанопорошков, однако, наряду с имеющимися преимуществами нанопорошков, такими как сниженная температура спекания керамики, меньший размер зерен, возникают и значительные сложности при их прессовании ввиду развитой поверхности наночастиц и избыточной поверхностной энергии [15]. Применение коллоидных методов при компактировании порошков исключает напряженность компактов, однако, в суспензии принципиально важна роль взаимодействия частиц в жидкой среде и их агрегация [16].

Перспективным коллоидным методом компактирования частиц из устойчивых суспензий порошков является метод электрофоретического осаждения (ЭФО), который обладает следующими преимуществами: простота и низкая стоимость оборудования, индифферентность к форме покрываемой поверхности, регулирование толщины, морфологии тонкой пленки или компакта путем изменения времени и приложенного напряжения [17–20]. Известно, что методом ЭФО получают не только тонкие пленки на основе оксида алюминия [21–23], но и объемные плотные компакты [24, 25], а также пористые образцы [26]. Наряду с отмеченными выше преимуществами ЭФО, применение этой технологии при формировании объемной керамики позволяет улучшить однородность компактов, дает возможность гибко регулировать форму образцов, проводить локальное осаждение для формирования 3D-структур [27], в том числе при реализации аддитивных технологий [28]. В качестве примера применения ЭФО в аддитивных технологиях изготовления керамики можно привести работу [29], в которой применяли полый электрод для осуществления локального осаждения частиц из суспензии оксида алюминия со средним размером 200 нм на поверхности пористой и проницаемой для ионов фторопластовой мембраны. В результате экспериментов были получены локальные участки осажденного оксида алюминия с высотой и поперечным размером ~ 500 мкм.

Необходимый этап реализации ЭФО – приготовление устойчивой суспензии [20]. Для получения устойчивых суспензий на основе оксида алюминия, например, с использованием коммерческих порошков α -Al₂O₃ TM-DAR (Boehringer Ingelheim Chemicals, Tokyo, Japan), α -Al₂O₃ АКР-50 (Sumitomo Chem. Co., Ltd.), многие авторы вынуждены применять различные дисперсанты, такие как монохлоруксусная кислота [30], полиэтилеимин [31], фосфатные эфиры [24]. Авторы [30] применяли коммерческие порошки Al₂O₃ с добавкой 0.05 мас. % MgO (Malakoff Ind., USA) со средним размером частиц 330 и 470 нм. При введении ЭФО из суспензии в изопропанол с добавлением монохлоруксусной кислоты и поливинилбутирала были получены объемные образцы керамики плотностью 98.5–99.2% от теор. и микротвердостью 17.8–18.0 ГПа. В [31] сообщается о применении горячего изостатического прессования (180 МПа, 1250°C) для уплотнения керамики после компактирования методом ЭФО. В результате была достигнута плотность алюмооксидной керамики 95.3% от теор.

В работе [25] были проанализированы потенциальные возможности технологии ЭФО при формировании объемной керамики из различных коммерческих нано- и субмикронных порошков

оксида алюминия, было определено, что при применении нанопорошков со средним размером частиц 45 нм (Nanotek, Nanophase Technologies Corporation, USA) и 50 нм (MTI Corporation, USA) плотность неспеченных компактов составляла 27 и 42% соответственно, а при применении субмикронных порошков со средним размером частиц 150 нм (Inframat Advanced Materials, USA) и 700 нм (Alcoa, USA) – 56 и 59% от теоретической соответственно. Для повышения абсолютного значения дзета-потенциала суспензии на основе субмикронных порошков Inframat и Alcoa в этаноле авторы использовали добавку уксусной кислоты 0.2 и 0.3 мас. %, что сдвигало дзета-потенциал в сторону отрицательных значений (–49 и –60 мВ), в то время как суспензии нанопорошков Nanotek и МТИ не требовали дополнительной стабилизации и характеризовались высокими положительными значениями дзета-потенциала (+61 и +79 мВ). В работе [32] было показано влияние плазменной обработки применяемого для ЭФО субмикронного оксида алюминия ($D_{\text{ВЕТ}} = 150$ нм, TM-DAR, Taimi Chemicals, Japan) на свойства полученных осадков, т.е. плазменная активация поверхности порошка улучшает гладкость поверхности осадков и повышает их плотность до и после спекания.

Использование слабоагрегированных нанопорошков со сферической формой частиц, полученных методом электрического взрыва проволоки (ЭВП) [33, 34] позволит упростить приготовление самостабилизированных суспензий для ЭФО [35]. Отсутствие дополнительной стабилизации суспензии (например, введение дисперсантов, неорганических и органических кислот, оснований и молекулярного йода) позволит избежать отрицательного влияния дисперсантов и зарядовых агентов на процесс спекания керамических образцов. Однако, переход к нанопорошкам порождает ряд физико-химических проблем, связанных с преодолением агрегации наночастиц в суспензиях. Наши более ранние работы посвящены исследованию устойчивых суспензий (дисперсности, фракционного состава, электрокинетического потенциала, влияния ультразвуковой обработки и центрифугирования) [36] и формированию методом ЭФО как индивидуальных тонкопленочных слоев на основе оксидов циркония, церия и церата бария [37, 38], так и композитных покрытий, полученных из смешанных суспензий, содержащих нанопорошки различной природы [39]. Тематика наших работ наиболее полно отражена в обзоре [18].

Как показал анализ литературы, характерная особенность применения ЭФО – сравнительно невысокая плотность неспеченных компактов (~27–60 мас. % от теор.), причем при применении нанопорошков плотность компактов снижается, как было отмечено в [25], поэтому представляет

интерес поиск методов интенсификации процесса уплотнения керамики в ходе спекания. Для получения вископоплотной керамики при применении коллоидных методов, в том числе с использованием ЭФО, возможно применение композитных суспензий, содержащих микроразмерные и наноразмерные частицы α -Al₂O₃ и δ -Al₂O₃, что оказывает влияние на последующее спекание и уплотнение керамики [40]. Известно, что добавление MgO к оксиду алюминия оказывает влияние на процесс спекания, а именно, вызывает уплотнение керамики при спекании за счет интенсификации диффузионных процессов на границах зерен, поэтому применение допированного магнием оксида алюминия можно использовать в качестве эффективного метода повышения плотности спеченной керамики [41]. Можно предположить, что состав, морфология и предыстория применяемых порошков, определяемая технологией их получения, играют ключевую роль в свойствах применяемых суспензий на их основе, а также в реализации процесса ЭФО, свойствах полученных компактов и спекании керамики. Таким образом, можно сделать вывод о необходимости индивидуального подхода к применяемой дисперсной системе для достижения необходимых свойств керамики.

В настоящей работе мы исследовали особенности формирования плотной объемной керамики методом ЭФО из неводных самостабилизированных суспензий слабоагрегированных нанопорошков недопированного и допированного Mg оксида алюминия, изготовленных методом ЭВП без использования прессования. Особенностью реализации метода ЭФО выступает применение деагрегированных суспензий без использования дополнительных дисперсантов и связующих. В рамках данной работы исследованы морфология и микроструктура, фазовый состав, микротвердость полученных керамических образцов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нанопорошки на основе оксида алюминия получали методом электрического взрыва проволоки (ЭВП) [33, 42]. Партии нанопорошков А1 и А2 получали электрическим взрывом Al-проволоки и проволоки, изготовленной из сплава Al–Mg с содержанием Mg 1.3 мас. % соответственно. По данным просвечивающей электронной микроскопии двух партий нанопорошков, частицы имели сферическую форму. Распределения частиц по размерам, полученные посредством графического анализа микрофотографий нанопорошков А1 и А2, имели логнормальный вид и характеризовались функцией следующего вида:

$$f(D) = \frac{1}{D\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(\ln D - \ln \mu)^2}{2\sigma^2}}, \quad (1)$$

где D – диаметр частиц, μ – среднее значение распределения, σ – дисперсия нормального распределения величины $\ln D$; $\mu = 14.8$ нм, $\sigma = 0.608$ для А1; $\mu = 19.0$ нм, $\sigma = 0.632$ для А2.

Среднечисловой диаметр наночастиц А1 и А2 составил 18 и 22 нм, соответственно. Удельную поверхность нанопорошков А1 и А2 определяли методом БЭТ ($S_{\text{БЭТ}} = 42$ и 40 м²/г соответственно). Для сферических частиц значение удельной поверхности позволяет рассчитать средний диаметр частиц ($d_{\text{БЭТ}}$) по формуле [43]:

$$d_{\text{БЭТ}} = \frac{6}{\rho S_{\text{БЭТ}}}, \quad (2)$$

где $S_{\text{БЭТ}}$ – удельная поверхность нанопорошка, ρ – плотность материала ($\rho_{\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3} = 3.68$ г/см³). Средний диаметр частиц А1 и А2, вычисленный по формуле (2), составил 39 и 41 нм соответственно. Полученные значения $d_{\text{БЭТ}}$ хорошо согласуются со средними диаметрами частиц по поверхности (d_s) (для А1 – 38 нм, для А2 – 41 нм), рассчитанными по данным числового распределения частиц по размерам с использованием уравнения (1):

$$d_s = \frac{\int f(D)D^3 dD}{\int f(D)D^2 dD}. \quad (3)$$

По данным РФА, нанопорошок А1 содержал две кристаллические фазы: γ -Al₂O₃ (≈ 15 мас. %), кубическая, пространственная группа $Fd\bar{3}m$, параметр решетки $a = 7.919(\pm 0.008)$ Å, ОКР = 18 (± 1) нм и δ -Al₂O₃ (≈ 85 мас. %), орторомбическая, пространственная группа $P222$ с параметрами решетки $a = 7.934$ Å, $b = 7.956$ Å, $c = 11.711$ Å и ОКР = 18 (± 2) нм. Нанопорошок А2 содержал четыре кристаллические фазы: γ -Al₂O₃ (≈ 31 мас. %), кубическая, пространственная группа $Fd\bar{3}m$, $a = 7.950(\pm 0.010)$ Å, ОКР = 26 (± 2) нм; металлический Al (≈ 0.3 мас. %), кубическая, пространственная группа $Fm\bar{3}m$, $a = 4.054(\pm 0.004)$ Å; α -Al₂O₃ (≈ 0.4 мас. %), корунд, ромбоэдрическая, пространственная группа $R\bar{3}c$, $a = 4.764(\pm 0.004)$ Å, $c = 12.99(\pm 0.02)$ Å; δ -Al₂O₃ (≈ 69 мас. %), орторомбическая, пространственная группа $P222$, параметры решетки $a = 7.934$ Å, $b = 7.956$ Å, $c = 11.711$ Å и ОКР = 18 (± 2) нм.

Нанопорошки А1 и А2 использовали для приготовления устойчивых суспензий и формирования объемных компактов методом ЭФО. Для получения устойчивых суспензий нанопорошков в качестве дисперсионной среды использовали изопропанол (“ос.ч.”, ООО “Компонент-Реактив”, Москва). Суспензии готовили без введения дисперсантов или других добавок. Исходные сус-

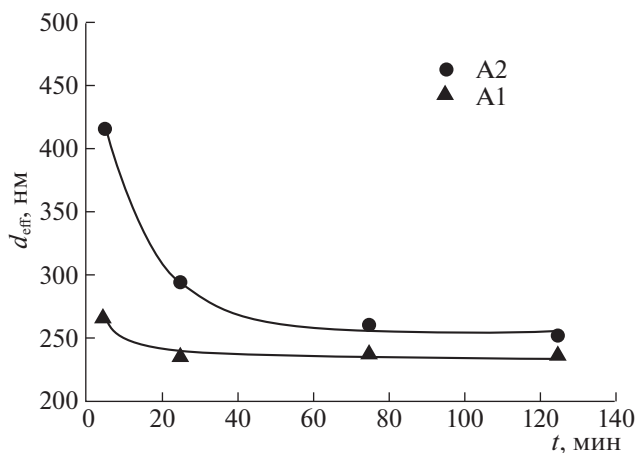


Рис. 1. Зависимости эффективного гидродинамического диаметра агрегатов (d_{eff}) в суспензиях нанопорошков A1 и A2 от времени непрерывной УЗО.

пензии концентрацией 50, 70 и 180 г/л готовили по точной навеске нанопорошка и обрабатывали ультразвуком с помощью ультразвуковой ванны УЗВ-13/150-ТН (“Рэлтек”, Екатеринбург) в течение 125 мин. Удаление неразрушенных крупных агрегатов при ультразвуковой обработке в суспензии проводили методом центрифугирования с помощью центрифуги Hermle Z383 со скоростью 6000 об/мин в течение 3 мин. Измерение электрокинетического зета-потенциала и pH в суспензиях проводили электроакустическим методом с помощью анализатора DT-300 (Dispersion Technology, США). Распределение частиц по размерам в суспензиях на основе нанопорошков A1 и A2 получали методом динамического рассеяния света (ДРС) с помощью анализатора размера частиц ZetaPlus (Brookhaven Instruments Corporation, NY, USA). Все измерения для суспензий проводили в изотермических условиях на воздухе при 25°C.

Электрофоретическое осаждение выполняли на специализированной компьютеризированной установке, обеспечивающей режимы постоянства напряжения, которая была разработана и изготовлена в ИЭФ УрО РАН. ЭФО выполняли при горизонтальном расположении электродов (вертикальное осаждение). Катодом служил диск из алюминиевой фольги площадью 113 мм², анодом — диск из нержавеющей стали, расстояние между электродами составляло 10 мм. Для изготовления объемных компактов оксида алюминия с использованием электрофоретического осаждения наночастиц использовали следующий режим осаждения: для A1 — постоянное напряжение составляло 100 В, для A2 — 20 и 100 В. Время осаждения во всех случаях составляло 150 мин. Во время ЭФО применяли перекачку суспензии со дна ячейки для осаждения в ее верхнюю часть. Полу-

ченный осадок сушили на электроде в течение нескольких дней с целью исключения возникновения трещин. Для этого использовали эксикатор с небольшим количеством изопропилового спирта для замедления процесса сушки. Образцы, полученные методом ЭФО, спекали на воздухе при температуре 1500 и 1650°C в течение 2–8 ч (Nabertherm LHT-04/18). Толщина образцов керамики составляла 1.2–4.7 мм.

Морфологию и микроструктуру наночастиц оксида алюминия двух партий A1 и A2 исследовали с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEOL JEM 2100 (JEOL, Токио, Япония). Микроструктуру керамики исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа Mira 3 LMU (Tescan, Чехия). Напыление проводящих углеродных покрытий (толщина < 10 нм) проводили с использованием системы Q150T ES (Quorum Technologies, Великобритания). Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре D8 DISCOVER в медном излучении с графитовым монохроматором на дифрагированном луче. Обработку выполняли с использованием программы TOPAS-3. Удельную поверхность определяли объемным вариантом метода БЭТ по низкотемпературной равновесной сорбции паров азота из смеси с гелием на вакуумной сорбционной установке Micromeritics TriStar 3000. Плотность и пористость образцов керамики на основе оксида алюминия определяли методом гидростатического взвешивания. Микротвердость керамики исследовали методом индентирования на приборе Nanotest 600 с использованием алмазной пирамидки Виккерса. Максимальная приложенная нагрузка составила 2 Н. Скорость нагружения/снятия нагрузки выбирали таким образом, чтобы выполнялся следующий временной цикл: нагружение — 20 с, выдержка при максимальной нагрузке — 5 с, снятие нагрузки — 20 с. Значения усредняли по 10 измерениям.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Приготовление стабильной суспензии для ЭФО

С целью электрофоретического формирования объемных образцов были приготовлены суспензии на основе нанопорошков оксида алюминия двух разных партий A1 и A2 в изопропанолу и проведена оценка дисперсности частиц в этих суспензиях. На рис. 1 приведена зависимость эффективного гидродинамического диаметра агрегатов (d_{eff}) для суспензий A1 и A2 в зависимости от времени ультразвуковой обработки (УЗО) с непрерывным охлаждением суспензии. Из рис. 1 видно, что в процессе УЗО размер агрегатов в суспензиях нанопорошков закономерно снижается, особенно эта тенденция выражена для суспензии нанопорошка A2. Зависимость эффективного

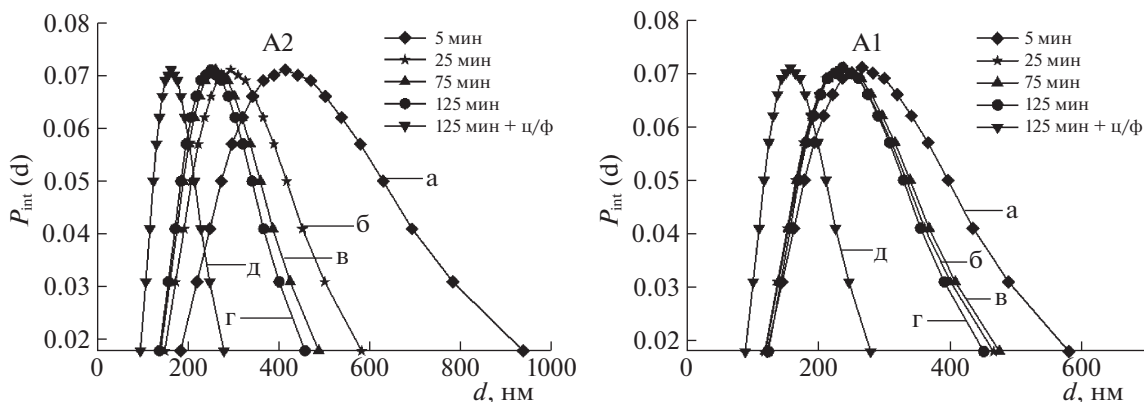


Рис. 2. Унимодальные распределения для суспензий А2 (слева) и А1 (справа); УЗО: а – 5, б – 25, в – 75, г – 125 мин; д – 125 мин + центрифугирование 3 мин со скоростью 6000 об/мин; $P_{int}(d)$ – плотность вероятности унимодального распределения частиц, d – эффективный диаметр частиц.

гидродинамического диаметра агрегатов от времени УЗО для суспензии А2 лежит выше, чем для суспензии А1. Так, исходное значение d_{eff} для суспензии А2 составляет 414 нм, в то время как для А1 равно 266 нм. Для суспензии А1 в течение 25 мин УЗО значение d_{eff} снижается с 266 до 235 нм, а затем выходит на насыщение, в то время как для А2 – постепенно снижается с 414 до 250 нм. УЗО в течение 125 мин для суспензий А1 и А2 позволяет понизить гидродинамический размер агрегатов. Неразрушенные крупные агрегаты, присутствующие в суспензиях, могут быть отделены центрифугированием.

На рис. 2 представлены унимодальные распределения частиц по интенсивности рассеяния неводных суспензий нанопорошков А1 и А2, полученные методом ДРС, после обработки ультразвуком в течение 5–125 мин и последующего центрифугирования в течение 3 мин со скоростью 6000 об/мин. Из рис. 2 видно, что с увеличением времени УЗО происходит сужение распределений, что подтверждается значениями GSD (геометрическое стандартное отклонение), которое служит параметром ширины распределения и связано со среднеквадратическим отклонением по формуле $\sigma = \ln(GSD)$. Для суспензий А2, обработанных ультразвуком в течение 5, 25, 75 и 125 мин, значение $GSD = 1.64 \pm 0.07, 1.51 \pm 0.07, 1.46 \pm 0.07$ и 1.44 ± 0.07 соответственно; для суспензий А1, обработанных ультразвуком в течение 5, 25, 75 и 125 мин, значение $GSD = 1.60 \pm 0.07, 1.51 \pm 0.07, 1.52 \pm 0.07$ и 1.48 ± 0.07 соответственно. Длительность УЗО повлияла на эффективный гидродинамический диаметр частиц в суспензиях А2 и А1, который уменьшился с 414 до 250 нм и с 266 до 236 нм соответственно. После 75 мин УЗО произошло некоторое незначительное уширение распределения для суспензии А1. Для обеих суспензий А1 и А2 после центрифугирования рас-

пределение частиц по размерам стало более узким. Эффективный гидродинамический диаметр частиц в суспензиях А2 и А1 и их GSD составили 162 и 158 нм и 1.39 ± 0.06 и 1.41 ± 0.06 соответственно, что связано с удалением крупной фракции частиц в процессе центрифугирования. Таким образом, комбинирование УЗО и центрифугирования позволяет получать узкие распределения частиц по размерам в суспензиях.

По данным определения фракционного состава мультимодального распределения для суспензий нанопорошков А1 и А2 было получено, что исходная суспензия А2 (после 5 мин УЗО) содержала три фракции частиц и их агрегатов в различном весовом соотношении: 90 нм (5%), 427 нм (87%) и 2030 нм (8%). После 25 мин УЗО из суспензии удалось исключить крупную фракцию (средний размер агрегатов 2030 нм) и повысить долю средней фракции со средним размером агрегатов 441 нм до 97%. После УЗО в течение 125 мин и последующего центрифугирования в суспензии остались только мелкие агрегаты размером 174 нм (44%), и появились частицы размером 46 нм (56%). Исходная суспензия А1 (после 5 мин УЗО) имела бимодальное распределение агрегатов по размерам, а именно, первая фракция – 196 нм (25%) и вторая фракция – 761 нм (75%). После УЗО в течение 25 мин удалось снизить средний размер агрегатов первой и второй фракции до 135 нм (24%) и 412 нм (76%) соответственно. После 125 мин УЗО и последующего центрифугирования средние размеры агрегатов первой и второй фракции составили 115 нм (77%) и 231 нм (23%) соответственно.

Электрофоретическое осаждение компактов и характеристика керамики на основе Al_2O_3

С целью получения компактов методом ЭФО была проведена серия экспериментов, в которой

Таблица 1. Характеристики суспензий нанопорошков А1 и А2 и параметры ЭФО (Образцы А1_1, А1_3, А1_8 получены из суспензии нанопорошка А1; А2_10, А2_13, А2_14 – из суспензии нанопорошка А2)

Образец	Суспензия (концентрация, условия обработки)	рН до/после осаждения	ζ -потенциал до/после осаждения, мВ	Сила тока от времени (I), среднее значение $I_{\text{ср}}$	Режим ЭФО/масса сухого компакта
А1_1	50 г/л, УЗО 125 мин, свежеприготовленная суспензия	5.6/4.2	+40/+33	I снижается от 1.223 до 0.090 мА (в 13.6 раза) $I_{\text{ср}} = 0.255$ мА	100 В, 3 ч/329 мг
А1_3	50 г/л, УЗО 125 мин, суспензия выдержана 7 суток	6.7/5.9	+44/+38	I снижается от 0.949 до 0.095 мА (в 10 раз) $I_{\text{ср}} = 0.195$ мА	100 В, 3 ч/262.5 мг
А1_8	62 г/л, УЗО 125 мин, центрифугирование 6000 об/мин, 3 мин	3.9/5.6	+35/+36	I снижается от 0.762 до 0.044 мА (в 17.3 раза) $I_{\text{ср}} = 0.140$ мА	100 В, 3 ч/276.2 мг
А2_10	62 г/л, УЗО 125 мин, центрифугирование 6000 об/мин, 3 мин	7.3/6.8	+48/+38	I снижается от 0.302 до 0.064 мА (в 4.7 раза) $I_{\text{ср}} = 0.113$ мА	100 В, 3 ч/671.2 мг
А2_13	62 г/л, УЗО 125 мин, центрифугирование 6000 об/мин, 3 мин	7.3/6.2	+43/+36	I снижается от 0.081 до 0.053 мА (в 1.5 раза) $I_{\text{ср}} = 0.068$ мА	20 В, 3 ч /180.8 мг
А2_14	180 г/л, УЗО 125 мин	6.4/5.9	+37/+38	I снижается от 0.072 до 0.041 мА (в 1.7 раза) $I_{\text{ср}} = 0.061$ мА	20 В, 3 ч/1043 мг

использовали суспензии на основе нанопорошков А1 и А2, отличающихся способами обработки, концентрацией частиц, значениями дзета-потенциала и рН. В табл. 1 приведены характеристики суспензий, параметры электрофоретического осаждения компактов на основе нанопорошков А1 и А2. Для того чтобы в процессе ЭФО под действием электрического поля наночастицы осаждались на электроде, они должны нести электрический заряд. Поверхность твердых частиц, диспергированных в жидкой полярной среде, несет избыточный электрический заряд, обусловленный либо поверхностной диссоциацией, либо адсорбцией ионов [44]. Количественной характеристикой поверхностного заряда, который не может быть измерен непосредственно, служит величина ζ -потенциала, который имеет тот же знак, что и заряд поверхности частиц, и соответствует электрическому потенциалу на плоскости скольжения, расположенной вблизи плотной части двойного электрического слоя [44]. Значение ζ -потенциала влияет как на устойчивость, так и на электрофоретическую подвижность частиц коллоидной суспензии. Чем больше величина ζ -потенциала, тем больший заряд имеет поверхность частицы, что способствует повышению эффективности ЭФО. Из табл. 1 видно, что до проведения ЭФО исходные суспензии на основе нанопо-

рошков А1 и А2 в изопропанолe характеризовались кислой средой, в отдельных случаях близкой к нейтральной (рН 3.9–7.3) и достаточно высоким начальным значением ζ -потенциала (от +35 до +48 мВ). Согласно теоретическим представлениям и многочисленным экспериментальным данным, для того чтобы суспензия была устойчива, абсолютное значение дзета-потенциала должно быть >26 мВ независимо от его знака [45, 46].

В ряде случаев после проведения ЭФО ζ -потенциал снижался, но оставался положительным и достаточно высоким, в этом случае происходило снижение рН в более кислую сторону. Как было отмечено ранее, основная фракция суспензии А2, доля которой составляла 56%, содержала более мелкие агрегаты (46 нм), в то время как средний диаметр агрегатов основной фракции (77%) суспензии А1 составлял 115 нм. Это предопределяет высокую дисперсность и как следствие более высокий ζ -потенциал суспензии А2 по сравнению с суспензией А1 концентраций 62 г/л. Увеличение концентрации с 62 до 180 г/л в случае суспензии А2 привело к снижению ζ -потенциала. Следует отметить, что выдержка суспензии в течение 7 суток повлияла на начальное значение рН и дзета-потенциал, возможно, вследствие изменения ионного состава суспензии, что вызвало снижение начального значения тока (I_0). Так, при



Рис. 3. Компакты (после сушки) при ЭФО из суспензии нанопорошка А2 при напряжении 100 В, образец А2_10 (слева) и 20 В, образец А2_13 (справа).

ЭФО ($U = 100$ В) из свежеприготовленной суспензии значение $I_0 = 1.223$ мА, тогда как для выдержанной суспензии $I_0 = 0.949$ мА. Массы образовавшихся объемных осадков для образцов А1_1 и А1_3 составили 329 и 262.5 мг, соответственно. При ЭФО из суспензии после центрифугирования (образец А1_8) наблюдалась совершенно иная картина. Так, значение рН после осаждения увеличилось с 3.9 до 5.6, в то время как ζ -потенциал практически не изменился.

При использовании порошка А2 потребовалось снизить напряжение осаждения со 100 до 20 В для обеспечения однородности и гладкости поверхности получаемого осадка. На рис. 3 приведены фотографии осадков после сушки, полученных из суспензии нанопорошка А2 при напряжениях 100 В (образец А2_10, слева) и 20 В (образец А2_13, справа). Из рис. 3 (слева) видно, что поверхность образца существенно неоднородная, имеются наплывы и трещины, тогда как при снижении напряжения до 20 В удалось получить гладкую поверхность осадка без трещин (рис. 3, справа). Массы образовавшихся объемных осадков для образцов А2_10 и А2_13 составили 671.2 и 180.8 мг соответственно. Вероятно, что для более высокодисперсной суспензии А2 во время ЭФО в режиме постоянного напряжения 100 В возникали интенсивные электрогидродинамические и электроосмотические потоки, которые приводили к неоднородному осаждению, что и определяло необходимость снижения напряжения осаждения до 20 В [47, 48].

Выдержка суспензии А1 в течение 7 дней и ее центрифугирование не оказали влияния на плотность компакта и керамики (табл. 1 и 2). Однако, как видно из табл. 2 центрифугирование суспензии и повышение температуры спекания с 1500 до

1650°С для образцов А1_1, А1_3, А1_8 позволили увеличить плотность и микротвердость керамики, а также снизить пористость. Применение суспензии на основе нанопорошка А2 оказало значительное влияние на характеристики образцов А2_13, А2_14. Керамика, полученная из суспензии А2, характеризовалась меньшей пористостью и высокой плотностью и микротвердостью. Проведение ЭФО из суспензии А2 с концентрацией 180 г/л привело к увеличению массы компакта до 1043 мг (образец А2_14) по сравнению с осаждением образца А2_13 из суспензии с концентрацией 62 г/л, для которого масса осадка составляла 180.8 мг. Применение центрифугирования для суспензии нанопорошка А2 позволило обеспечить удаление крупных агрегатов, максимальный размер оставшейся фракции в суспензии не превышал 174 нм, при этом формирование компакта А2_13 из полученной суспензии привело к увеличению плотности с 3.87 до 3.93 г/см³ и микротвердости с 12.3 ± 0.8 до 17.7 ± 0.5 ГПа (табл. 2).

Таблица 2. Плотность компакта до спекания (ρ), плотность (ρ_k), пористость (ϵ) и микротвердость (H) керамики после спекания

Образец	Режим спекания	ρ , г/см ³	ρ_k , г/см ³	ϵ , %	H , ГПа
А1_1	1500°С, 2 ч	1.19	1.79	55	0.36 ± 0.01
А1_3	1650°С, 4 ч	1.21	2.50	37	2.20 ± 0.07
А1_8	1650°С, 8 ч	1.23	2.58	35	3.30 ± 0.07
А2_13	1650°С, 8 ч	1.28	3.93	1	17.7 ± 0.5
А2_14	1650°С, 8 ч	1.75	3.87	3	12.3 ± 0.8

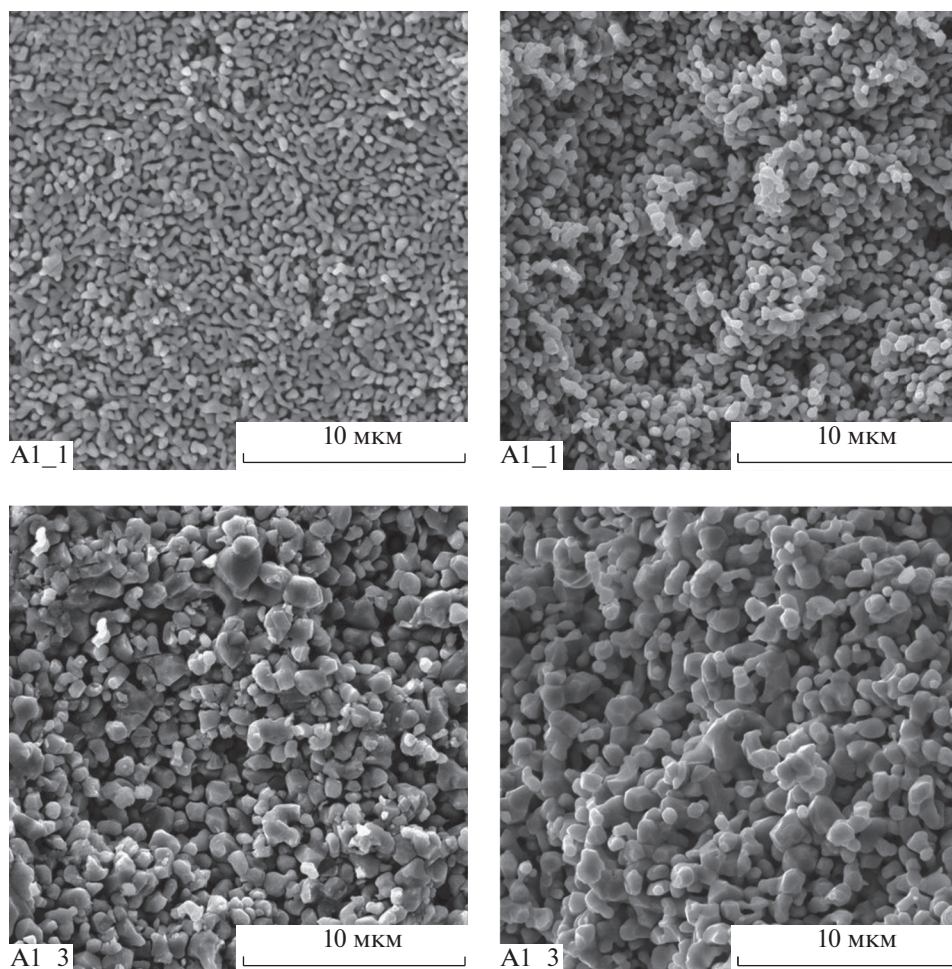


Рис. 4. Электронные микрофотографии керамики: образец A1_1 (сверху) – поверхность (слева) и скол (справа); образец A1_3 (снизу) – поверхность (слева) и скол (справа).

Как было отмечено ранее в экспериментальной части, применяемые две партии нанопорошков A1 и A2, полученные методом ЭВП, отличались по составу алюминиевой проволоки. Партия нанопорошка A1 получена из алюминиевой проволоки, тогда как партия нанопорошка A2 – из сплава Al–Mg (содержание Mg 1.3 мас. %). По данным РФА, Mg в исходном порошке A2 не образовал отдельную кристаллическую фазу, содержащую Mg, тогда как в ходе длительного спекания полученной керамики A2_13 формируется материал, содержащий две кристаллические фазы: 1) α -Al₂O₃ – корунд (≈ 97.5 мас. %), ромбоэдрическая, пространственная группа *R-3c* с периодами решетки $a = 4.763(\pm 0.002)$ Å, $c = 13.011(\pm 0.005)$ Å и ОКР > 200 нм; 2) MgAl₂O₄ – шпинель (≈ 2.5 мас. %), кубическая, пространственная группа *Fd-3m* с периодом решетки $a = 8.080(\pm 0.02)$ Å и ОКР = 110(± 40) нм. Кристаллической фазы шпинели MgAl₂O₄ в составе порошка не было обнаружено, можно предположить, что при формировании частиц методом ЭВП Mg присут-

ствует в виде ионов внедрения или замещения в кристаллической решетке Al₂O₃. Образец керамики A1_8 однофазный: α -Al₂O₃, корунд, ромбоэдрическая, пространственная группа *R-3c* с периодами решетки $a = 4.760(\pm 0.004)$ Å, $c = 12.998(\pm 0.004)$ Å и ОКР ≈ 200 нм. Присутствие Mg в составе применяемого нанопорошка A2 привело к существенному улучшению спекаемости керамики за счет образования ≈ 2.5 мас. % шпинели MgAl₂O₄, что позволило повысить плотность и микротвердость образцов керамики A2_13 и A2_14.

На рис. 4 представлены электронные микрофотографии для образцов A1_1 (рис. 4 сверху, поверхность слева, скол справа) и A1_3 (рис. 4 снизу, поверхность слева, скол справа). Поверхности и скола образца A1_1 характеризуются отдельными зернами размером ~ 0.3 мкм и их агломератами до 1 мкм со значительным количеством пор между ними размером до 1 мкм (рис. 4 сверху). Для поверхности и скола образца A1_3 характерны

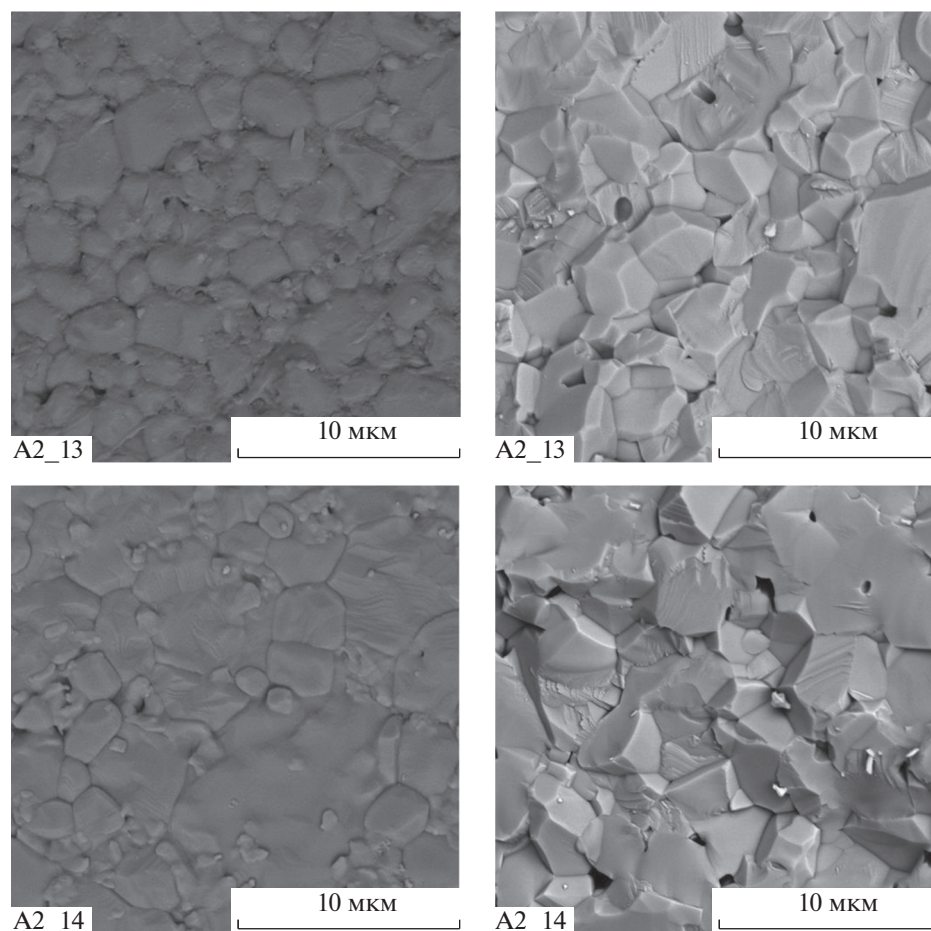


Рис. 5. Электронные микрофотографии керамики: образец A2_13 (сверху) – поверхность (слева) и скол (справа); образец A2_14 (снизу) – поверхность (слева) и скол (справа).

укрупнение отдельных зерен до размера 1–1.5 мкм и их агломератов до 2–3 мкм и присутствие значительного количества пор между зернами размером около 1 мкм (рис. 4, снизу). Изменение микроструктуры образца A1_3 по сравнению с образцом A1_1 обусловлено более высокой температурой спекания и временем выдержки, а именно (1650°C, 4 ч) и (1500°C, 2 ч) соответственно. Изменение в режиме спекания также повлияло на значение плотности, пористости и микротвердости образцов A1_1 и A1_3 (табл. 2), однако, увеличение температуры спекания образца A1_3 до 1650°C не позволило достигнуть плотности, близкой к теоретической (теоретическая плотность керамики на основе $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ составляет 3.98 г/см³) [49] и высоких значений микротвердости в зависимости от метода компактирования керамики [50–52].

На рис. 5 представлены электронные микрофотографии для образцов A2_13 (рис. 5, сверху) и A2_14 (рис. 5, снизу). Для образца A2_13 характерна плотная зеренная структура с размером зерен 1–4 мкм и небольшим количеством закрытых

пор размером ~ 1 мкм (рис. 5, сверху). Образец A2_14 также характеризуется плотной зеренной структурой с размером зерен 2–8 мкм и незначительным наличием пор размером ~ 1 мкм (рис. 5, снизу). Вероятно, что указанное различие в микроструктуре связано с наличием разного дисперсного состава используемых для ЭФО суспензий нанопорошка A2 при осаждении образцов A2_13 и A2_14, а именно, суспензия для ЭФО образца A2_13 была подвергнута центрифугированию с удалением крупной фракции агрегатов. Для образца керамики A2_13 после спекания была получена плотность, составляющая 98.6% от теоретической, и достигнута достаточно высокая микротвердость (17.7 ± 0.5 ГПа), что сравнимо с данными авторов [52], которые, применяя метод прессования с последующим микроволновым спеканием, получили микротвердость 16.19 ± 0.58 ГПа.

В работе [53] была исследована зависимость твердости от температуры, и при 20°C получено значение твердости 15 ± 2 ГПа, что также согласуется с нашими результатами, которые подтверждают возможность применения метода ЭФО с

последующим спеканием для формирования керамики на основе оксида алюминия с добавкой Mg с плотностью и микротвердостью, близкими к теоретическим значениям. Показана перспективность применения самостабилизированных суспензий на основе ЭВП нанопорошков, полученных из сплава Al–Mg, без добавления дисперсантов, полимерных связующих и зарядовых агентов для формирования высокоплотной керамики методом ЭФО. Полученные нами результаты по формированию объемной керамики методом ЭФО без прессования могут быть использованы в дальнейших работах в области технологии керамики, в том числе при оптимизации процесса спекания с ограничением роста зерен, например, как сообщается в работе [54].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Электрофоретическим осаждением из устойчивых суспензий нанопорошков на основе оксида алюминия в изопропиловом спирте без добавления дисперсантов, зарядовых агентов и органических связующих была сформирована высокоплотная керамика. Нанопорошки на основе Al_2O_3 были получены методом электрического взрыва Al-провода и проволоки из сплава Al–Mg с содержанием Mg 1.3 мас. %. Было показано, что с использованием метода ЭФО и спекания при температуре 1650°C возможно формирование высокоплотной керамики толщиной до 4.7 мм с плотностью 3.93 г/см³ (98.6% от теор.) и микротвердостью 17.7 ± 0.5 ГПа. Установлено, что применение нанопорошка на основе оксида алюминия, полученного из сплава Al–Mg, привело к существенному улучшению спекаемости керамики за счет образования ≈ 2.5 мас. % шпинели $MgAl_2O_4$, что позволило повысить плотность и микротвердость керамических образцов. Наилучшие результаты по плотности и микротвердости достигнуты для образца керамики, полученного с использованием центрифугирования суспензии. В этом случае после спекания образца при температуре 1650°C формируется плотная структура с размером зерен 1–4 мкм и небольшим количеством закрытых пор размером ~1 мкм.

Работа была частично выполнена с использованием оборудования коллективных центров ИЭФ УрО РАН и ИВТЭ УрО РАН (“Состав вещества”).

Авторы благодарят заведующего лабораторией импульсных процессов И.В. Бекетова и А.В. Багазеева за развитие метода получения нанопорошков (метод ЭВП), а также К.И. Демидову – за проведение РФА порошков и керамик, А.М. Мурзакаева – за исследование морфологии наночастиц и инженера С.Ю. Ивина – за определение плотности и

пористости образцов керамики методом гидростатического взвешивания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hirata Y., Shimonosono T., Sameshima S., Tominaga H.* // *Ceram. Int.* 2015. V. 41. № 9. P. 11449. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.05.109>
2. *Ruys A.* *Alumina Ceramics: Biomedical and Clinical Applications.* United Kingdom: Woodhead Publishing, 2019. 580 p.
3. *Rakshit R., Das A.* // *Precis. Eng.* 2019. V. 59. P. 90. <https://doi.org/10.1016/j.precisioneng.2019.05.009>
4. *Boidin R., Halenkovič T., Nazabal V. et al.* // *Ceram. Int.* 2016. V. 42. № 1. P. 1177. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.09.048>
5. *Korhonen H., Syväluoto A., Leskinen J.T.T., Lappalainen R.* // *Opt. Laser Technol.* 2018. V. 98. P. 373. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2017.07.050>
6. *Kelekanjeri V., Siva Kumar G., Carter W.B., Hampikian J.M.* // *Thin Solid Films.* 2006. V. 515. № 4. P. 1905. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2006.07.033>
7. *Ogita Y., Saito N.* // *Ibid.* 2015. V. 575. P. 47. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.10.022>
8. *He J., Avnir D., Zhang L.* // *Acta Mater.* 2019. V. 174. P. 418. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2019.05.062>
9. *Ivanov V.V., Paranin S.N., Khrustov V.R.* // *Phys. Metals Metallogr.* 2002. V. 94. P. S98.
10. *Kaygorodov A., Rhee C., Kim W. et al.* // *Mater. Sci. Forum.* 2007. V. 534–536. P. 1053. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.534-536.1053>
11. *Promdej C., Pavarajarn V., Wada S. et al.* // *Curr. Appl. Phys.* 2009. V. 9. № 5. P. 960. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2008.09.011>
12. *Makiya A., Tanaka S., Shoji D. et al.* // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2007. V. 27. № 12. P. 3339. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2006.11.041>
13. *Takao Y., Hotta T., Naito M. et al.* // *Ibid.* 2002. V. 22. № 4. P. 397. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(01\)00307-7](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(01)00307-7)
14. *Okuma G., Watanabe S., Shinobe K. et al.* // *Sci. Rep.* 2019. V. 9. P. 11595. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-48127-y>
15. *Bowen P., Carry C.* // *Powder Technol.* 2002. V. 128. № 2–3. P. 248. [https://doi.org/10.1016/s0032-5910\(02\)00183-3](https://doi.org/10.1016/s0032-5910(02)00183-3)
16. *Lewis J.A.* // *J. Am. Ceram. Soc.* 2000. V. 83. № 10. P. 2341. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01560.x>
17. *Corni I., Ryan M.P., Boccaccini A.R.* // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2008. V. 28. № 7. P. 1353. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.12.011>
18. *Pikalova E., Kalinina E.* // *J. of Energy Prod. and Mgm.* 2019. V. 4. № 1. P. 1. <https://doi.org/10.2495/EQ-V4-N1-1-27>
19. *Pikalova E.Yu., Kalinina E.G.* // *Renew. Sust. Energ. Rev.* 2019. V. 116. P. 109440. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109440>

20. *Калинина Е.Г., Пикалова Е.Ю.* // Успехи химии. 2019. Т. 88. № 12. С. 1179.
21. *Kishida S., Ju D., He H., Li Y.* // J. Environ. Sci. 2009. V. 21. P. S112.
[https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(09\)60051-6](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(09)60051-6)
22. *Novak S., König K.* // Ceram. Int. 2009. V. 35. № 7. P. 2823.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2009.03.033>
23. *Song G., Xu G., Quan Y. et al.* // Surf. Coat. Technol. 2016. V. 286. P. 268.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.12.039>
24. *Uchikoshi T., Sakka Y.* // J. Am. Ceram. Soc. 2008. V. 91. № 6. P. 1923.
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02379.x>
25. *König K., Novak S., Vossaccini A.R., Kobe S.* // J. Mater. Process. Technol. 2010. V. 210. № 1. P. 96.
<https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2009.08.007>
26. *Moritz K., Aneziris C.G.* // Key Eng. Mater. 2015. V. 654. P. 101.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.654.101>
27. *Nold A., Assion T., Zeiner J., Clasen R.* // Ibid. 2009. V. 412. P. 307.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/kem.412.307>
28. *Pascall A.J., Qian F., Wang G. et al.* // Adv. Mater. 2014. V. 26. № 14. P. 2252.
<https://doi.org/10.1002/adma.201304953>
29. *Vogt L., Schäfer M., Kurth D., Raether F.* // Ceram. Int. 2019. V. 45. № 11. P. 14214.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.04.129>
30. *Maca K., Hadraba H., Cihlar J.* // Ibid. 2004. V. 30. № 6. P. 843.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2003.09.021>
31. *Shan M., Mao X., Zhang J., Wang S.* // Ibid. 2009. V. 35. № 5. P. 1855.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2008.10.033>
32. *Drdlik D., Moravek T., Rahel J. et al.* // Ceram. Int. 2018. V. 44. № 8. P. 9787.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.02.215>
33. *Kotov Y.A.* // J. Nanopart. Res. 2003. V. 5. P. 539.
<https://doi.org/10.1023/B:NANO.0000006069.45073.0b>
34. *Kotov Y.A.* // Nanotechnol. Russia. 2009. V. 4. P. 415.
<https://doi.org/10.1134/S1995078009070039>
35. *Сафронов А.П., Калинина Е.Г., Смирнова Т.А. и др.* // Журн. физ. химии. 2010. Т. 84. № 12. С. 2319.
36. *Калинина Е.Г., Саматов О.М., Сафронов А.П.* // Неорганич. материалы. 2016. Т. 52. № 8. С. 922.
37. *Kalinina E.G., Efimov A.A., Safronov A.P.* // Thin Solid Films. 2016. V. 612. P. 66.
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2016.05.039>
38. *Kalinina E., Pikalova E., Kolchugin A. et al.* // Materials. 2019. V. 12. № 16. P. 2545.
<https://doi.org/10.3390/ma12162545>
39. *Калинина Е.Г., Ефимов А.А., Сафронов А.П.* // Неорганич. материалы. 2016. Т. 52. № 12. С. 1379.
40. *Vossaccini A.R., Kaya C.* // Ceram. Int. 2002. V. 28. № 8. P. 893.
[https://doi.org/10.1016/s0272-8842\(02\)00070-6](https://doi.org/10.1016/s0272-8842(02)00070-6)
41. *Harun Z., Ismail N.F., Badarulzaman N.A.* // Adv. Mat. Res. 2012. V. 488–489. P. 335.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.488-489.335>
42. *Kotov Yu.A., Beketov I.V., Azarkevich E.I., Murzakaev A.M.* // Proceedings of the Ninth CIMTEC-World Ceramic Congress “Ceramics: Getting into the 2000s”. 1998. P. 277.
43. *Gregg S.J., Sing K.S.W.* Adsorption, Surface Area and Porosity. New York: Academic Press, 1982. 303 p.
44. *Dukhin S.S., Derjaguin B.V.* Surface and Colloid Sciences. New York: Wiley-Interscience, 1974. 356 p.
45. *Bhattacharjee S.* // J. Control. Release. 2016. V. 235. P. 337.
<https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2016.06.017>
46. *Aznam I., Mah J.C.W., Mughtar A. et al.* // Zhejiang Univ. Sci. A. 2018. V. 19. P. 811.
<https://doi.org/10.1631/jzus.A1700604>
47. *Besra L., Liu M.* // Prog. Mater. Sci. 2007. V. 52. № 1. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2006.07.001>
48. *Solomentsev Yu., Böhmer M., Anderson J.L.* // Langmuir. 1997. V. 13. P. 6058.
<https://doi.org/10.1021/la970294a>
49. *Wefers K., Misra C.* Oxides and Hydroxides of Aluminum. Alcoa Research Laboratories, 1987. 92 p.
50. *McColm I.J.* Ceramic Hardness. New York: Plenum Press, 1990. 324 p.
51. *Cook R.F., Pharr G.M.* // J. Am. Ceram. Soc. 1990. V. 73. № 4. P. 787.
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1990.tb05119.x>
52. *Lee K.-Y., Cropsey L.C.G., Tyszka B.R., Case E.D.* // Mater. Res. Bull. 1997. V. 32. № 3. P. 287.
[https://doi.org/10.1016/S0025-5408\(96\)00196-1](https://doi.org/10.1016/S0025-5408(96)00196-1)
53. *Munro R.G.* // J. Am. Ceram. Soc. 1997. V. 80. № 8. P. 1919.
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1997.tb03074.x>
54. *Chen I., Wang X.* // Nature. 2000. V. 404. P. 168.
<https://doi.org/10.1038/35004548>