

*Р. В. Бригинець, д-р техн. наук В. А. Свідерський
(НТУУ «Київський політехнічний інститут», м. Київ, Україна)*

Властивості поверхні оксиду алюмінію різного фазового складу

Вступ

Оксид алюмінію знаходить широке використання в різних галузях промисловості як вихідна сировина для синтезу технічної кераміки, вогнетривів, наповнювача композиційних матеріалів, носія каталізаторів тощо. Найбільше розповсюдження для цих цілей отримали металургійний і неметалургійний глинозем та білий і нормальний електрокорунд [1].

Металургійний глинозем являє собою суміш α -, β - і γ -модифікацій [2]. Його зерна — це своєрідні скупчення дрібних кристаликів α -, β - і γ - Al_2O_3 розміром менше 0,1 мкм, які утворюють кулеподібну форму, так звану сферолітну структуру. Така пориста структура сферолітів (істинна пористість біля 50 %) впливає на технологію виробництва матеріалів на основі Al_2O_3 (у першу чергу це помел і спікання). При переважаючому розмірі сферолітів 40—70 мкм металургійний глинозем містить зерна більшого розміру (до 100—120 мкм), а також більш дрібні (декілька мікрометрів).

Промисловість випускає дві марки електрокорунду — білий і так званий нормальний. Вміст Al_2O_3 у білому електрокорунді складає до 98 мас. %, а в нормальному — від 91 до 95 мас. %. Як домішки в складі електроплавлених корундів зустрічається невелика кількість лужного β -глинозему залежно від чистоти вихідного матеріалу [3].

Наявність таких особливостей у складі і структурі оксиду алюмінію, на наш погляд, має суттєво впливати на енергетичний стан та властивості їх поверхні. Однак інформація такого плану в літературі відсутня. Тому в даній роботі була поставлена задача — оцінити енергетичний стан поверхні різних видів Al_2O_3 та дослідити особливості їх взаємодії з водою. Наявність такої інформації дозволить прогнозувати реакційну здатність Al_2O_3 при використанні його як наповнювача композиційних матеріалів різного функціонального призначення [4].

Експериментальна частина

Як об'єкти дослідження були обрані порошки оксиду алюмінію, що містять різні форми води (фізично і хімічно зв'язаної) в широкому інтервалі концентрацій, білий і нормальний корунд, гідраргіліт. Оцінку властивостей поверхні вказаних матеріалів здійснювали у порівнянні з основними структуроутворюючими оксидами, що входять до складу силікатних і оксидних матеріалів (технічної кераміки, вогнетривів, скла, емалей тощо): SiO_2 , MgO , CaO , Fe_2O_3 .

Усі матеріали, за виключенням електрокорунду, використовували марки «ч.д.а», а їх дисперсність контролювали за повним проходженням через сито 4900 отв./ см^2 .

Енергетичний стан поверхні дисперсних досліджуваних матеріалів оцінювали на змочування водою (B_n) і бензолом (B'_n) шляхом оцінки підйому рідини в шарі порошку [5; 6].

$$B_n = \frac{2l^2\eta\delta}{r\sigma t},$$

де l — товщина просоченого шару, η — в'язкість речовини, δ — пористість, r — радіус капіляра, σ — поверхневий натяг, t — час.

Коефіцієнт ліофільності β визначали із співвідношення:

$$\beta = \frac{B_n}{B'_n},$$

Питому ефективну поверхню при змочуванні оцінювали за відомою величиною B_n :

$$S = \frac{l^2\delta^2}{2k\sigma B_n},$$

де k — коефіцієнт фільтрації.

Ефективне змочування поверхні визначали як добуток змочуваності при натіканні на питому ефективну поверхню ($B_n (B'_n) \cdot S$).

Критичний поверхневий натяг ($\sigma_{\text{кр}}$) визначали за змочуваністю твердої поверхні рівнями одного томологічного ряду за методикою Цисмана.

Умовний тангенс кута діелектричних втрат визначається шляхом прямих вимірів для системи порошок — повітря після добової витримки у вологому середовищі (48 %).

Комплексний термічний аналіз здійснювали з використанням дериватографа МОМ-1500 за швидкості нагрівання $10^\circ\text{C}/\text{хв}$ [7], інфрачервоний аналіз — на спектрометрі «Specord-75»

зі спектрально-чистим KBr [8]. Насичення водою оксидів здійснювали шляхом витримки при 96 % вологості до досягнення адсорбційної рівноваги.

Результати та їх обговорення

Порівняльний аналіз різних видів глиноземних матеріалів у вихідному стані показав, що найкраща змочуваність водою при натіканні характерна для білого електрокорунду (табл. 1). Для всіх інших досліджуваних матеріалів цей показник в 1,9—4,1 раза менший, а мінімум відмічено для електрокорунду нормального ($1,43 \cdot 10^{-2}$). Приблизно на такому рівні знаходиться і змочуваність діоксиду кремнію. Експозиція у вологому середовищі супроводжується незначним підвищенням гідрофільності, за виключенням білого електрокорунду і SiO_2 . Максимальна змочуваність фіксується після витримки у вологих умовах для гідраргіліту.

Таблиця 1

Змочуваність і питома ефективна поверхня матеріалів оксиду алюмінію у порівнянні з оксидом кремнію

Матеріал	Змочуваність при натіканні* $V_n \cdot 10^2$	Коефіцієнт ліофільності β	Питома ефективна поверхня при змочуванні, $\text{м}^2/\text{г}$	
			Вода	Бензол
Гідраргіліт	3,23/5,25	2,00/0,39	1,5/2,4	1,3/1,2
Оксид алюмінію	2,41/2,67	0,20/0,32	16,8/19,7	15,4/18,1
Електрокорунд білий	6,04/5,04	0,31/0,21	5,7/7,6	1,7/0,9
Електрокорунд нормальний	1,43/1,96	0,22/0,30	1,7/1,4	2,7/2,6
Діоксид кремнію	1,62/1,36	0,19/0,18	19/15,1	6,0/5,5

* У чисельнику наведено дані для вихідного матеріалу, а в знаменнику — після витримки у вологому середовищі.

Гідрофільно-гідрофобний баланс усіх зразків оксиду алюмінію характеризується приблизно однаковим рівнем (коефіцієнт ліофільності має значення 0,20—0,31 у вихідному стані, за виключенням $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, і 0,21—0,39 після експозиції).

Питома ефективна поверхня Al_2O_3 знаходиться на рівні 15—20 $\text{м}^2/\text{г}$ (табл. 1) і має стабільні значення після адсорбції води.

Відмічена перевага зберігається для оксиду алюмінію у порівнянні з іншими оксидами (CaO , SiO_2 , Fe_2O_3) при визначенні ефективної змочуваної по воді поверхні (добуток змочуваності при натіканні на питому ефективну поверхню). Відмічено її

максимальне збільшення (на $0,6 \text{ м}^2/\text{г}$) після витримки у вологому середовищі (табл. 2).

Таблиця 2

Енергетичний стан поверхні дисперсних оксидів

Оксид	Ефективна змочувана поверхня*, $\text{м}^2/\text{г}$ (вода)	Критичний поверхневий натяг $\times 10^{-3}$, Н/м	Умовний $\text{tg}\delta$
MgO	3,0/2,0	96/86	0,400/0,101
CaO	3,7/1,8	126/90	0,590/0,510
Al ₂ O ₃	0,4/1,0	85/120	0,588/0,339
SiO ₂	1,8/0,1	125/75	0,599/0,299
Fe ₂ O ₃	0,3/0,5	140/86	0,599/0,391

* У чисельнику наведено дані для вихідних оксидів, а в знаменнику — після витримки у вологому середовищі.

Відмічено також зростання критичного поверхневого натягу (з $85 \cdot 10^{-3}$ до $120 \cdot 10^{-3}$ Н/м), що є доказом активної взаємодії оксиду алюмінію з водою. У той же час дані зі зміни умовного тангенса кута діелектричних втрат після адсорбції води свідчать, що не всі активні центри на поверхні металургійного глинозему однаково беруть участь в адсорбційних процесах.

Підтвердженням цього можуть слугувати дані термічного аналізу оксиду алюмінію з різним ступенем гідратації (рис. 1, 2). Встановлено, що кількість адсорбованої води в процесі експозиції може змінюватись в межах від 0,1 до 12 мас.%. Для порівняння слід відзначити, що для порошоків Al₂O₃·3H₂O втрата маси (води) складає приблизно 34,5 %, тоді як її збільшення в процесі експозиції не перевищує 0,5 %.

На увагу заслуговує і той факт, що адсорбована вода має різну міцність зв'язку з матрицею. Доказом цього є широкий інтервал ендотермічного ефекту (від 420 до 520 К) її видалення для матеріалів з оксиду алюмінію різного фазового складу.

Більш активна взаємодія білого електрокорунду з парою води порівняно з Al₂O₃, окрім даних зі змочування при натіканні, підтверджується і методом ІЧ-спектроскопії (рис. 3). Кількісна оцінка інтенсивності смуг поглинання при 3440 см^{-1} (валентні коливання абсорбованої води) показала, що в першому випадку вона зростає більш ніж в три рази проти 1,3 раза для оксиду алюмінію після експозиції у вологому середовищі.

Така неоднозначна поведінка різних за фазовим складом матеріалів оксиду алюмінію в процесах взаємодії з водою може бути зумовлена присутністю на його поверхні кислотних і лужних центрів.

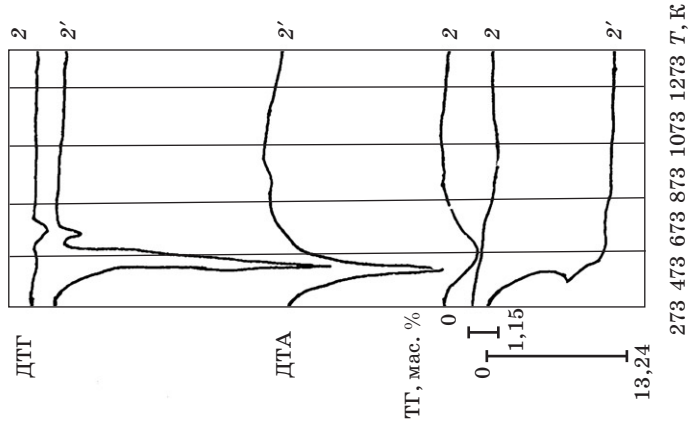


Рис. 1. Термограми оксиду алюмінію з різним ступенем гідратації (1, 2 — вихідний матеріал, 1', 2' — після витримки у вологому середовищі)

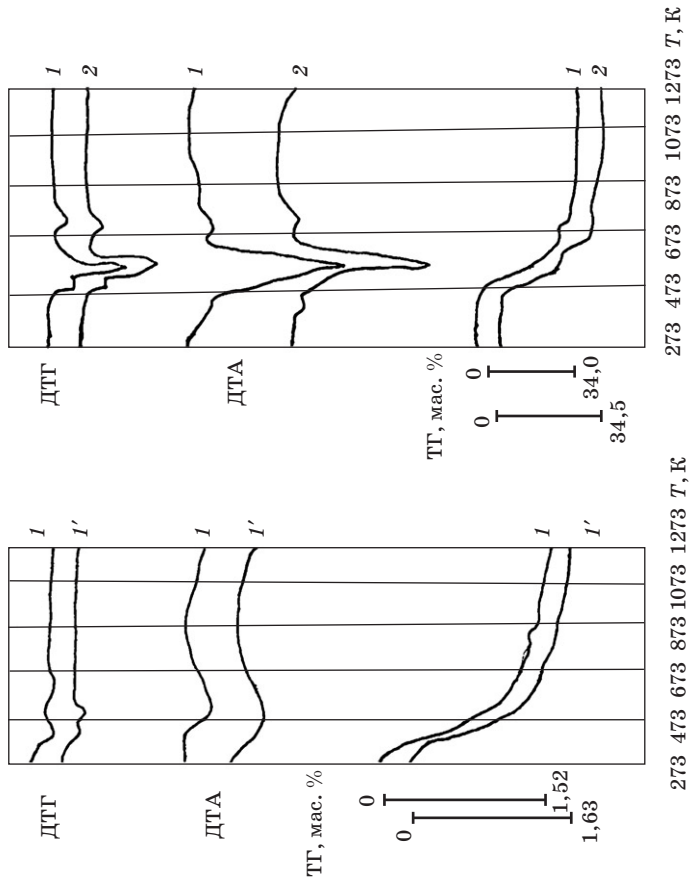


Рис. 2. Термограма $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ після витримки у вологому середовищі (1 — вихідний матеріал, 2 — після витримки у вологому середовищі)

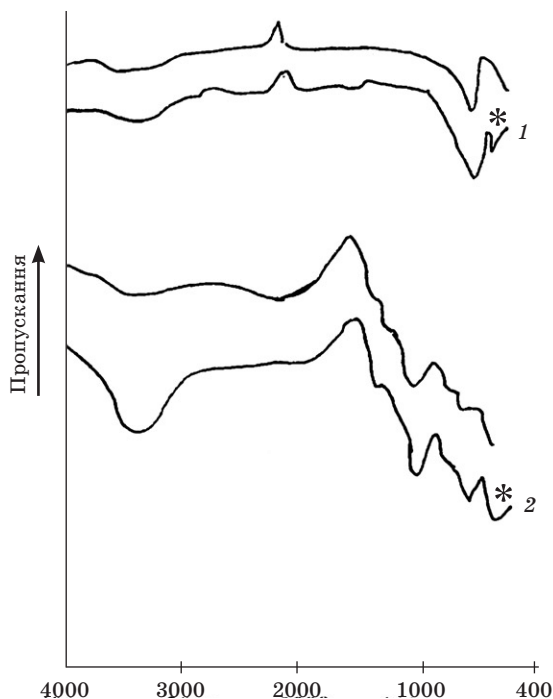


Рис. 3. ІЧ-спектри оксиду алюмінію (1) і білого електрокорунду (2) після витримки у вологому середовищі (*)

Висновки

Представлена кількісна оцінка гідрофільно-гідрофобного балансу та енергетичного стану поверхні матеріалів оксиду алюмінію різного фазового складу, таких як глинозем, білий і нормальний електрокорунд, гідраргіліт, та визначено ступінь її розвитку.

Досліджено процес взаємодії цих матеріалів з водою та вплив її в адсорбованому стані на фізико-хімічні властивості їх поверхні.

Отримані результати мають інтерес в частині прогнозування формування адгезійного контакту в композитах за участю глиноземних матеріалів на стадії адсорбції і змочування, а також їх технологічної переробки в присутності рідкої фази, оскільки енергетичний стан їх поверхні відіграє при цьому вирішальну роль для формування структури композитів.

Бібліографічний список

1. *Кайнарский И. С.* Корундовые огнеупоры и керамика / И. С. Кайнарский, Э. В. Дегтярева, И. Г. Орлова. — М. : Металлургия, 1981. — 267 с.
 2. *Гузман И. Я.* Химическая технология керамики : учеб. пособие / под ред. И. Я. Гузмана. — М. : Стройматериалы, 2003. — 496 с.
 3. *Балкевич В. Л.* Техническая керамика / В. Л. Балкевич. — М. : Стройиздат, 1984. — 256 с.
 4. *Сальник В. Г.* Развитие сырьевой базы и технологии производства санитарной керамики / В. Г. Сальник, В. А. Сви́дерский // Строительные материалы и изделия. — 2009. — № 1(54) — С. 13—16.
 5. *Пащенко А. А.* Гидрофобный вспученный перлит / А. А. Пащенко, М. Г. Воронков, В. А. Сви́дерский. — К. : Наук. думка, 1977. — 201 с.
 6. *Сальник В. Г.* Фізико-хімічна механіка дисперсних структур у технології будівельного фарфору / В. Г. Сальник, В. А. Сви́дерський, Л. П. Черняк. — К. : Знання, 2012. — 158 с.
 7. *Сви́дерський В. А.* Фізико-хімічні властивості каолінів і каолінітвмісних глин та їх водних дисперсій / В. А. Сви́дерський, В. Г. Сальник, Л. П. Черняк. — К. : Знання, 2012. — 166 с.
 8. *Пащенко А. А.* Кремнийорганические покрытия для защиты от биокоррозии / А. А. Пащенко, В. А. Сви́дерский. — К. : Техника, 1988. — 136 с.
- Рецензент к. т. н. Криворучко П. П.*