

УДК 621.373.826:541.11:66.085.1

## ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПРИ ЛАЗЕРНОЙ ОБРАБОТКЕ ГИДРОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ

Е. Ю. Тарасова, С. И. Кузнецов, А. С. Панин, И. А. Бакулин

*Представлены результаты исследований по лазерной обработке алкоксидных гидроксидов алюминия с микронным и нанометровым размером частиц. Показано, что процесс обработки псевдобемита и фазовый состав образующихся оксидов определяются упаковкой частиц, распространением лазерного излучения в порошке и удельным энерговыделением. Основными фазами, формирующимися при лазерном нагреве, являются  $\gamma$ ,  $\alpha$ - $Al_2O_3$ ; количество  $\delta$ ,  $\theta$ - $Al_2O_3$  мало. Минимальный размер кристаллитов корунда равен примерно 50 нм.*

**Ключевые слова:** лазерная обработка, гидроксид алюминия, оксид алюминия, наночастицы.

*Введение.* В последние годы для синтеза функциональных порошковых материалов, в частности оксидов алюминия, начали широко применять нетрадиционные в этой области, но известные из других областей физики и химии способы получения и обработки материалов [1, 2]. Одним из таких методов является обработка порошков лазерным излучением [3].

Особый интерес лазерная обработка порошковых материалов представляет в связи с задачей получения наночастиц. Например, для получения наночастиц  $\alpha$ - $Al_2O_3$  из гидроксидов алюминия необходимы высокие температуры и скорости нагрева, чтобы создать условия для структурно-фазовых превращений и вместе с тем избежать роста частиц за счет спекания.

В настоящей работе представлены экспериментальные результаты лазерной термобработки гидроксидов алюминия  $AlOОН$  (псевдобемит) с микронным и нанометровым размером частиц; проанализирована специфика процессов взаимодействия излучения

с обрабатываемым дисперсным материалом, стадийность образования оксидных фаз и связь структурно-фазовых превращений со структурой исходных материалов.

*Методика эксперимента.* В работе использовались гидроксиды алюминия с микронным (далее  $\text{AlOOH}_{\text{микро}}$ ) и нанометровым (далее  $\text{AlOOH}_{\text{нано}}$ ) размером частиц, полученные по оригинальной алкоксотехнологии, разработанной в ЗАО “ВНИИОС НК”. Текстульные характеристики гидроксидов алюминия представлены в табл. 1. Значения насыпной плотности приведены без уплотнения (числитель) и с уплотнением (знаменатель).

Т а б л и ц а 1

*Текстульные характеристики гидроксидов алюминия. Пояснения в тексте*

Наименование показателя (метод измерения)	$\text{AlOOH}_{\text{микро}}$	$\text{AlOOH}_{\text{нано}}$
Структурный тип (РФА)	псевдобемит	псевдобемит
Размер частиц после ультразвукового диспергирования (АСМ), нм	150–300	5–14
Размер ОКР (РФА), нм	3–5	3–5
Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup>	0.56/0.8	0.22/0.32

Согласно рентгенофазовому анализу (РФА) исследуемые материалы имеют все характерные особенности псевдомита (ПБ). По данным ИК-спектроскопии (ИКС) наиболее интенсивные линии поглощения  $\text{AlOOH}_{\text{микро}}$  и  $\text{AlOOH}_{\text{нано}}$  принадлежат псевдобемиту; явно присутствуют линии алкоксида алюминия и изопропилового спирта. Хорошо заметны также линии поглощения воды.

Слой порошка ПБ толщиной 0.7 мм обрабатывался лазерным пучком в режиме сканирования без перекрытия отдельных проходов (встык); скорость сканирования варьировалась от 0.25 до 2 м/мин. Источником излучения служил непрерывный  $\text{CO}_2$ -лазер (длина волны излучения 10.6 мкм, мощность излучения 40 Вт); интенсивность излучения на поверхности порошка – 200 Вт/см<sup>2</sup>. Исследуемые материалы подвергались одно-, двух-, трех- и пятикратной обработке. Перед каждой последующей обработкой порошки перетирались.

Фазовый состав исследуемых материалов определялся методом РФА на установке ДРОН-3 с использованием  $\text{Cu } K_{\alpha}$ -излучения по стандартной методике. Съёмку отдельных дифракционных пиков для определения размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) проводили по точкам с шагом  $0.01^{\circ}$ . Аппаратные искажения определяли съём-

кой линий эталонного образца (кварц). Размер ОКР оценивался по формуле Дебая–Шеррера.

ИК-спектроскопию проводили на ИК-Фурье спектрометре SPECTRUM 100 (Perkin Elmer).

*Результаты и обсуждение.* Исследование фазовых превращений  $\text{AlOOH}_{\text{микро}}$  и  $\text{AlOOH}_{\text{нано}}$  в условиях равновесного нагрева показало, что кинетика структурно-фазовых превращений при разложении ПБ различна. В диапазоне температур 600–1050 °С (время выдержки 2 часа) фазовые превращения при разложении  $\text{AlOOH}_{\text{микро}}$  и  $\text{AlOOH}_{\text{нано}}$  протекают одинаково, а последовательность фаз  $\text{Al}_2\text{O}_3$  соответствует схеме ПБ  $\rightarrow \gamma \rightarrow \delta + \theta$ . Различие проявляется при переходе  $\delta + \theta \rightarrow \alpha$ . Для  $\text{AlOOH}_{\text{микро}}$  граница перехода  $\delta + \theta \rightarrow \alpha$  лежит между 1050 и 1100 °С, и переход в пределах этой границы практически полный. Для  $\text{AlOOH}_{\text{нано}}$  по мере увеличения температуры с 1050 до 1150 °С количество  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  растёт, а количество  $\delta$ - и  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  снижается; полностью однофазный образец  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  удастся получить только при 1200 °С [4].

При лазерной обработке фазовые превращения в  $\text{AlOOH}_{\text{микро}}$  начинались при скоростях сканирования меньше 0.75 м/мин, и при скорости 0.5 м/мин обработанный материал состоял из  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и исходного  $\text{AlOOH}$ . Уменьшение скорости обработки до 0.25 м/мин приводит к увеличению содержания  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и образованию  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; присутствует также заметное количество исходного гидроксида. При снижении скорости до 0.1 м/мин концентрация  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  возрастает. На дифрактограммах хорошо идентифицируются линии  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и слабые линии  $\text{AlOOH}$ .

Фазовые превращения в гидроксида алюминия с нанометровым размером частиц начинаются при скорости 1 м/мин, причем обработанный материал содержит  $\gamma$ -,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  и исходный  $\text{AlOOH}$ . Не исключено наличие промежуточных  $\theta$ - и  $\delta$ -фаз. С уменьшением скорости обработки (0.75–0.5 м/мин) гидроксид полностью переходит в оксиды алюминия. В составе материала, вероятнее всего, присутствуют все низко- и высокотемпературные фазы:  $\gamma$ -,  $\delta$ -,  $\theta$ -,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . При скоростях сканирования 0.25–0.1 м/мин материал состоит из  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  и небольшого количества  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  [5].

В качестве параметра, характеризующего процесс лазерной обработки порошковых материалов, обычно используют энергозатраты:

$$E = P \cdot \tau = P \cdot \frac{D_f}{v}, \quad (1)$$

где  $P$  – мощность лазерного излучения;  $\tau$  – время воздействия лазерного излучения на обрабатываемый материал;  $D_f$  – диаметр пятна,  $v$  – скорость сканирования.

С учетом выражения (1) можно сделать вывод, что структурно-фазовые переходы в  $\text{AlOOH}_{\text{нано}}$  происходят при меньшем энергокладе, чем в  $\text{AlOOH}_{\text{микро}}$ . То есть, кинетика образования оксидных фаз из гидроксидов различного гранулометрического состава при лазерной обработке, на первый взгляд, отличается от равновесного нагрева как по последовательности фазовых переходов, так и по влиянию размеров частиц на состав конечного продукта.

Рассмотрим процесс лазерной обработки более подробно. Особенностью быстрого лазерного нагрева гидроксидов алюминия является интенсивное движение порошка в зоне воздействия (“кипение”). Очевидно, что “кипение” порошка вызвано активной десорбцией воды и разбрасыванием парами частиц порошка. Однако следует отметить три закономерности:

1. Интенсивность “кипения” снижается с уменьшением скорости сканирования и ниже некоторой пороговой скорости прекращается.

2. Для  $\text{AlOOH}_{\text{микро}}$  “кипение” интенсивнее и наблюдается в большем диапазоне скоростей.

3. Интенсивного “кипения”  $\text{AlOOH}_{\text{нано}}$  не наблюдается ниже определенного порога скоростей, даже если основной фазой в результате обработки остается ПБ.

Разницу в интенсивности десорбции при лазерной обработке можно объяснить различием в плотности упаковки частиц и характере пор. Низкая насыпная плотность  $\text{AlOOH}_{\text{нано}}$  говорит о том, что упаковка частиц в данном случае представляет собой цепочечную “древовидную” структуру с большим количеством незамкнутых пор, характерную для упаковки наночастиц [6]. Поскольку насыпная плотность  $\text{AlOOH}_{\text{нано}}$  примерно в 2.6 раза меньше насыпной плотности  $\text{AlOOH}_{\text{микро}}$ , количество выделяющейся воды при лазерном воздействии в первом случае существенно меньше. Выделяющаяся при нагреве вода легко удаляется через крупные поры, снижая интенсивность “кипения”. За счет поглощения в меньшей массе материала температура нагрева обрабатываемого слоя выше, что приводит к частичному разложению  $\text{AlOOH}$  и образованию оксидов алюминия вплоть до  $\alpha$ -фазы уже при высоких скоростях сканирования.

Отметим также, что  $\text{AlOOH}_{\text{нано}}$  является, по сути, аэрогелем. Поэтому не исключено, что его оптические свойства отличны от свойств  $\text{AlOOH}_{\text{микро}}$ . К тому же электронное строение частиц с размером менее 20 нм может отличаться от электронного строения крупных частиц, поэтому будут отличны и элементарные акты поглощения излучения.

Обработанные лазерным излучением  $\text{AlOOH}_{\text{микро}}$  и  $\text{AlOOH}_{\text{нано}}$  в зависимости от энергоклада можно разделить на отдельные области фазового состава (рис. 1). В

пределах каждой области фазовый состав одинаков, и дифрактограммы образцов либо точно совпадают по абсолютной интенсивности пиков, либо незначительно отличаются интенсивностью линий  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Из-за различной насыпной плотности порошков для сравнительной оценки логичнее использовать удельный энерговклад в 1 моль:  $E_{\text{уд}} = ME_{\Sigma}/m$ , где  $M$  – молярная масса  $\text{AlOOH}$ ,  $m$  – масса  $\text{AlOOH}$  в зоне лазерного воздействия.

На рис. 1  $E_{\Sigma} = nE$  – суммарный энерговклад в зону лазерного воздействия;  $n$  – количество обработок;  $E_{\text{уд}}$  – удельный энерговклад в 1 моль; ПБ –  $\text{AlOOH}$  псевдобемит;  $\alpha, \gamma, \delta, \theta$  – соответствующие фазы  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; нижний индекс (сл) означает, что интенсивность линии слабая, незначительно превышает уровень фона. При расчете  $E_{\text{уд}}$  считалось, что излучение проникает на всю глубину обрабатываемого слоя, и вся энергия идет на нагрев. Насыпные плотности  $\text{AlOOH}_{\text{микро}}$  и  $\text{AlOOH}_{\text{нано}}$  полагались 0.8 и 0.3 г/см<sup>3</sup> соответственно.

В области I присутствует только  $\text{AlOOH}$ , причем интенсивности дифракционных линий при разных режимах обработки отличаются не более чем на 20%. В области II основная фаза –  $\text{AlOOH}$ , на дифрактограммах хорошо заметны также линии  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . В области III появляются слабые линии  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . В области IV линии  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  сравнимы по интенсивности с линиями ПБ и, вероятно, появляются  $\delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Область V отличается

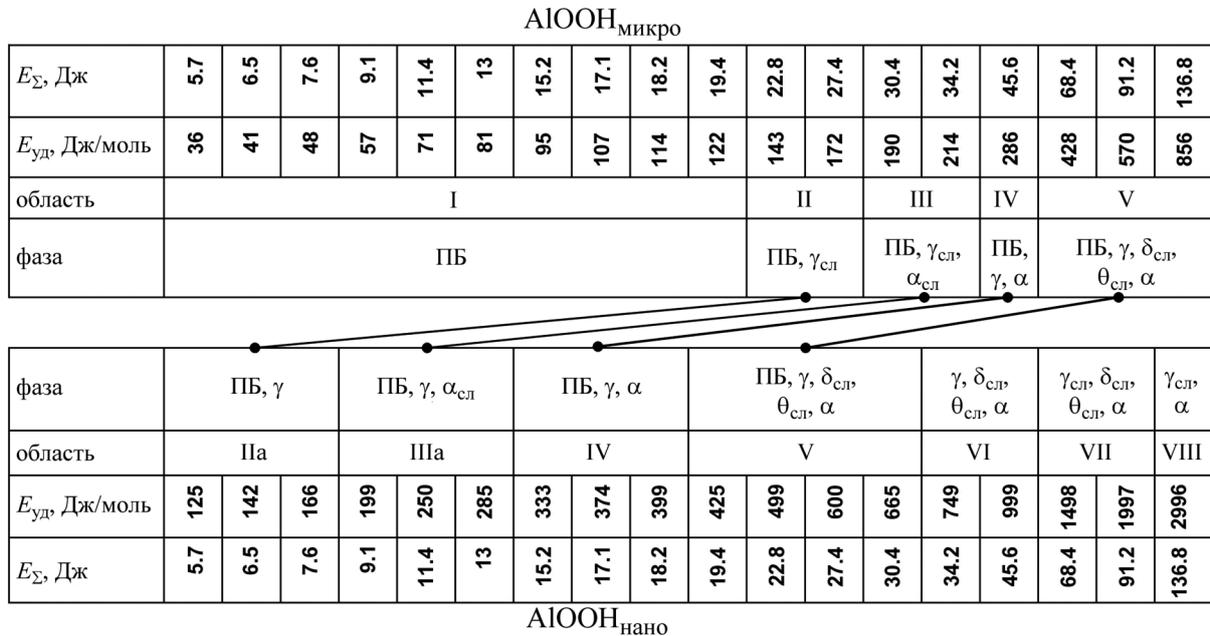


Рис. 1: Фазовый состав образцов в зависимости от режимов лазерной обработки.

от области IV соотношением фаз. В этой области хорошо заметны линии  $\delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , а интенсивность линий  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  в 2–3 раза больше аналогичных в области IV. В зоне VI основные фазы –  $\delta$ - и  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; возможно, присутствует также  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . В целом, для областей IV, V, VI с увеличением энерговклада происходит рост интенсивности линий  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  и заметное снижение уровня фона со стороны малых углов.

Из рис. 1 видно, что различие в фазовом составе  $\text{AlOOH}_{\text{нано}}$  и  $\text{AlOOH}_{\text{микро}}$  при одинаковых параметрах лазерной обработки вызвано различием в удельных энерговкладах. При одинаковых удельных энерговкладах фазовый состав образцов из  $\text{AlOOH}_{\text{нано}}$  и  $\text{AlOOH}_{\text{микро}}$  совпадает, а их дифрактограммы схожи (области IV, V, VI). Отсюда следует, что при анализе лазерной (и лучевой вообще) обработки мелкодисперсных порошковых материалов корректнее использовать не энерговклад в зону лазерного воздействия, а удельный энерговклад, например, в 1 моль.

Минимальные и максимальные размеры ОКР  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , полученного из  $\text{AlOOH}_{\text{микро}}$  и  $\text{AlOOH}_{\text{нано}}$ , печным и лазерным синтезом одинаковы и равны 50 и 90 нм соответственно. Размеры ОКР  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , полученного лазерной обработкой, зависят от лазерного энерговклада при одной обработке и количества последовательных обработок.

В рассматриваемом случае, поскольку размер частиц  $\text{AlOOH}_{\text{нано}}$  и ОКР  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  отличаются почти на порядок, определяющую роль в образовании  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  должны играть не только диффузия, но и спекание частиц. При этом, исходя из результатов синтеза  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  в электропечи, для получения необходимого размера зерна  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  спеканием температуры лазерного нагрева должны превышать 1300 °С. Для гидроксидов с большим размером зерна (более 50 нм) основную роль в образовании  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  играют диффузионные процессы. Можно предположить, что при увеличении температуры печного нагрева разница в скорости образования  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  из  $\text{AlOOH}_{\text{микро}}$  и  $\text{AlOOH}_{\text{нано}}$  будет уменьшаться.

Отмеченное выше не исключает, однако, того, что в условиях быстрого лазерного нагрева температуры фазовых переходов и кинетика спекания могут существенно отличаться от равновесной диаграммы состояний.

*Заключение.* Проведенные исследования по лазерной обработке псевдобемита  $\text{AlOOH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  с микронным и нанометровым размером частиц показали, что различие процессов обработки вызвано отличием упаковок нано- и микрочастиц в обрабатываемом слое, а также различным распространением и поглощением лазерного излучения в порошках с микронным и нанометровым размером частиц.

Фазовый состав оксидов, полученных из псевдобемитов с микронным и нанометровым размером частиц, определяется удельным энерговкладом в обрабатываемый материал.

Основными фазами, формирующимися при лазерном нагреве, являются  $\gamma$ ,  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , количество  $\delta$ ,  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  мало. Минимальный размер ОКР корунда не зависит от размера частиц исходного псевдобемита и равен примерно 50 нм. Определяющее значение при образовании  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  из псевдобемита с нанометровым размером частиц имеет спекание частиц.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] Н. А. Пахомов, Р. А. Буянов, *Кинетика и катализ* **46**(5), 711 (2005).
- [2] М. И. Алымов, *Порошковая металлургия нанокристаллических материалов* (М., Наука, 2007).
- [3] И. В. Саблукова, Е. Ю. Тарасова, И. В. Шишковский и др., “Способ приготовления оксидных катализаторов”. Патент РФ № 2188709 от 10.09.2002.
- [4] С. И. Кузнецов, Е. Ю. Тарасова, А. Л. Петров и др., тезисы докладов третьей Всероссийской конференции по наноматериалам НАНО-2009, Екатеринбург, Россия, 2009 (Уральское издательство, Екатеринбург, 2009), с. 383.
- [5] Е. Ю. Тарасова, С. И. Кузнецов, А. Л. Петров и др., сборник материалов IV Всероссийской конференции по наноматериалам НАНО 2011, Москва, Россия, 2011 (ИМЕТ РАН, Москва, 2011), с. 130. [http://nano.imet-db.ru/materials\\_NANO\\_2011.pdf](http://nano.imet-db.ru/materials_NANO_2011.pdf)
- [6] Г. Ш. Болтачев, Н. Б. Волков, *ЖТФ* **81**(7), 18 (2011).

Поступила в редакцию 7 июля 2017 г.