

УДК 546.621:542.12.22

ЗАРОЖДЕНИЕ И РОСТ МИКРОКРИСТАЛЛОВ КОРУНДА ПРИ ТЕРМООБРАБОТКЕ ГИДРАРГИЛЛИТА В АТМОСФЕРЕ ПАРА ВОДЫ

Ю. Д. Ивакин, А. И. Зуй, Г. П. Муравьева, М. Н. Данчевская

(кафедра физической химии)

Исследован процесс формирования микрокристаллов корунда при термопаровой обработке гидраргиллита ($P_{H_2O} = 24$ МПа, $T = 400^\circ$). Образование мелкокристаллического корунда протекает в твердой фазе при последовательном превращении гидраргиллита $\{Al(OH)_3\}$ в бемит $\{AlO(OH)\}$ и затем в корунд $\{\alpha-Al_2O_3\}$. Стадии появления корунда предшествует длительный индукционный период. Кинетика образования корунда описывается уравнением Ерофеева для случая разветвленного цепного зародышеобразования. Появление корунда начинается с образования тонких гексагональных пластин. Рост образовавшихся кристаллов корунда происходит по двум механизмам: поверхностного растекания и ориентированного наращивания. С ростом нарушений структуры гидраргиллита, происходящих при механической обработке, скорость зародышеобразования корунда увеличивается. При этом наблюдается уменьшение наиболее вероятного размера кристаллов корунда от 42,5 до 18 мкм. Аморфизация гидраргиллита при механическом воздействии приводит к уменьшению скорости зародышеобразования корунда.

Спонтанное образование кристаллов корунда и роста монокристалла на затравке в гидротермальных условиях осуществлены ранее [1, 2] с использованием щелочных растворов (10%-е растворы NaOH, KOH, Na_2CO_3 ,

$NaHCO_3$ и др.) в области температур 530–600°. Установлено, что минимальное давление, при котором достигаются заметные скорости роста граней, составляет ~100 МПа. В этих условиях, по данным [1], лимитирующей стадией

является стадия роста. Скорости роста граней линейно увеличиваются с пересыщением раствора в зоне роста. В области низких давлений пара воды ($P_{H_2O} < 30$ МПа) растворимость корунда в чистой воде крайне мала. Даже при давлении пара воды 50 МПа и 400° молярная концентрация алюминия в растворе, по данным [3], составляет всего $3,16 \cdot 10^{-3}$. В [4–6] установлено, что термообработка гидраргиллита или оксида алюминия при низких давлениях пара воды ($P < 30$ МПа) и температуре $380\text{--}400^\circ$ приводит к твердофазному превращению гидраргиллита в бемит, а затем бемита в термодинамически устойчивую фазу – $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (корунд). Показано [7, 8], что механическая активация гидраргиллита ускоряет эти процессы. Конечный продукт превращения – мелкокристаллический корунд – представляет собой мелкие (3–300 мкм) хорошо ограненные кристаллы. Их чистота определяется содержанием примесей в исходном гидраргиллите. В случае использования промышленного гидраргиллита марки ГД00 сумма примесей в наиболее чистых образцах синтезированного корунда составила $2 \cdot 10^{-2}$ %.

В настоящей работе с помощью методов рентгенофазового анализа, гранулометрии, оптической и электронной микроскопии исследуются процессы зарождения и роста кристаллов корунда из исходного и механически активированного гидраргиллита в условиях термодинамической обработки.

Экспериментальная часть

В работе использовали гидраргиллит квалификации ГД00 производства Бокситогорского глиноземного комбината. Он представляет собой сростки нескольких призматических кристаллов, имеющих 10–20 мкм в поперечнике и длину 20–60 мкм (общий размер сростков составляет 20–80 мкм).

Механическую активацию гидраргиллита осуществляли в лабораторной вибрационной мельнице с герметичным барабаном объемом 27 см³. В качестве мелющих тел использовали стальные шары (70 шт) со средним

диаметром 4,5 мм и общей массой 44 г (частота вибрации 27 гц, амплитуда колебаний 13 мм). Масса гидраргиллита 2 г. Температура барабана в течение механической обработки не превышала 70° .

Термопаровую обработку (ТПО) гидраргиллита проводили в лабораторных автоклавах объемом 17 см³. Для создания давления на дно автоклава (без контакта с гидраргиллитом) заливали воду с таким расчетом, чтобы вместе с водой, выделяющейся при разложении гидраргиллита, объем воды (около 2 мл) составлял 20% от свободного объема автоклава. Термопаровую обработку гидраргиллита проводили параллельно в двух автоклавах. Навеску гидраргиллита помещали в стакан из нержавеющей стали с крышкой, который устанавливали в автоклав на подставку выше уровня воды. После герметизации автоклава помещали в печь СНОЛ-3,5.3,5.3,5/3-ИЗ, нагретую до 400° . Разогрев автоклавов до 400° происходил за 1 ч. Давление пара воды при этой температуре составляло 22 МПа. В процессе образования корунда давление повышалось до 24 МПа. Автоклавы выдерживали в изотермическом режиме в течение заданного времени, затем резко охлаждали, погружая его нижнюю часть в воду. При этом внутри автоклава вода конденсировалась на дне ниже стакана с образцом, который оставался сухим. Образец извлекали из автоклава и исследовали физико-химическими методами.

Количественный рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН-3М в отфильтрованном Cu-K_α -излучении с использованием градуировочной зависимости, построенной по эталонным смесям бемита и корунда. Для измерения распределения частиц по размерам использовали сканирующий фотоседиментограф «Анализете 20», предназначенный для автоматического гранулометрического анализа в диапазоне размеров частиц от 0,5 до 500 мкм. Седиментационной жидкостью служил изопропанол или этиленгликоль. Коэффициент формы частиц был принят равным единице. Морфологию кристаллов определяли с помощью электронных микроскопов BS-301, JEOL JSM-840A и оптического микроскопа ПОЛАМ.

Результаты и их обсуждение

При нагревании автоклава до температур около 200° гидраргиллит начинает превращаться в бемит и при достижении 400° превращение в бемит уже завершено. Превращение бемита в корунд имеет длительный индукционный период, в течение которого происходит упорядочение структуры бемита [8]. Затем появляются слабоупорядоченные кристаллы корунда, структура которых быстро совершенствуется [8]. На рис. 1 представлена кинетическая кривая образования корунда в этих условиях. Анаморфоза кинетической кривой в координатах $\ln[-\ln(1 - \alpha)] - t$ представляет собой прямую линию. Потенцирование уравнения $\ln[-\ln(1 - \alpha)] = kt + c$ позволяет получить выражение для степени превращения бемита в корунд:

$$\alpha = 1 - \exp(-e^{kt+c}) \quad (1)$$

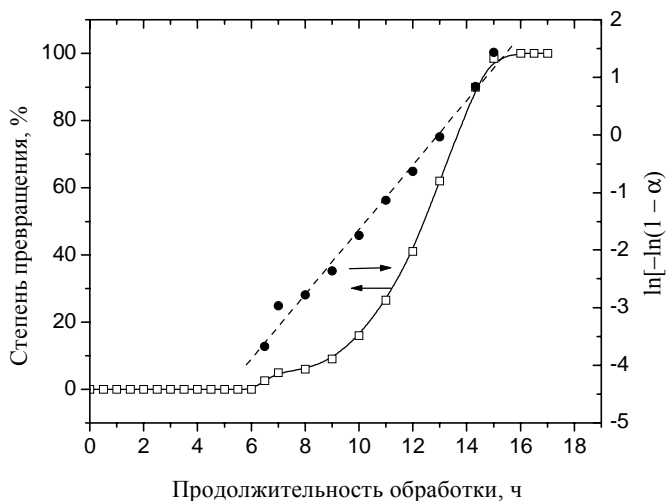


Рис. 1. Кинетика превращения гидраргиллита в корунд при температуре 400° и давлении пара воды 24 МПа ($k_N = 1,57 \cdot 10^{-4} \text{c}^{-1}$)

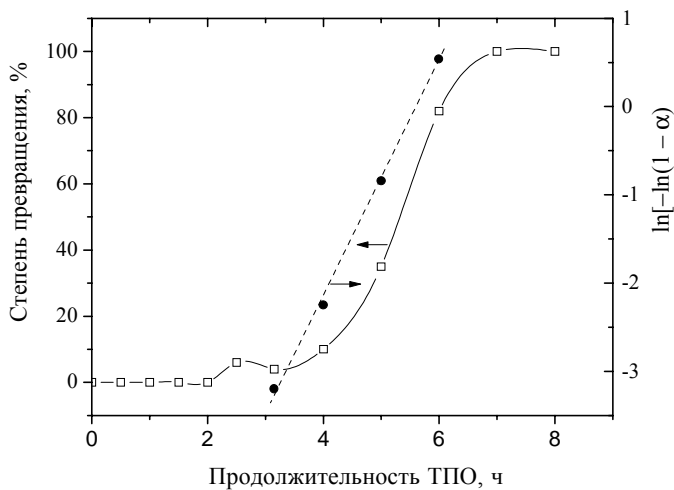


Рис. 2. Кинетика образования корунда при ТПО гидрагиллита, подвергнутого механической обработке в течение 5 ч ($k_N^* = 3,68 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$)

с точкой перегиба кинетической кривой при значении $\alpha = 0,63$ (рис. 1). Причем кинетическая кривая в интервале времен от начала образования корунда до точки перегиба описывается экспонентой. Такое превращение относится [9, 10] к классу реакций, обусловленных зародышеобразованием по разветвленному цепному механизму.

Скорость зародышеобразования можно получить, полагая [9] для цепного разветвленного механизма образования зародышей $dN/dt = k_N N$. Отсюда получаем:

$$dN/dt = k_N N_0 \exp(k_N t),$$

где N – число зародышей, k_N – константа зародышеобразования.

Считая, что превращение в корунд зависит от скорости зародышеобразования и скорости химической стадии превращения бемита, расположенного в окрестности зародыша корунда, получаем вероятность превращения $p = k_G k_N N_0 \exp(k_N t)$. Здесь k_G – константа скорости роста кристалла, обусловленная скоростями дегидроксилирования бемита и упорядочения возникающей структуры корунда. Подставляя, согласно Ерофееву [13], вероятность превращения p в уравнение для степени превращения

$$A = 1 - \exp\left\{-\int_0^t p dt\right\}$$

можно получить после интегрирования окончательное выражение для степени превращения

$$A = 1 - \exp\left(-e^{k_N t + c} + e^c\right), \quad (2)$$

соответствующее экспериментальной зависимости (1) превращения бемита в корунд. Здесь $e^c = k_G \cdot N_0$. Для кинетической кривой, приведенной на рис. 1, $k_N = 1,57 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$.

Механическая обработка гидрагиллита в течение 10 мин приводит к увеличению скорости образования корунда при сохранении 6-часового индукционного периода [8]. При увеличении длительности механической обработки гидрагиллита до 2 и 5 ч индукционный период

сокращается до 3 и 2 ч соответственно [8]. Кинетика образования корунда из гидрагиллита, подвергнутого механической обработке в течение 5 ч, показана на рис. 2. Превращение описывается уравнением того же вида, но величина константы скорости зародышеобразования $k_N^* = 3,68 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$ будет в 2,34 раза больше, чем в случае исходного гидрагиллита.

Скорость зародышеобразования влияет на размеры формирующихся кристаллов корунда. На рис. 3 в виде интегральных и дифференциальных кривых распределения частиц по размерам приведены результаты гранулометрического анализа образцов корунда, полученных из гидрагиллита в исходном состоянии и подвергнутого 5-часовой механической обработке. Изменение размеров кристаллов корунда и константы скорости зародышеобразования в зависимости от длительности механической обработки гидрагиллита показано на рис. 4. Видно, что с ростом продолжительности механической обработки гидрагиллита размер кристаллов корунда достигает минимума, а затем увеличивается. Антибатный характер зависимостей константы скорости зародышеобразования и размера кристаллов от продолжительности механической обработки свидетельствует о том, что изменение размера кристаллов связано с изменением скорости стадии зародышеобразования. На рис. 5 представлена зависимость размера кристаллов корунда от величины константы зародышеобразования. Пропорциональное снижение размера кристаллов корунда с ростом константы зародышеобразования сохраняется в течение 2 ч механической обработки гидрагиллита. Более продолжительное механическое воздействие (в течение 5 ч), вызывает аморфизацию гидрагиллита [7]. Это сопровождается снижением константы зародышеобразования и укрупнением кристаллов корунда.

Из полученных данных следует, что разупорядочение структуры гидрагиллита, возникающее при механической обработке [11, 12], в определенной степени наследуется [8] бемитом и влияет на его последующие превращения.

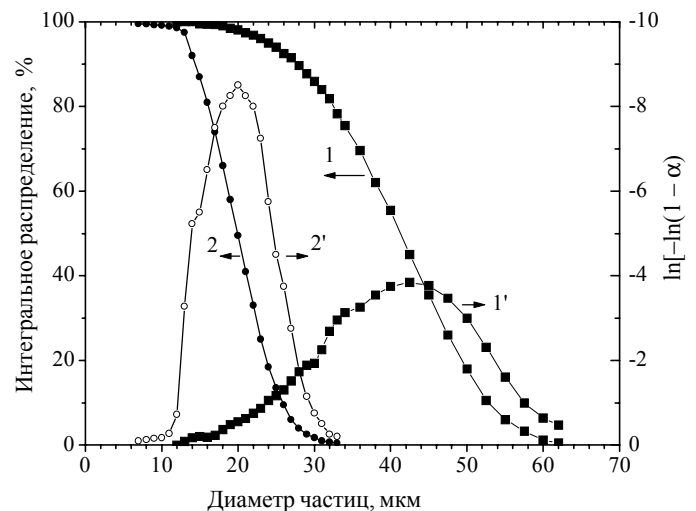


Рис. 3. Гранулометрический состав образцов корунда, полученного из исходного гидрагиллита (1, 1') и из гидрагиллита, механически активированного в течение 5 ч (2, 2'). 1, 2 – интегральные кривые (суммарные кривые по плюсу); 1', 2' – дифференциальные кривые (плотность распределения по размеру частиц)

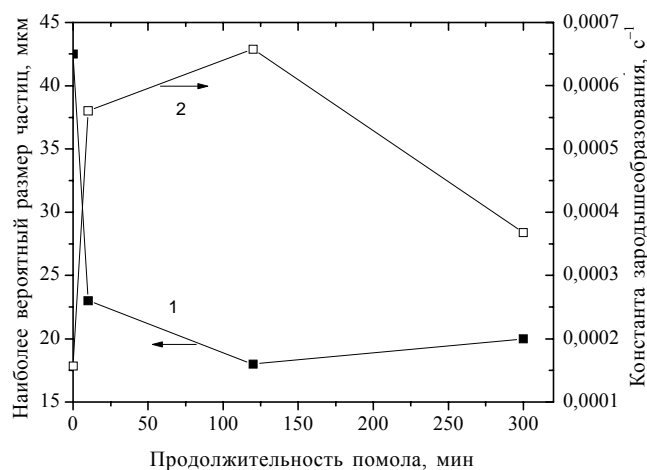


Рис. 4. Зависимость размера кристаллов корунда (1) и константы скорости зародышеобразования (2) от продолжительности механической обработки гидраргиллита

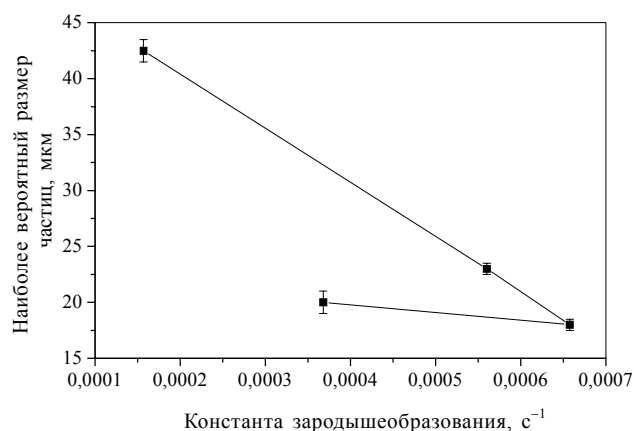


Рис. 5. Зависимость размера кристаллов корунда от величины константы зародышеобразования

Зарождение бемита с последующим его превращением в корунд начинается в тонких пластинках гидраргиллита, образующихся [11] при расщеплении кристаллов по плоскостям (001) с разрывом водородных связей и смещением гидроксильных пакетов в результате ударно-сдвигового воздействия при мехобработке. Пластинки имеют округлую форму (размер 30–50 нм) и расположены параллельно друг другу. С увеличением времени механической активации толщина пластинок уменьшается и начинается деформация структуры гидраргиллита в пределах пластинок (при временах активации >1 ч [12]). При этом гидроксил-ионы, находящиеся в координационной сфере алюминия, взаимодействуют между собой с образованием молекул воды, которые остаются в координационной сфере ионов алюминия [11, 12]. После пяти часов активации переход гидроксил-ионов в координационно-связанную воду и аморфизация гидраргиллита заканчиваются [12]. Таким образом, механическая обработка гидраргиллита приводит к появлению в структуре бемита дефектов, ускоряющих два различных процесса: преобразование структуры бемита, предшествующее зародышеобразованию корунда, и собственно образование зародышей корунда. Индукционный период сокращается с ростом аморфизации гидраргиллита, а увеличение константы зародышеоб-

разования корунда происходит с ростом дефектности пластинок гидраргиллита, сохраняющих кристалличность.

Полученные результаты позволяют заключить, что влияние механической обработки гидраргиллита на размеры кристаллов корунда определяется изменением скорости зародышеобразования при постоянстве скорости роста кристаллов, обусловленном сохранением одинаковых изотермических условий и давления пара воды.

На рис. 6, 7 показаны результаты морфологического исследования процесса зарождения и роста кристаллов корунда. В конце индукционного периода в массе мелких кристаллов бемита, имеющих размеры 0,5–1 мкм, появляются тонкие первичные гексагональные пластинки корунда (рис. 6, а). С ростом времени ТПО размеры пластинок увеличиваются, они утолщаются и образуются изометричные кристаллы корунда. Рост кристаллов корунда происходит по двум механизмам с различными морфологическими признаками. На рис. 6, б, г видно, что рядом с гранью кристалла корунда, почти параллельно ей, из бемита ориентированно образуется первичная пластинка корунда гексагональной огранки. Затем эта пластинка наслаивается на грань кристалла. Следы таких пластинок можно обнаружить на хорошо сформированных гранях кристаллов корунда (рис. 6, в). Кроме того, возможен другой механизм роста кристаллов корунда. На микрофотографии (рис. 6, г) видно, как трансформируются частицы бемита, расположенные на гладких гранях кристаллов корунда. Эти частицы постепенно уменьшаются в размерах и становятся более плоскими, распределяясь по поверхности кристалла благодаря поверхностной диффузии. Причем на промежуточных этапах роста кристаллов корунда (рис. 6, г) на гранях этих частиц наблюдается сравнительно небольшое число пластинок. Это свидетельствует о том, что при выбранных параметрах эксперимента рост обусловлен в основном поверхностным растеканием. Легкость переогранки кристаллов, гладкие грани кристаллов корунда в процессе их роста и сохранение совершенной огранки на всех этапах формирования кристаллов свидетельствуют о высокой подвижности глиноземной матрицы в условиях термодаровой обработки. Механизм возникновения и роста кристаллов корунда в этих условиях близок к механизму кристаллизации труднорастворимых веществ [14, 15] в водных растворах. Согласно представлениям об этом механизме [15], началом образования новой фазы является возникновение рентгеноаморфных первичных частиц, подвергающихся далее воздействию двух конкурирующих процессов: агрегированию и кристаллизации внутри объема первичных частиц. Рост вторичных частиц происходит за счет ориентированного «прирастания» первичных частиц.

Подобные процессы наблюдаются [16–18] при структурировании аморфного кремнезема и других оксидов в условиях термодаровой обработки. Высокая твердофазная подвижность оксидов и упорядочение их структуры при термодаровой обработке определяются [19–21] процессами обратимого дегидроксилирования с многократным разрывом и новым образованием связей Me–O в условиях квазиравновесия твердой фазы с паром воды.

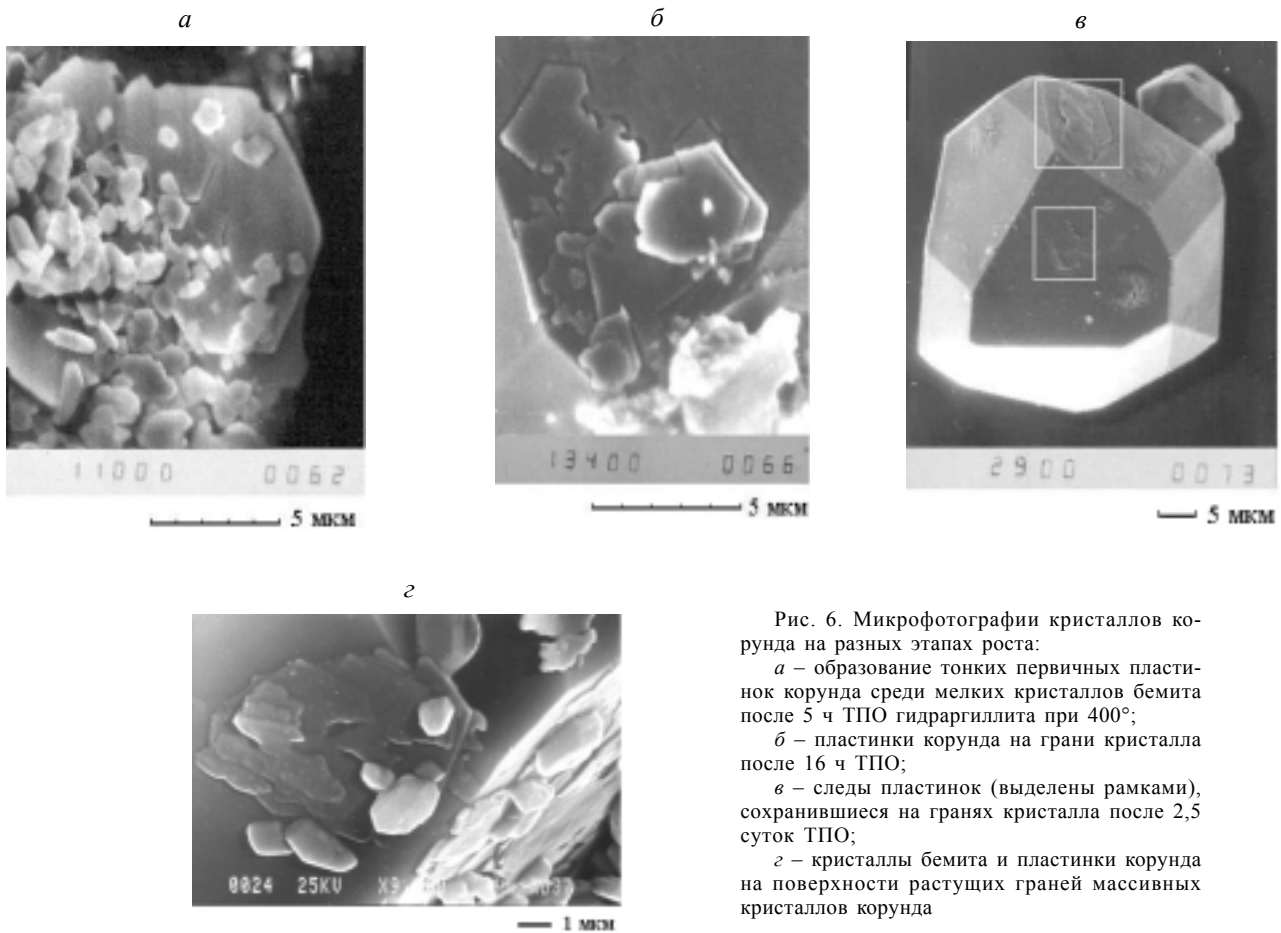


Рис. 6. Микрофотографии кристаллов корунда на разных этапах роста:

а – образование тонких первичных пластинок корунда среди мелких кристаллов бемита после 5 ч ТПО гидраргиллита при 400°;

б – пластинки корунда на грани кристалла после 16 ч ТПО;

в – следы пластинок (выделены рамками), сохранившиеся на гранях кристалла после 2,5 суток ТПО;

г – кристаллы бемита и пластинки корунда на поверхности растущих граней массивных кристаллов корунда

Работа выполнена при финансовой поддержке Международного научно-технического центра (грант № 1381).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Кузнецов В.А. Кристаллография. 1965. 10. С. 663.
- Кузнецов В.А. Кристаллография. 1967. 12. С. 702.
- Walther J.V. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1997. **61**. С. 4955.
- Усов Л.В., Панасюк Г.П., Лазарев В.Б. // *ЖНХ*. 1990. **35**. С. 2464, С. 2741.
- Данчевская М.Н., Ивакин Ю.Д., Торбин С.Н. и др. Способ получения мелкокристаллического корунда. Пат. РФ 2077157 кл. С 01 F 7/02, бил. №10, 10.04.1997.
- Lazarev V.B., Panasyuk G.P., Voroshilov I.L., Budova G.P., Danchevskaya M.N., Torbin S.N., Ivakin Yu.D. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1996. **35**. P. 3721.
- Danchevskaya M.N., Ivakin Yu.D., Martynova L.F., Zuy A.I., Muravieva G.P., Lazarev V.B. // *J. Therm. Analysis*. 1996. **46**. P. 1215.
- Данчевская М.Н., Ивакин Ю.Д., Муравьева Г.П., Зуй А.И. // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия*. 1997. **38**. С. 21.
- Браун М., Доллимор Д., Галвей А. Реакции твердых тел. М., 1983.
- Дельмон Б. Кинетика гетерогенных реакций. М., 1972.
- Парамзин С.М., Криворучко О.П., Золотовский Б.П., Буянов Р.А., Малахов В.В., Крюкова Г.Н., Болдырева Н.Н. // *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*. 1984. Вып. 6. № 17. С. 39.
- Зуй А.И. Влияние механической активации гидраргиллита на его структурные превращения. Дис. ... канд. хим. наук. 1997.
- Ерофеев Б.В. // *ДАН СССР*. 1946. ЛП. №6. С. 515.
- Буянов Р.А., Криворучко О.П. // *Кинетика и катализ*. 1976. XVII. вып. 3. С. 765.
- Портнов Л.П., Филиппов Г.Г., Виленкина Л.В., Горбунов А.И. // *ДАН СССР*. 1982. **266**. С. 1174.
- Danchevskaya M.N., Torbin S.N., Muravieva G.P., Ovchinnikova O.G., Ivakin Yu.D. // *Reactivity of Solids*. 1988. **5**. P. 293.
- Данчевская М.Н., Панасюк Г.П., Лазарев В.Б. // *Ж. Всесоюз. хим. об. им. Д.И. Менделеева*. 1991. **36**. С. 706.
- Danchevskaya M.N., Ivakin Yu.D., Torbin S.N. *Proceedings of the 7-th Meeting on Supercritical Fluids. Particles Design, Materials and Natural Products Processing*, 2000. **1**. P. 185.
- Ивакин Ю.Д., Муравьева Г.П., Торбин С.Н., Данчевская М.Н. // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия*. 1997. **38**. С. 312.
- Ivakin Yu.D., Danchevskaya M.N., Muravieva G.P. // *High Pressure Research*. 2000. **20**.
- Ivakin Yu.D., Danchevskaya M.N., Torbin S.N., Kreisberg V.A., Martynova L.F. *Proceedings of the 7-th Meeting on Supercritical Fluids. Particles Design, Materials and Natural Products Processing*. 2000. **1**. P. 525.

Поступила в редакцию 6.03.01