

ИЗУЧЕНИЕ МОРФОЛОГИИ МИКРОКРИСТАЛЛОВ КОРУНДА, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ТЕРМООБРАБОТКЕ ГИББСИТА В ЗАМКНУТОМ ОБЪЕМЕ

А.В. Толчев, Д.Г. Клещев, В.И. Лопушан, Д.Д. Ларин

Методами рентгенографии и атомно-силовой микроскопии исследованы морфология и форма микрокристаллов корунда ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), формирующихся в процессе термообработки в замкнутом объеме образцов $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$ (гиббсит) с заданной степенью дисперсности. Показана возможность получения монокристаллических и монодисперсных микрокристаллов корунда с гексагональной огранкой.

В работах [1-3] был описан эффект инициирующего влияния паров воды, выделяющейся при химических превращениях гидроксидов, на формирование оксидной фазы. В частности, показано, что при термообработке в замкнутом объеме в условиях повышенного парциального давления паров воды, гиббсит ($\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$) в интервале 180-375 °С испытывает превращение в оксигидроксид алюминия модификации бемит, а при более высоких температурах бемит превращается в оксид алюминия модификации корунд ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), минуя стадии формирования промежуточных метастабильных полиморфных модификаций Al_2O_3 , как это происходит при термообработке на воздухе. Сделано предположение, что превращения гиббсит \rightarrow бемит и бемит \rightarrow корунд сопровождаются растворением кристаллов неравновесной фазы, образованием и ростом кристаллов равновесной фазы (механизм «растворение-осаждение»-РО), причем лимитирующей стадией этих превращений может выступать как стадия образования зародышей равновесной фазы, так и массопереноса кристаллообразующего вещества к зародышам.

Исходя из рассматриваемого в [1-3] механизма РО, можно предположить, что микрокристаллы корунда должны иметь форму близкую к равновесной для данной фазы, например, в виде гексагональных монокристаллов с узким распределением по размеру.

Целью данной работы являлось исследование морфологии и формы микрокристаллов корунда, формирующихся в процессе термообработки в замкнутом объеме образцов гиббсита с заданной степенью дисперсности.

Объектами исследования являлись образцы гидроксида алюминия различной степени дисперсности. В качестве исходного использовали технический гидроксид алюминия, который по данным [3-5] характеризуется составом (мас. %): $\text{Al}_2\text{O}_3 - 64,2 \pm 0,5$; $\text{H}_2\text{O} - 35,5 \pm 0,5$; $\text{Me}_2\text{O} - 0,4 \pm 0,1$.

При выполнении работы использовали методы рентгенографии, оптической и атомно-силовой микроскопии. Рентгенографический анализ образцов проводили на дифрактометре ДРОН-3 с использованием фильтрованного CuK_α или CoK_α излучения. Съемку рентгенограмм проводили методом непрерывного сканирования в диапазоне углов дифракции θ от 50 до 500, скорость вращения образца варьировали от 0,25 до 1,0 град/мин. Для определения интегральной интенсивности дифракционных максимумов их сканировали по точкам: шаг сканирования по углу 2θ составлял 0,050; время счета импульсов - 40 с.

Фазовый состав исследуемых образцов определяли путем анализа углового местоположения дифракционных максимумов и их относительных интенсивностей. По формуле Вульфа-Брэгга

вычисляли экспериментальные значения межплоскостных расстояний $d_{hkl}^{\text{эксн}}$. Погрешности в оп-

ределении $d_{hkl}^{\text{эксн}}$ и относительных интенсивностей $I_{(hkl)_{\text{омн}}}^{\text{эксн}} = \frac{I_{hkl}^{\text{эксн}}}{I_0}$, где $I_{hkl}^{\text{эксн}}$ - интегральная ин-

тенсивность рефлекса с индексами Миллера (hkl); а I_0 - интенсивность самого интенсивного максимума, присутствующего на рентгенограмме дифракционных максимумов, не превышали 1

и 10 %, соответственно. Идентификацию фазового состава образцов проводили исходя из сопоставления набора $d_{hkl}^{эксп}$ и $I_{(hkl)отн}^{эксп}$ с данными [6].

Микроскопические исследования проводили по стандартным методикам, изложенным в инструкции по эксплуатации к приборам. Увеличенное изображение наиболее характерных фрагментов исследованных объектов фотографировали с помощью цифровой видеокамеры.

Для получения образцов корунда использовали специально подготовленную муфельную печь, предварительно нагретую до 450 °С, в которую помещали титановые толстостенные герметично закрывающиеся капсулы с гиббситом, объемом 0,003 дм³. Полнота загрузки капсул составляла 12,5 % объемных. Время термообработки составляло 6 ч, после чего капсулы вынимали из муфельной печи, охлаждали под струей воды до комнатной температуры и вскрывали. Точность поддержания заданной температуры составляла ±5 °С.

Исходный образец гиббсита характеризуется высокой степенью полидисперсности. Кристаллы имеют таблитчатую (пластинчатую) форму, размером от нескольких единиц или десятков до сотен микрометров в поперечнике (рис. 1). Согласно данным лазерного седиментационного анализа, средний размер частиц образцов составляет ~100 мкм.

Исходный образец подвергали классификации на ситах с диаметром ячеек 100 и 140 мкм. Это позволило получить довольно однородную по размеру фракцию гиббсита с размером частиц от 100 до 140 мкм, которая по данным оптической микроскопии состоит из таблитчатых кристалликов, форма которых близка к округлой или гексагональной (рис. 2).

Рассмотрим полученные экспериментальные данные. На рентгенограммах образцов, полученных в процессе термообработки в замкнутом объеме образцов гиббсита с заданной степенью дисперсности (рис.3), присутствует набор дифракционных максимумов, удовлетворительно идентифицирующихся в рамках гексагональной сингонии, к которой, согласно данным [4-6], относится оксид алюминия α-модификации.

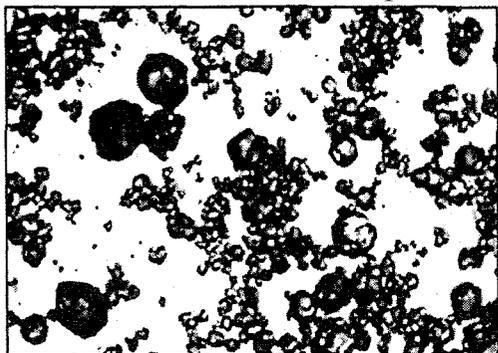


Рис. 1. Микрофотография образца исходного гиббсита, масштаб: 1 см – 150 мкм

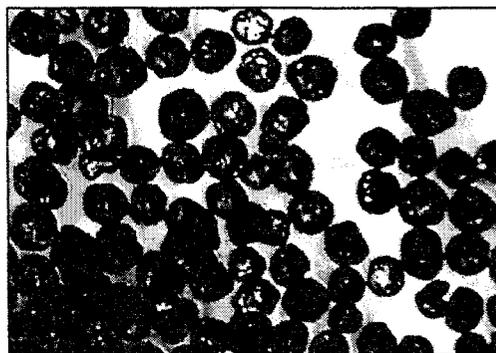


Рис. 2. Микрофотография образца фракции гиббсита 100–140 мкм, масштаб: 1 см – 150 мкм

Методами оптической микроскопии были определены средние размеры формирующихся кристаллов корунда. Так, образец корунда, полученный термообработкой гиббсита фракции 100-

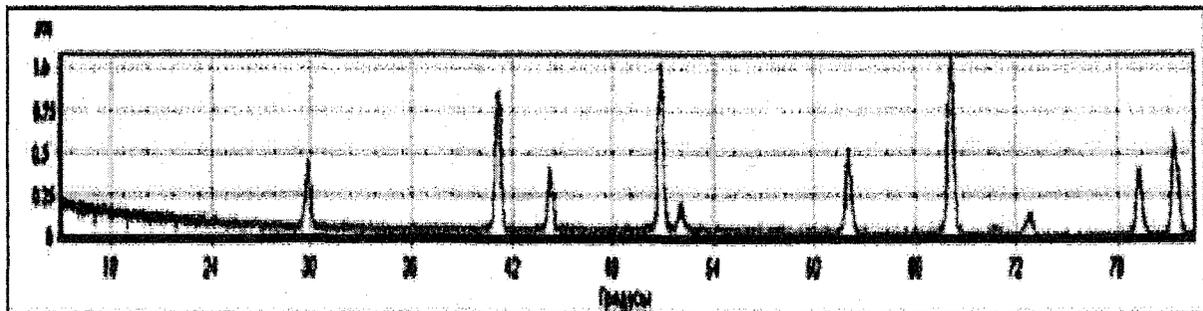


Рис. 3. Фрагмент рентгенограммы образца корунда, полученного термообработкой в замкнутом объеме фракции гиббсита 100–140 мкм. Излучение – Co K_α

140 мкм, представляет собой довольно монодисперсную систему, состоящую из монокристаллов с гексагональной огранкой, средний размер которых составляет ~100 мкм (рис. 4). Для подтвер-

ждения предположения о том, что полученный образец состоит из монокристаллических частиц, были проведены исследования морфологии частиц методом атомно-силовой микроскопии.

На микрофотографии (рис. 5) представлен фрагмент отдельного кристаллика корунда, полученного термообработкой фракции гиббситта 100-140 мкм в замкнутом объеме при 450 °С. Следует отметить, что кристаллик корунда имеет огранку, близкую к гексагональной, отчетливо видны грани и ступени роста. Блочность и мозаичность, межзеренные границы, характерные для поликристаллических тел отсутствуют. Полученные экспериментальные данные позволяют сделать вывод о том, что, действительно формирование корунда в замкнутом объеме осуществляется в рамках механизма «растворение-осаждение» и сопровождаются растворением кристаллов неравновесной фазы, образованием и ростом кристаллов равновесной фазы. Подтверждением этому является гексагональная форма монокристаллических частиц, характерная для структуры корунда [4, 5].

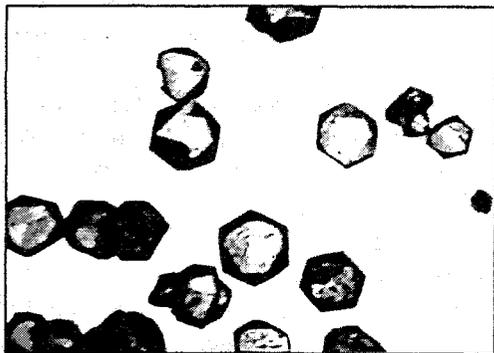


Рис. 4. Микрофотография кристаллов корунда, полученного термообработкой образца фракции гиббситта 100–140 мкм. Масштаб: 1 см – 50 мкм

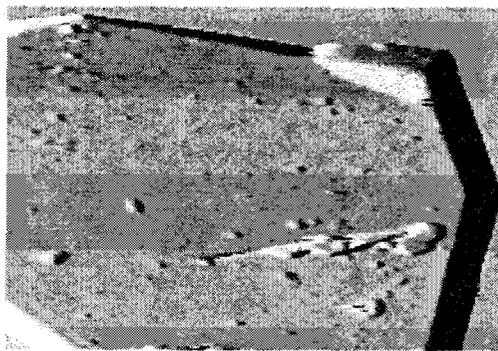


Рис. 5. Фрагмент отдельного кристаллика корунда, полученного термообработкой фракции гиббситта 100–140 мкм. Масштаб: 1 см – 5 мкм

Авторы выражают глубокую благодарность профессору Кундиковой Н.Д. за помощь при проведении исследований методом атомно-силовой микроскопии.

Литература

1. The features of crustal formation during hydrargillite dehydration in a closed spase / A.V. Tolchev, V.I. Lopushan, D.G. Kieschov et al. // Abstracts of III Internanional conference ICSC-99. Obninsk, Russia. 1999. P. 110.
2. Особенности фазо- и кристаллообразования при дегидратации γ -Al(OH)₃ в замкнутом объеме / А.В. Толчев, Д.Г. Клещев, В.И. Лопушан и др. // Тез. докл. IX национальной конференции по росту кристаллов «НКРК-2000». - М., 2000. - С. 621.
3. Толчев А.В., Клещев Д.Г., Лопушан В.И. Химические превращения γ -Al(OH)₃ при термообработке в замкнутом объеме // Неорганические материалы. - Т. 37. - № 12. - 2001. - С. 1493-1496.
4. Уэллс А. Структурная неорганическая химия. В 3 т. Т. 2: Пер. с англ. - М.: Мир. 1987. - 696 с.
5. Годовиков А.А. Минералогия. - 2-е изд., перераб. и доп. - М.: Недра, 1983. - 647 с.
6. ASTM. Powder Diffraction File: Search manual fink method inorganic Cards. NN 7-324, 10-425, 11-517, 11-661, 21-1307 /Swarthmore, Joint. Committee on Powder Diffraction Standard, USA, Pennsylvania, 1977.

Поступила в редакцию 11 сентября 2006 г.