

# РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ГИББСИТА С РАЗЛИЧНОЙ СТЕПЕНЬЮ ДИСПЕРСНОСТИ

А.В. Толчее, Д.Д. Ларин

Методами рентгенографии исследованы параметры элементарной кристаллической ячейки образцов  $\gamma$ -Al(OH)<sub>3</sub> (гиббсит) с различной степенью дисперсности. Выявлена корреляция параметра с элементарной кристаллической ячейки, а так же полуширины дифракционных максимумов на рентгенограммах со средним размером кристаллов гиббсита. Анализируются возможные причины этого эффекта

Природный гидроксид алюминия  $\gamma$ -модификации, известный в литературе как минерал гиббсит или гидрагиллит, входит в состав природных бокситов, являющихся исходным сырьем в производстве алюминия, абразивных материалов, керамики и т.д. [1-4]. Синтетический гиббсит получают гидролизом из раствора алюмосиликата натрия в щелочной среде (способ Байера) или при пропускании через него углекислого газа [2]. Гиббсит кристаллизуется в моноклинной сингонии (пространственная группа симметрии  $P2_1/n$ ;  $z = 6$ ) [1, 4, 5]. Структура его построена из алюмогидроксильных слоев, гидроксильные группы которых образуют искаженную плотную упаковку. Каждый ион алюминия внутри слоя окружен шестью ОН-группами, образующими искаженный октаэдр. Октаэдры сочленены между собой общими ребрами, образуя гексагональную сетку. Алюмогидроксильные слои связаны между собой водородными связями.

Целью данной работы являлось исследование влияния дисперсности на структуру гиббсита и его последующие химические превращения при термообработке в замкнутом объеме при фиксированных температурах.

Объектами исследования являлись образцы гидроксида алюминия различной степени дисперсности. В качестве исходного (далее образец А) использовали технический гидроксид алюминия, который по данным [1-5] характеризуется составом (мас. %): Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 64,2±0,5; H<sub>2</sub>O – 35,5±0,5; Me<sub>2</sub>O – 0,4±0,1. Исходный образец гиббсита (образец А) характеризуется высокой степенью полидисперсности. Кристаллы имеют ярко выраженную таблитчатую (пластинчатую) форму размером от нескольких единиц или десятков до сотен микрометров в поперечнике. Согласно данным лазерного седиментационного анализа, средний размер частиц образцов составляет ~100 мкм.

Образец А подвергали классификации на ситах с диаметром ячеек 160, 100 и 50 мкм. Это позволило выделить четыре фракции гиббсита с размером частиц менее 50 мкм (образец Б), от 50 до 100 мкм (образец В), от 100 до 160 мкм (образец Г), более 160 мкм (образец Д).

При выполнении работы использовали методы рентгенографии, оптической и атомно-силовой микроскопии. Рентгенографический анализ образцов проводили на дифрактометре ДРОН-3 с использованием фильтрованного  $CoK_{\alpha}$ -излучения. Съемку рентгенограмм проводили методом непрерывного сканирования в диапазоне углов дифракции  $\theta$  от 10° до 70°, скорость вращения образца варьировали от 0,25 до 1,0 град/мин. Для определения профиля дифракционных максимумов их сканировали по точкам: шаг сканирования по углу  $2\theta$  – от 0,02 до 0,1°; время счета – 40 и 100 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  $d_{hkl}^{эксн}$ . Погрешности в оп-

ределении  $d_{hkl}^{эксн}$  и относительных интенсивностей  $\beta = \frac{I_{hkl}^{эксн}}{I_0}$ , где  $I_{hkl}^{эксн}$  – интегральная интенсив-

ность 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  $I_{(hkl)_{опи}}^{эксп}$  с данными картотеки ASTM [6]. Параметры элементарной кристаллической ячейки определяли методом независимого эталона (в качестве эталонного вещества использовали поликристаллический MgO квалификации «осч»). Погрешность в определении параметров элементарной ячейки не превышала от 0,005 Å до 0,007 Å, в зависимости от величины параметра.

Рассмотрим полученные экспериментальные данные. На рентгенограммах всех исследуемых образцов присутствует набор дифракционных максимумов, удовлетворительно идентифицирующихся в рамках моноклинной сингонии, к которой, согласно данным [6, 7], относится гиббсит.

Параметры элементарной ячейки  $a$ ,  $b$ ,  $c$  и угол  $\beta$  остальных образцов определяли по дифракционным максимумам с индексами Миллера (411), (314), (024), (314) и соответствующим им экспериментальным значениям межплоскостных расстояний  $d_p$ ,  $d_s$ ,  $d_r$ ,  $d_r$ . Для этого составляли систему из четырёх уравнений и решали её относительно неизвестных  $a$ ,  $b$ ,  $c$  и  $\beta$  с помощью специализированной программы на персональном компьютере. Полученные результаты приведены в таблице.

Рентгенографические данные гиббсита с различной степенью дисперсности

Фракции, мкм	$a$ , Å	$b$ , Å	$c$ , Å	$\beta$ , град	$\Delta 2\theta$ (41 $\bar{1}$ ), град	$\Delta 2\theta$ (314), град	$\Delta 2\theta$ (024), град	$\Delta 2\theta$ (31 $\bar{4}$ ), град
< 50 (образец Б)	8,655± 0,006	5,061± 0,005	9,742± 0,007	85,47± 0,04	0,28	0,30	0,30	0,35
50–100 (образец В)	8,651± 0,006	5,059± 0,005	9,735± 0,007	85,46± 0,04	0,30	0,30	0,33	0,35
100–160 (образец Г)	8,652± 0,006	5,064± 0,005	9,734± 0,007	85,47± 0,04	0,33	0,31	0,33	0,40
> 160 (образец Д)	8,656± 0,006	5,067± 0,005	9,729± 0,007	85,43± 0,04	0,33	0,35	0,35	0,40

Из экспериментальных данных, приведенных в таблице, следует, что параметры  $a$ ,  $b$ ,  $\beta$  элементарной кристаллической ячейки во всех исследованных образцах, в пределах ошибки измерений не меняются, а параметр  $c$  изменяется в образцах  $\gamma$ -Al(OH)<sub>3</sub> с различной степенью дисперсности. Так, например, у образца Б (фракция < 50 мкм) параметр элементарной ячейки  $c = 9,742 \pm 0,007$  Å, у образца В (фракция 50 ÷ 100 мкм)  $c = 9,735 \pm 0,007$  Å, у образца Г (фракция 100 ÷ 160 мкм)  $c = 9,734 \pm 0,007$  Å, а у образца Д (фракция > 160 мкм) значение  $c$  уменьшается до величины

Анализ профиля дифракционных максимумов показал, что их полуширина также зависит от степени дисперсности  $\gamma$ -Al(OH)<sub>3</sub>. Это проявляется в увеличении полуширины максимумов ( $\Delta 2\theta$ ) с ростом среднего размера кристалла. Так, например, для максимума (41 $\bar{1}$ ) величина  $\Delta 2\theta$  увеличивается от 0,28 град (образец Б, фракция < 50 мкм) до 0,33 град (образец Д, фракция > 160 мкм), а для максимума (024) величина  $\Delta 2\theta$  увеличивается от 0,30 град (образец Б, фракция < 50 мкм) до 0,35 град (образец Д, фракция > 160 мкм). Экспериментальные данные об изменении полуширины дифракционных максимумов так же приведены в таблице.

Обратимся к анализу экспериментальных данных. Из таблицы следует, что изменение параметра  $c$  элементарной кристаллической ячейки гидроксида алюминия  $\gamma$ -модификации коррелирует с полушириной дифракционных максимумов на рентгенограммах образцов: с увеличением среднего размера кристаллов  $\gamma$ -Al(OH)<sub>3</sub> в поперечнике наблюдается увеличение полуширины дифракционных максимумов. Из литературы [8] известно, что уширение дифракционных максимумов на рентгенограммах может быть обусловлено двумя основными причинами: во-первых, малостью размера областей когерентного рассеивания (менее 1000 Å), во-вторых, микронапряжениями, возникающими в кристаллической решетке каждого отдельного кристаллика. В нашем

случае размеры кристаллов исследуемых образцов существенно больше 1000 Å, поэтому первый фактор не может являться причиной уширения дифракционных максимумов.

Из изложенного выше следует, что наиболее вероятной причиной уширения максимумов является наличие микронапряжений в кристаллической решетке  $\gamma$ -Al(OH)<sub>3</sub>, ориентированных вдоль оси *c*. Данное предположение подтверждается неизменностью параметров *a* и *b* элементарной кристаллической ячейки и уменьшением параметра *c* по мере увеличения среднего размера кристаллов гиббсита в поперечнике.

#### Заключение

Таким образом, экспериментально установлена корреляция параметра *c* элементарной кристаллической ячейки, а так же полуширины дифракционных максимумов на рентгенограммах со средним размером кристаллов гиббсита в поперечнике. Сделано предположение, что эта корреляция обусловлена увеличением форм-фактора пластинчатых кристалликов гиббсита по мере возрастания их среднего размера. Причиной уширения максимумов на рентгенограммах крупнокристаллических образцов гиббсита является, по-видимому, наличие микронапряжений в кристаллической решетке  $\gamma$ -Al(OH)<sub>3</sub>, ориентированных вдоль кристаллографической оси *c*.

#### Литература

1. Годовиков А.А. Минералогия 2-е изд., перераб. и доп. - М.: Недра, 1983. - 647 с.
2. Гаршин А.П., Гропянов В.М., Лагунов Ю.В. Абразивные материалы. - Л.: Машиностроение, 1983.-231 с.
3. Химическая энциклопедия. В 5т.: Т. 1. / Ред.кол.: И.Л. Кнунянц (гл. ред.) и др. - М.: Сов. энцикл. 1988.-623 с.
4. Уэллс А. Структурная неорганическая химия. В 3 т. Т. 2: Пер. с англ. - М.: Мир. 1987. - 696 с.
5. Калинина А.М. // Химия и технология глинозема. Труды IV Всесоюзного совещания. - Новосибирск, Сиб. отд. изд. Наука, 1971. - С. 360-369.
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.
7. Толчев А.В., Клещев Д.Г., Лопушан В.И. Влияние механохимической активации и добавки  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на формирование корунда при термических превращениях  $\gamma$ -Al(OH)<sub>3</sub> // Журнал прикладной химии. - Т. 75. -№ 9. -2002. - С. 1417-1421.
8. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия / Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков, А.Н. Иванов, Л.Н. Расторгуев. - М.: Металлургия, 1982. - 632 с.

*Поступила в редакцию 11 сентября 2006 г.*