

ВОЗДЕЙСТВИЕ НАНОСЕКУНДНЫХ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ИМПУЛЬСОВ НА КИНЕТИКУ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \gamma\text{-AlOOH}$ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

В.И. Попутан, В.В. Крымский, Д.Г. Клещев

Выявлен эффект инициирующего влияния наносекундных электромагнитных импульсов на кинетику фазового перехода гиббсит \rightarrow бемит в гидротермальных условиях.

Введение. Мелкодисперсные кристаллические системы (МДС) с размером частиц от нескольких единиц до сотен нанометров по сравнению с аналогичными монокристаллическими объектами обладают специфическими, а в ряде случаев, уникальными физико-химическими свойствами [1-4]. Оптимальные свойства МДС достигаются при определенном сочетании их химического, фазового и гранулометрического, включая морфологию индивидуальных кристаллов, составов, причем, чем уже функция распределения кристаллов по размеру, тем более высокими потребительскими свойствами обладают МДС. В связи с бурным развитием науки и техники в последние десятилетия неуклонно расширяется потребность в МДС. Поэтому разработка новых высокоэффективных экологически чистых технологий их синтеза является одной из актуальных проблем современной науки, в частности, физики и химии.

Типичными представителями таких систем являются мелкодисперсные оксиды р- и 3d-металлов, которые широко используются в качестве неорганических пигментов, катализаторов химических реакций, магнитных порошков, полировальных и ионообменных материалов, компонентов для получения пластмасс, керамики и др. В зависимости от механизма и типа протекающих физико-химических реакций можно выделить следующие группы методов синтеза оксидных МДС: а) термического разложения солей или гидратированных оксидов р- и 3d-металлов; б) окисления металлических или восстановления оксидных порошкообразных объектов; в) твердофазного взаимодействия в системе порошкообразных оксидов; г) конденсации из газовой фазы; д) кристаллизации из растворов, в том числе, осложненной протеканием химических реакций; е) основанные на различного рода превращениях неравновесных гидратированных оксидов металлов при термообработке в растворах: кристаллизация рентгеноаморфных фаз, фазовые превращения (ФП).

Каждый из этих методов имеет присущие ему ограничения в фазовом, химическом и дисперсном составе формирующихся продуктов, которые детально проанализированы в [2]. В частности, из-за активации при высоких температурах процессов коалесценции и спекания твердофазные методы не позволяют получать нанокристаллические объекты. Напротив, при конденсации труднорастворимых оксидов из газовой фазы или растворов образуются нанокристаллические продукты, склонные к коагуляции с образованием плотных агрегатов из-за высокой дефектности их кристаллической структуры.

Показано [2, 5-7], что близкие к монодисперсным, не склонные к коагуляции оксидные МДС формируются при ФП или ХП неравновесных гидратированных оксидов металлов в процессе их термообработки в растворах, в том числе, в гидротермальных условиях. При этом средний размер кристаллов МДС можно варьировать в широком диапазоне (от десятков до тысяч нанометров) путем изменения параметров термообработки, фазового и дисперсного состава неравновесных соединений.

Отметим, что с заметной скоростью превращения неравновесных МДС протекают при относительно высоких температурах и давлениях, что требует разработки автоклавов специальной конструкции и препятствует широкому внедрению новых технологий. Известно [3, 8], что физические методы воздействия инициируют протекание в МДС процессов, приводящих к понижению ее свободной энергии. К таким методам, в частности, относится воздействие на МДС наносекундных электромагнитных импульсов (НЭМИ), которые влияют на протекание различных

процессов в твердых и жидких телах [9–11]. Целью данной работы является выявление воздействия НЭМИ на кинетику ХП гиббсита ($\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$) в бемит ($\gamma\text{-AlOOH}$), которое согласно [12, 13] в системе $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ макроскопически проявляется при температурах термообработки выше 170 °С.

Методика эксперимента. В качестве исходного образца гиббсита использовали фракцию минус 40 мкм технического гидроксида алюминия, который, по данным химического анализа, содержал (мас. %): $\text{Al}_2\text{O}_3 - 64,2 \pm 0,5$; $\text{H}_2\text{O} - 35,5 \pm 0,5$; M_2O ($\text{M}^+ - \text{K}^+, \text{Na}^+$) – $0,4 \pm 0,1$. Образец предварительно тщательно отмывали от примесей гидроксидов щелочных металлов сначала 0,1 N раствором серной кислоты, а затем дистиллированной водой, высушивали при 110 °С до постоянной массы и измельчали. По данным РФА, отмывтый образец был однофазным – $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$, а его состав $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3,12\text{H}_2\text{O}$ – близок к стехиометрическому. Фазово-чистый образец бемита (состав $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,05\text{H}_2\text{O}$) был получен термообработкой гиббсита в парах воды при 300 °С при парциальном давлении паров воды ~6 МПа.

Для исследования кинетики ФП $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \gamma\text{-AlOOH}$ образец гиббсита репульпировали в дистиллированной воде при массовом соотношении $T:Ж = 1:5$. В первой серии опытов суспензию в количестве $2,4 \pm 0,1$ мл загружали в автоклавы с рабочим объемом $3,0 \text{ см}^3$, изготовленные из нержавеющей стали, и герметизировали. Для максимального исключения влияния кинетики нагрева и температурного градиента в печи на ФП гидротермальную обработку суспензий проводили в двух муфельных печах. Вторую печь с широкой изотермической зоной (линейные размеры – $150 \times 150 \text{ мм}^2$; разность температур на границах зоны – не более 0,5 °С) нагревали до заданной температуры T и термостатировали (точность поддержания температуры – $\pm 0,3$ °С), а первую – до температуры $T_1 = T + \Delta T$, где $\Delta T \approx 150$ °С. Кассету из 12 автоклавов с термopарами, вставленными в просверленные отверстия в верхних крышках крайних двух автоклавов, сначала помещали в первую печь, в которой их за время τ_1 , не превышающее 15 мин, нагревали до температуры T , а затем – во вторую печь. С момента достижения автоклавами температуры T начинали отсчет времени τ термообработки. Температуру T варьировали от 180 до 220 °С, длительность τ – от 0,1 до 30 ч. По окончании термообработки автоклавы вынимали из печи, быстро охлаждали под струей воды и разгерметизировали.

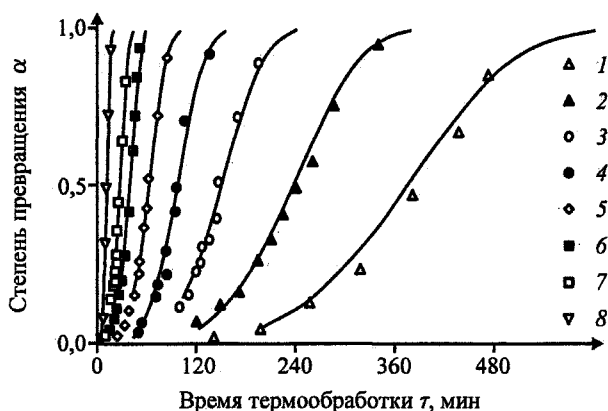
Для изучения влияния НЭМИ на кинетику ХП был изготовлен автоклав объемом 10 см^3 с двумя коаксиальными электродами. Одним из электродов служил корпус автоклава, который был заземлен. На второй центральный электрод, изолированный фторопластовой прокладкой, подавался положительный потенциал от генератора НЭМИ. Во второй серии опытов в автоклав загружали 8 мл суспензии $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$, его герметизировали, нагревали в первой печи до температуры 200 ± 3 °С, подключали к электродам генератор НЭМИ, помещали в первую печь, термостатированную при 200 °С, и включали генератор импульсов. Термообработку вели в течение 0,5 ч при следующих режимах работы генератора: длительность импульса 0,5 нс; амплитуда импульсов 8 кВ; частота повторения импульсов 1000 Гц. Была проведена серия из трех параллельных опытов.

Фазовый состав образцов контролировали методом порошковой дифрактометрии (рентгеновский аппарат ДРОН-3, фильтрованное $\text{CuK}\alpha$ -излучение). Идентификацию фазового состава исходного и подвергнутых термообработке образцов проводили путем сопоставления экспериментально определенных значений межплоскостных расстояний d_{hkl} и относительных интенсивностей I_{hkl} дифракционных максимумов с табличными данными [14]. Для обнаружения следовых количеств бемита в подвергнутых термообработке образцах проводили сканирование рефлекса (020) бемита по точкам (время счета – 40 с; шаг сканирования по 2Θ – 0,1 град на крыльях и 0,02 град в центральной части дифракционного максимума). Степень химического превращения гиббсита в бемит рассчитывали из данных РФА по стандартной методике [15]. В качестве аналитических использовали рефлексы (002) $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$ и (020) $\gamma\text{-AlOOH}$. Химический состав объектов контролировали методами объемного химического анализа и термогравиметрии (дериватограф Paulik-Erdey).

Результаты и обсуждение. Для выявления эффекта влияния НЭМИ на кинетику ФП гиббсита в бемит и определения условий проведения эксперимента в первой серии опытов была изучена кинетика данного ХП в отсутствии внешних воздействий.

Рентгенограммы всех исследованных образцов в зависимости от температуры T и продолжительности τ термообработки содержали только рефлексы гиббсита, или бемита, или смеси вышеуказанных фаз. При $T = \text{const}$ с ростом τ , либо при $\tau = \text{const}$ и увеличении T , проявляется тенденция к уменьшению относительных интенсивностей рефлексов $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$ и, напротив, возрастание интенсивности рефлексов фаз $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, свидетельствует о протекании ФП гиббсита в бемит.

Кинетические кривые этого ФП имеют сигмоидный вид (см. рисунок) с ярко выраженным латентным периодом. С увеличением T наблюдалось сокращение длительности латентного периода, а при $\tau = \text{const}$ - возрастание полноты α ФП, что свидетельствует об его активационном характере.



Кинетические кривые фазового превращения гиббсит → бемит: температуры термообработки 1 – 180, 2 – 185, 3 – 190, 4 – 192, 5 – 195, 6 – 200, 7 – 205, 8 – 210 °С

Согласно [16] кинетические уравнения ФП можно представить в виде

$$g(\alpha^{(T,\tau)}) = k\tau, \quad (1)$$

где g - интегральная функция кинетического уравнения, аналитический вид которой зависит от механизма реакции k - константа скорости реакции. Математическую обработку экспериментальных данных проводили согласно рекомендациям [17, 18] с учетом наиболее распространенных кинетических моделей ФП (см. таблицу). Для этого на первом этапе кинетические кривые линеаризовали в координатах $g(\alpha) - \tau$, для каждой из моделей рассчитывали выборочные статистики Фишера $F_{1,k-2}$ (см. таблицу), по значению которых судили о возможности реализации данного механизма ХП.

Аналитический вид интегральных функций $g(\alpha)$ и средние значения выборочных статистик Фишера $F_{1,m-2}^{cp}$ для ФП гиббсит → бемит

Лимитирующая стадия (символ модели)	$g(\alpha)$	$F_{1,m-2}^{cp}$
Одномерная диффузия (D_1)	α^2	56,3
Двумерная диффузия (D_2)	$\alpha + (1-\alpha)\ln(1-\alpha)$	93,9
Трехмерная диффузия (D_3)	$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2$	35,8
Топохимические реакции на границе раздела фаз ($R_n : 1 \leq n \leq 3$)	$1 - (1 - \alpha)^{1/n}$	190,4
Зародышеобразование и рост кристаллов (модель Авраами-Ерофеева-Колмагорова - A_n : $0,5 \leq n \leq 4,0$)	$[-\ln(1 - \alpha)]1^n$	429,3

Из проведенных расчетов следует (таблица), что во всем исследованном температурном интервале наибольшие значения $F_{1,k-2}$ достигаются для модели Авраами-Ерофеева-Колмагорова (А-Е-К), лимитирующими стадиями которой выступают процессы зародышеобразования и (или) роста кристаллов равновесной фазы.

На втором этапе математической обработки в модель А-Е-К была введена поправка, учитывающая возможную погрешность начала отсчета времени τ_0 .

Из линеаризованных по скорректированной модели кинетических кривых для каждой из температур определены значения константы скорости k ФП гиббсита в бемит и параметра реакции i . Зависимости $k = k(T)$ линеаризуются в координатах $\ln k(T) - 1/T$, что свидетельствует об активационном характере протекающих ХП:

$$k(T) = A \cdot \exp[-E/(RT)], \quad (2)$$

где A - некоторая постоянная для данного ФП величина; E - кажущаяся энергия активации ФП; R - универсальная газовая постоянная. Экспериментально определенное значение энергии активации: $E = 157 \pm 12$ кДж/моль. По своей величине E согласуется с суммарным изменением энтальпии ($148,49 \pm 2,20$) при ФП $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \gamma\text{-AlOOH}$ и $\gamma\text{-AlOOH} \rightarrow \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [19], а также с энергиями активациями ХП при прокатке на воздухе гидроксидов и оксигидроксидов других металлов [2, 18].

С учетом полученных данных по кинетике ФП (см. рисунок) были выбраны следующие режимы термообработки $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$: $T \approx 200$ °С; $\tau = 0,5$ ч. Для исключения артефакта, связанного с изменением объема и конструкции автоклава, сначала была проведена серия из трех контрольных опытов с выключенным генератором. Сканирование по точкам образцов, подвергнутых термообработке, в области углов дифракции рефлексов бемита на обнаружение его следовых количеств дали отрицательный результат: все три образца были однофазными - $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$.

На рентгенограммах всех трех образцов, полученных при тех же режимах термообработки с включенным генератором НЭМИ, наряду с рефлексами гиббсита присутствуют отчетливые дифракционные максимумы бемита. Степень превращения α гиббсита в бемит, определенная из данных количественного РФА, в них составила: 29; 20 и 36 мае. %. Таким образом, полученные результаты позволяют сделать вывод об иницилирующем влиянии НЭМИ на ФП гиббсита в бемит.

Обратимся к анализу возможных причин данного явления. Как показано в работах [2, 5-8], фазовые и химические превращения неравновесных гидратированных оксидов р- и 3d-элементов при термообработке в растворах осуществляются по механизму «растворение-осаждение» (РОМ), путем растворения кристаллов неравновесной фазы, образования зародышей и роста (через раствор) кристаллов равновесной фазы. При относительно низких температурах термообработки лимитирующей стадией этих превращений выступает процесс растворения кристаллов неравновесной фазы, связанный с разрывом связей между атомами (ионами) поверхностного слоя кристаллов. При воздействии НЭМИ с высокой напряженностью электрического поля (до 10^9 В/м) происходит деформация валентных орбиталей атомов (ионов), что ведет к снижению энергии разрыва связей. Проявлением этого является ускорение процесса фазовых и химических превращений неравновесных фаз, снижение температуры макроскопического проявления превращений.

Выводы. Установлено иницилирующее влияние наносекундных электромагнитных импульсов на кинетику химического превращения гиббсита в бемит.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований: грант 05-08-01356.

Литература

1. Петров Ю.И. Кластеры и малые металлические частицы. - М. Наука, 1986. - 368 с.
2. Клещев Д.Г., Шейнкман А.И., Плетнев Р.Н. Влияние среды на фазовые и химические превращения в дисперсных системах. - Свердловск: УрО АН СССР, 1990. - 248 с.
3. Бучаченко А.И. Химия на рубеже веков: свершения и прогнозы // Успехи химии. - 1999. - Т. 68. - № 2. - С. 99-117.
4. Основы физикохимии веществ в метастабильном состоянии и перспективы их использования / И.А. Тананаев, В.Б. Федоров, И.Д. Морохов, Л.В. Малюкова // Изв. АН СССР. Неорган, материалы. - 1984. - Т. 20. - № 6. - С. 1026-1033.
5. Клещев Д.Г. Получение нанокристаллических оксидов Ti, Mn, Co, Fe и Zn в водных растворах при термообработке // Неорган, материалы. - 2005. - Т. 41. - № 1. - С. 46-53.
6. Толчев А.В., Багаутдинова Р.Р., Клещев Д.Г. Кристаллохимический аспект фазообразования в системе $\gamma\text{-FeOOH} - \text{H}_2\text{O} - \text{NaOH}$ // Журн. прикл. химии. - 2001. - Т. 74. - № 1. - С. 389-394.
7. Агафонов Г.И., Клещев Д.Г., Толчев А.В. Универсальная гидротермальная технология синтеза железистоокисных пигментов // Лакокрасочные материалы и их применение. - 1999. - № 7-8. - С. 41-46.

8. Бажал И.Г., Куриленко О.Д. Переконденсация в дисперсных системах. - Киев: Наукова думка, 1975. - 287 с.
9. Взаимопревращения различных элементов / В.Ф. Балакирев, В.В. Крымский, Б.В. Болотов и др.; Под ред. В.Ф. Балакирева. - Екатеринбург: УрО РАН, 2003. - 96 с.
10. Наносекундные импульсы и их применение / В.С. Белкин, В.А. Бухарин, В.К. Дубровин и др.; Под ред. В.В. Крымского. - Челябинск: Изд-во Татьяны Лурье, 2001. - 119 с.
11. Крымский В.В., Балакирев В.Ф. Воздействие наносекундных электромагнитных импульсов на свойства веществ // Доклады РАН. - 2002. - Т. 385. - № 6. - С. 786-787.
12. Ervin G., Osborn E.P. $Al_2O_3 - H_2O$ system // J. Geol. - 1951. - V. 59. - № 2. - P. 381-394.
13. Химическая энциклопедия / Под ред. Кнунянц И.Л. и др. - Т. 1. М.: Сов. энциклопедия, 1988. - 623 с.
14. Powder Diffraction File: Search Manual Fink Method Inorganic. Swarthmore, 1978.
15. Китайгородский А. И. Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел. - М.-Л.: ГИТТЛ, 1952. - 588 с.
16. Третьяков Ю.Д., Лепис Х. Химия и технология твердофазных материалов. - М.: Издательство МГУ, 1985. - 251 с.
17. Koga N, Haruhiko Tanaka A physico-geometric approach to the kinetics of solid-state reactions as exemplified by the thermal dehydration and decomposition of inorganic solids // Thermochemica Acta. - 2002. - V. 388. - № 1. - P. 41-61.
18. Koga N., Takemoto S., Okado S., Tanaka H. A kinetic study the thermal decomposition of iron(III) oxides. Part I. α -FeOOH in banded iron formations // Thermochemica Acta. - 1995. - V. 254. - № 2. - P. 193-207.
19. Wenming Z., Nianya C, Qiyuan C Thermodynamics of thermal decomposition of aluminium hydroxide // Trans. Nonferrous Metals Soc. China. - 1997. - V. 7. - № 3. - P. 132-139.

Поступила в редакцию 15 сентября 2006 г.