

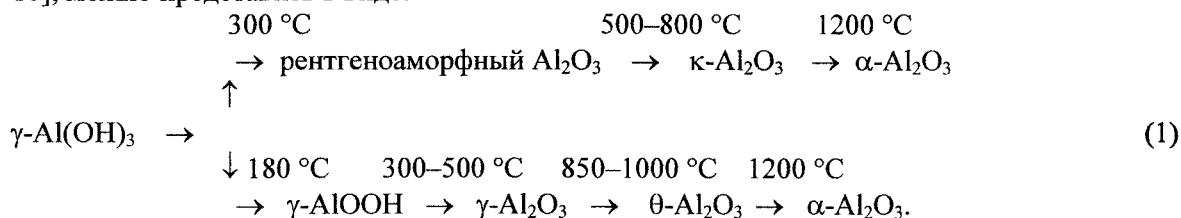
## ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ФОРМИРОВАНИЕ МОНОДИСПЕРСНОГО КОРУНДА ПРИ ТЕРМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ $\gamma$ - $\text{Al}(\text{OH})_3$

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

Исследованы превращения гидроксида алюминия  $\gamma$ -модификации (гидраргиллит) в процессе механохимической активации (МХА) в мельницах различного типа и дальнейшей прокалки активированных образцов в интервале  $200 \div 1300$  °С. Изучено влияние МХА и добавок оксидных соединений железа на температуру образования и дисперсный состав корунда.

### Введение

Мелкокристаллический корунд ( $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) с размером кристаллов менее 1 мкм является перспективным полировальным материалом [1]. Одним из способов получения корунда является термообработка на воздухе гидроксида алюминия  $\gamma$ -модификации (гидраргиллит). Последовательность превращений при прокалке гидраргиллита, температуры образования промежуточных и равновесной фаз, дисперсный состав и габитус кристаллов корунда зависят от целого ряда факторов, например, химического и дисперсного состава исходного образца [1, 2], наличия в нем примесей [2–5], дефектности структуры [6–8] и др. Формированию  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  предшествует образование целого ряда промежуточных соединений, а обобщенную схему превращений, согласно [2, 7–10], можно представить в виде:



Существование двух направлений фазовых (ФП) и химических (ХП) превращений, по мнению авторов [2, 8] обусловлено тем, что наряду с фазой  $\gamma$ - $\text{AlOOH}$  (бемит) при термоллизе  $\gamma$ - $\text{Al}(\text{OH})_3$  на воздухе всегда образуется рентгеноаморфный  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , дальнейшие ФП которого реализуются независимо от превращений бемита. Следствием этого является высокая полидисперсность  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , что не позволяет использовать его в качестве полировального материала. Известно [11–14], что механохимическая активация гидратированных оксидов способствует формированию тонкодисперсных порошков при прокалке, а примеси оксидов, изоструктурных с  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  позволяют снизить температуру образования корунда.

Целью данной работы являлось изучение ФП и ХП гидраргиллита в процессе МХА в мельницах различного типа и дальнейшей прокалки на воздухе в интервале  $200 \div 1300$  °С, а также влияния МХА и добавок оксидных соединений железа(III) на температуру образования и дисперсный состав корунда.

### Экспериментальная часть

Для исследований использовали технический гидроксид алюминия (пластинчатые кристаллы неправильной формы размером  $1 \div 5$  мкм в поперечнике и  $10 \div 50$  нм в толщину). По данным рентгенофазового и термогравиметрического анализов образец был однофазным  $\gamma$ - $\text{Al}(\text{OH})_3$ , а его эмпирический состав  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3,1 \text{ H}_2\text{O}$  – близок к стехиометрическому. В качестве добавок использовали соединения железа (II) или (III), в виде солей, гидроксидов и оксидов, в количестве  $1 \div 10$  % мас. (в пересчете на  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), которые вводили в гидраргиллит перед МХА. Образцы гид-

рагиллита подвергали механохимической активации в лабораторных мельницах с различной энергонапряженностью: планетарной, в течение от двух до десяти минут; вибрационной в течение 15, 30 и 60 мин.; в шаровой – в течение 0,5÷3 ч. Изотермическую прокалку образцов проводили в интервале температур 200÷1300 °С в течение 2 ч.

Фазовый и дисперсный состав образцов контролировали методами рентгенофазового анализа (дифрактометр ДРОН-3: фильтрованное  $\text{CoK}_\alpha$ -излучение) и трансмиссионной электронной микроскопии (УЭМВ-100К), а их химический состав – методами объемного химического анализа и термогравиметрии (дериватограф Paulik-Erdey; скорость нагрева – 10 °С/мин). Параметры  $a$  и  $c$  элементарной ячейки соединений со структурой корунда определяли по стандартной методике [15] по рефлексам (226) и (1010). Средний размер кристаллов  $d$  рассчитывали по формуле Селякова-Шерера [15], исходя из физического уширения дифракционных максимумов ( $\Delta 2\theta$ ).

### Результаты исследования и обсуждение

Согласно данным термогравиметрии, изменения массы исходного образца гидраргиллита протекают в широком температурном интервале 200÷500 °С (рис. 1а). На кривой ДТА фиксируется три эндо- и один экзотермический эффекта при температурах 215, 310, 480 и 850 °С, соответ-

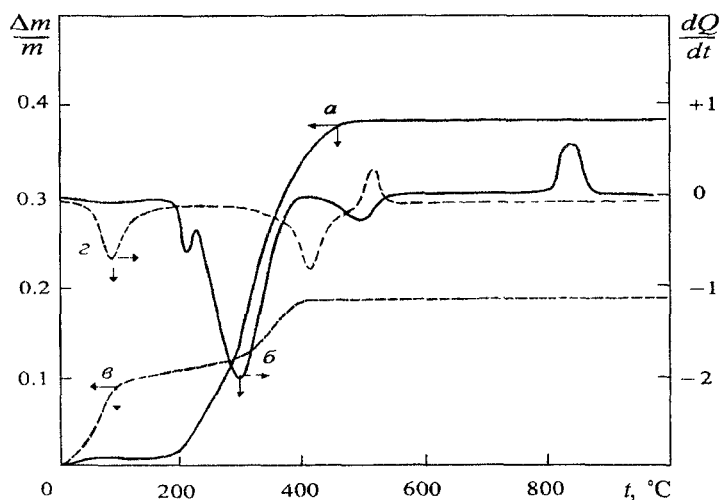


Рис. 1. Термограммы исходного (а, б) и подвергнутого МХА в планетарной мельнице (в, г) образцов гидраргиллита: а), в) – кривые ТГ; б), г) – кривые ДТА

ответственно. Из данных литературы [2, 3] и рентгенофазового анализа (рис. 2) образцов, подвергнутых изотермической прокалке при вышеуказанных температурах, первый эндоэффект обусловлен ХП части (~15 % мас. по данным термогравиметрии)  $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$  в фазу  $\gamma\text{-AlOOH}$  (бемит); второй (310 °С) – ХП оставшейся части гидраргиллита в рентгеноаморфный  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; третий (480 °С) – ХП  $\gamma\text{-AlOOH}$  в  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; экзотермический эффект при 850 °С – кристаллизацией рентгеноаморфного оксида алюминия в мелкокристаллический (~7 нм)  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Формирование равновесной фазы корунда при изотермической прокалке на воздухе макроскопически проявляется, начиная с температуры 1100 °С (рис. 2д). По данным электронной микроскопии

однофазный образец  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , полученный прокалкой  $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$  при 1300 °С, полидисперсный и состоит из кристалликов корунда изометрической или овальной формы размером от 0,2 до 0,6 мкм, спекшихся в более крупные агрегаты размером 2–5 мкм.

При МХА исходного гидраргиллита экспериментально наблюдалось изменение его структуры и химического состава, величина которых пропорциональна энергонапряженности механохимического воздействия. Так, на рентгенограммах образца, подвергнутого МХА в шаровой мельнице в течение 3 ч, отмечено перераспределение относительных интенсивностей дифракционных максимумов. Например, отношение интенсивностей рефлексов  $\beta$  с индексами Миллера (002) и (110) ( $\beta = I_{002}/I_{110}$ , где  $I_i$  – интегральные интенсивности соответствующих рефлексов) возрастает от 3 (исходный  $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$ ) до 10. Отмечено также увлажнение образцов гидраргиллита после размола. Изменений формы и размера кристаллов  $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$  после МХА в шаровой мельнице не обнаружено.

На рентгенограммах образцов гидраргиллита, подвергнутых МХА в вибрационной мельнице, помимо перераспределения относительных интенсивностей рефлексов, наблюдалось увеличение их полуширины по мере возрастания продолжительности обработки ( $\tau$ ). В частности, при увеличении  $\tau$  от нуля до 1 ч полуширина  $\Delta 2\theta$  рефлекса (002) гидраргиллита возрастает в ~2 раза. По сравнению с МХА в шаровой мельнице отмечено более значительное увлажнение образцов. При обработке  $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$  в планетарной мельнице, в которой по сравнению с предыдущими дос-

стигается максимальная величина механохимического воздействия на образец [11], наряду с сильным увлажнением образца, уже после 10 мин. обработки наблюдалось полное разрушение кристаллической структуры гидраргиллита (об этом свидетельствует отсутствие на рентгенограммах рефлексов  $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$ ), а на рентгенограммах обнаруживаются размытые дифракционные максимумы, совокупность которых из сравнения с данными [16] и рис. 2в можно отнести к фазе бемит.

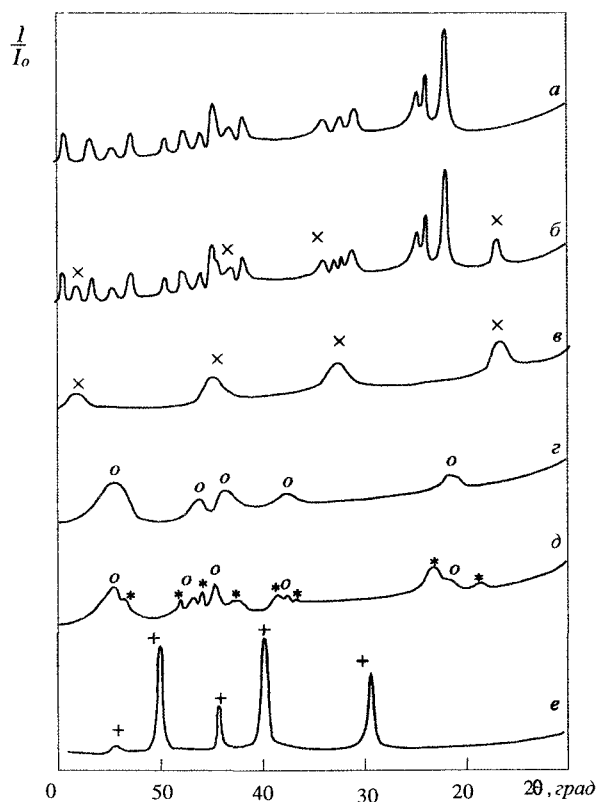


Рис. 2. Фрагменты рентгенограмм исходного гидраргиллита (а) и продуктов его прокалики в изотермических условиях на воздухе ( $\tau = 2$  ч) при 240 (б), 300 (в), 550 (г), 1000 (д) и 1300 °С (е).  
Условные обозначения: х, о, \* и + – рефлексы фаз  $\gamma\text{-AlOOH}$ ,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ;  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; рефлексы  $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$  – не помечены

На кривой ДТА образца гидраргиллита, подвергнутого активации в планетарной мельнице, фиксируются (см. рис. 1в) два эндо- и один экзотермический эффект при температурах 105, 410 и 520 °С, соответственно. Из сопоставления литературных данных [1, 7, 10] по дегидратации бемита с результатами рентгенофазового анализа образцов, подвергнутых изотермической прокалике при температурах соответствующих термических эффектов, эндоэффект при 105 °С обусловлен удалением физически адсорбированной воды в количестве ~11 % мас. (кривая г на рис. 1), второй эндоэффект (410 °С) – химическим превращением мелкокристаллического  $\gamma\text{-AlOOH}$  в  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , сопровождающийся удалением оставшейся части (~15 % мас.) конституционной воды, а экзоэффект при 510 °С обусловлен, по-видимому, кристаллизацией  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Содержание в образце гидраргиллита, подвергнутого МХА, значительного (~11 % мас.) количества физически адсорбированной воды однозначно свидетельствует о том, что в процессе активации происходит частичная (шаровая и вибрационная мельницы) или полное (планетарная мельница) разрушение кристаллической структуры фазы  $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$ , в результате которой часть конституционной воды (ОН-группы в гидраргиллите) из связанного переходят в свободное состояние (активированная дегидратация гидраргиллита), что и предопределяет увлажнение образцов в процессе МХА. В планетарной мельнице, по сравнению с

остальными, достигается наибольшая степень дегидратации  $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$ , что, по видимому, и приводит к формированию фазы  $\gamma\text{-AlOOH}$ . Отметим, что на аморфизацию соединений на основе гидратированных оксидов различных металлов и протекания в них ФП и ХП в процессе механохимической активации указывается в многочисленных работах [6, 11–13], в которых подтверждается возможность перехода кристаллизационной воды в адсорбированное состояние. Если не учитывать адсорбированную воду, то эмпирический состав образца гидраргиллита, подвергнутого МХА в планетарной мельнице, имеет вид  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,1\text{H}_2\text{O}$ , что близко к стехиометрическому составу бемита.

По данным рентгенофазового анализа, формирование корунда при прокалике образцов гидраргиллита, подвергнутых МХА, фиксируется, начиная с температуры ~1100 °С, достигая содержания 100 % мас. в образцах, прокаленных при 1200 °С. По данным электронной микроскопии, образцы  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , полученные прокаликой активированного гидраргиллита при 1200 °С характеризуются высокой степенью монодисперсности и состоят из кристаллов изометрической или овальной формы размером  $0,3 \pm 0,5$  мкм, при повышении температуры термообработки до 1300 °С наблюдается спекание отдельных кристаллов корунда с образованием агрегатов.

При термообработке  $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$ , подвергнутого активации в смеси с соединениями железа (II) или (III), температура образования корунда снижается до ~900 °С, однако, помимо набора

рефлексов, характерного для фазы  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (их полуширина  $\Delta 2\theta$  составляет 0,3 град.), на рентгенограммах наблюдаются максимумы слабой интенсивности, которые из сопоставления с [16] следует отнести к фазе  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Относительная интенсивность этих рефлексов изменяется симбатно с увеличением массовой доли оксида железа (III), вводимого в гидраргиллит. О существовании индивидуальной фазы  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в образцах, прокаленных при 900 °С, свидетельствует также и их розовая окраска, характерная для гематита. Повышение температуры прокалики до 1100 °С приводит к формированию однофазных образцов, имеющих структуру типа корунда, цвет которых зависит от массовой доли (С) вводимой добавки соединений железа(III) и изменяется от белого ( $C \leq 1$  % мас.) до светло-желтого ( $C = 10$  % мас.). С ростом массовой доли  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в образцах отмечено увеличение параметров  $a$  и  $c$  элементарной ячейки фазы со структурой типа корунда от значений  $a = 0,4760 \pm 0,0002$  и  $c = 1,2987 \pm 0,0005$  нм ( $C = 0$ ) до  $a = 0,4790 \pm 0,0002$  и  $c = 1,3025 \pm 0,0005$  нм ( $C = 10$  % мас.). Это позволяет сделать вывод о том, что в данных условиях образуется твердый раствор  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в структуре  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Согласно данным электронной микроскопии, размер кристаллов корунда зависит от количества вводимой добавки  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . В частности, образец корунда, полученный при 1200 °С и содержащий 1 % мас.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  представляет собой монодисперсную систему, состоящую из кристаллов размером 0,3÷0,4 мкм, имеющих огранку, близкую к гексагональной. Повышение количества  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в образцах до 5 % масс. приводит к увеличению размеров кристаллов корунда до ~1 мкм (рис. 3, г), а в образцах содержащих  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  более 5 % масс., размеры кристаллов могут достигать ~2 мкм.

Обратимся к анализу возможных причин, приводящих к формированию монодисперсных образцов корунда при термообработке гидраргиллита. Как уже отмечалось, ХП гидраргиллита в температурном интервале 200÷400 °С могут реализоваться по двум независимым направлениям, представленным на схеме (1). Поэтому наряду с  $\gamma$ - $\text{AlOОН}$  при дегидратации  $\gamma$ - $\text{Al}(\text{OH})_3$ , всегда образуется рентгеноаморфный оксид алюминия. При дальнейшем повышении температуры ФП и ХП бемита и рентгеноаморфного  $\text{Al}_2\text{O}_3$  реализуются через различные неравновесные формы оксида алюминия, отличающиеся как кристаллической структурой, так и температурными интервалами существования, что и является основной причиной полидисперсности конечного продукта ФП и ХП гидраргиллита – оксида алюминия  $\alpha$ -модификации. В этом случае крупные (до 5 мкм) агрегаты, вероятнее всего, образуются из мелкокристаллического  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  – продукта ФП аморфного оксида алюминия, вследствие активации при термообработке процессов спекания и коалесценции в мелкокристаллической системе, а формирование изометрических по форме кристаллов корунда осуществляется по второму направлению через фазу  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . В процессе МХА происходит полное или частичное превращение гидраргиллита в бемит (в последнем случае следует допустить образование зародышей фазы  $\gamma$ - $\text{AlOОН}$ ), что способствует протеканию ФП и ХП при прокалке активированного гидраргиллита преимущественно (или полностью) только по одному направлению, через образование фазы  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  и ее дальнейшие фазовые превращения. Это, в конечном счете, и обуславливает формирование монодисперсных образцов  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Влияние добавок оксидных соединений железа на температуру образования и дисперсный состав корунда, по-видимому обусловлено следующим. С одной стороны, мелкие кристаллы  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , образующиеся при сравнительно низких (~ 700 °С) температурах, вследствие изоструктурности, выполняют роль затравочных кристаллов корунда, что способствует снижению температуры формирования  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . С другой стороны, при повышении температуры прокалики происходит образование твердого раствора  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в структуре  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , приводящее, согласно диаграмме состояния « $\text{Fe}_2\text{O}_3$ – $\text{Al}_2\text{O}_3$ » [17] к снижению температуры плавления твердого раствора  $\alpha$ -( $\text{Fe}_x \text{Al}_{1-x}$ ) $_2\text{O}_3$  от 2044 ( $x = 0$ ) до 1700 °С ( $x = 0,1$ ). Вследствие этого, с ростом  $x$  симбатно изменяется интенсивность массопереноса в мелкокристаллической системе, что проявляется в увеличении среднего размера кристаллов, и появления у них огранки.

### Выводы

1. Показано, что в процессе механохимической активации, в зависимости от энергонапряженности, происходит частичная или полная дегидратация  $\gamma$ - $\text{Al}(\text{OH})_3$ , вплоть до фазы  $\gamma$ - $\text{AlOОН}$ , что в дальнейшем способствует формированию монодисперсного, мелкокристаллического  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  при прокалке.

2. Наличие примеси  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , изоструктурного с  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , снижает на  $\sim 100^\circ\text{C}$  температуру образования корунда и влияет на средний размер его кристаллов. Выявлены причины, приводящие к снижению температуры образования кристалликов корунда и появления у них огранки.

Работа была выполнена при поддержке администрации Челябинской области: грант Р2001 Урчел 03-03.

### Литература

1. Патент № 2109026 Россия, МКИ 6 С 09 G 1/02, С 21 D 6/00. – 1998.
2. Гаршин А.П., Гропянов В.М., Лагунов Ю.В. Абразивные материалы. – Л.: Машиностроение, 1983. – 231 с.
3. Калинина А.М. // *Химия и технология глинозема. Труды IV Всесоюзного совещания.* – Новосибирск: Сиб. отд. изд. «Наука». – 1971. – С. 360–369.
4. Oberbah T., Gunter C., Werner G. et. al. // *Thermochim. Acta.* – 1996. – V. 271. – P. 155–162.
5. Ханамирова А.А., Адимосян А.Р., Апресян Л.П. // *Журн. прикл. химии.* – 1998. – Т. 71. – Вып. 3. – С. 356–361.
6. Ханамирова А.А., Адимосян А.Р., Апресян Л.П. // Там же. – 1998. – Т. 71. – Вып. 2. – С. 198–204.
7. Ханамирова А.А., Оганесян П.Л., Адимосян А.Р., Апресян Л.П. // Там же. – 1998. – Т. 71. – Вып. 10. – С. 1600–1603.
8. Уэллс А. Структурная неорганическая химия. В 3 т. – Т. 2: Пер. с англ. – М.: Мир, 1987. – 696 с.
9. Freim J., Mckittrick J., Katz J., Sickafus K. // *Nanostruct. Mater.* – 1994. – V. 4, № 4. – P. 371–385.
10. Tachi Sato. // *J. Therm. Anal.* – 1987. – V. 32, № 2. – P. 67–70.
11. Ильин А.П., Широков Ю.Г., Прокофьев В.Ю. // *Неорган. материалы.* – 1995. – Т. 31, № 7. – С. 933–936.
12. Карагедов Г.Р., Ляхов Н.З. // *Неорган. материалы.* – 1997. – Т. 33, № 7. – С. 817–821.
13. Mendelovici E., Villalba R., Sagarzazy A. // *Mat. Res. Bull.* – 1982. – V. 17, № 2. – P. 241–243.
14. Cirilli V. // *Gas. Chim. Ital.* – 1950. – V. 80. – P. 347.
15. Китайгородский А.Н. Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел. – М.–Л.: ГИТТЛ, 1952. – 588 с.
16. Powder diffraction file: search manual fink method inorganic // Swarthmore. – 1977.
17. Минералы. Справочник. Диаграммы фазовых равновесий. – Вып. 2. (Отв. ред. Ф.В. Чухров, В.В. Лапин и Н.И. Овсянникова). – М.: Наука, 1974. – 489 с.