

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СИСТЕМЕ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--H}_2\text{O}$ ***А.Н. Чванова, В.В. Викторов, М.А. Яшин***

Представлены результаты исследования процессов фазообразования в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--H}_2\text{O}$ в зависимости от способа смешения и условий охлаждения исходных реакционных смесей. Особое внимание уделено описанию свойств гидроксидов и оксидов алюминия, полученных нетрадиционным для производства керамики и абразивов криохимическим способом их синтеза.

В настоящее время поликристаллические материалы получают керамическим методом, т.е. спеканием смеси порошков из оксидов в субсолидусной области температур. К достоинствам этого метода относятся универсальность и относительная простота технологических схем. Однако при использовании порошков с размерами частиц более 10 мкм трудно избежать флуктуаций химического состава, а значит и микронеоднородностей в продуктах спекания. При механической активации твердых частиц компонентов возникает проблема намола технологических примесей в количествах, способных заметно влиять на свойства конечного продукта [1]. Химические методы смешения компонентов – совместная кристаллизация и охлаждение позволяют избежать указанных недостатков керамического синтеза.

В технологии твердофазных материалов используются методы осаждения компонентов в форме труднорастворимых осадков – гидроксидов, карбонатов, сульфатов и оксалатов. Физико-химические процессы образования осадков сложны и по этой причине недостаточно изучены. Традиционный способ осаждения состоит в том, что определенный объем раствора осаждаемого реагента приливают к раствору осадителя, взятого, как правило, в избытке. Этот простейший по исполнению метод характеризуется непрерывным изменением физико-химических условий протекания процесса во времени, что обуславливает нестабильность свойств осадков, фазовый состав которых, как правило, определяется соотношением объемов осадителя и осаждаемого компонентов исходной смеси. При этом выпадение в осадок однофазного продукта наблюдается при соотношениях, близких к стехиометрическим, а при их нарушении состав твердой фазы редко изменяется [2, 3].

Понижение температуры проведения процессов соосаждения уменьшает значения произведений растворимости, а образующиеся при низких температурах осадки отличаются повышенной дисперсностью и химической однородностью, что создает предпосылки для последующего взаимодействия компонентов с образованием сложного оксидного соединения. Кривоосаждение выгодно отличается еще и тем, что позволяет получать практически чистые оксиды из широкого круга исходных солей: сульфатов, хлоридов, нитратов или оксалатов [2–5]. Сопоставление результатов многих исследований [5–10] позволяет сделать вывод, что использование различных типов исходных солей и разных вариантов метода совместного осаждения позволяет получать разнообразные твердофазные порошковые композиции и осуществлять синтез соединений и материалов сложного состава.

Показано [11, 12], что полученные методом криохимического синтеза порошки гидроксидов являются ультрадисперсными, а оксиды, изготовленные из них, отличаются повышенной химической однородностью и более гомогенным распределением микрокристаллов по размерам в сравнении с материалами, получаемыми из совместно осажденных компонентов при комнатной температуре. Улучшение свойств получаемых материалов связано с локализацией взаимодействия компонентов с раствором осадителя в приграничных областях отдельных криогранул и спецификой механизма кривоосаждения, которая связана с наличием двух протекающих одновременно процессов: криоэкстрагированием льда из гранул и взаимодействием их солевого каркаса с растворами щелочи.

Исходные гидроксиды получали осаждением из растворов нитратов, хлоритов, оксалатов и сульфатов различной концентрации трехкратным избытком 13% или 26%-ного раствора аммиака при комнатной температуре и при 243 К до pH 8. Гидроксид обезвоживали при комнатной температуре на воздухе и методом сублимационной сушки криогранул, полученных распылением в жидкий азот из водных суспензий.

гидроксидов, осажденных по обычной методике, ведет к образованию при 1470 К корунда с величиной удельной поверхности $\sim 4 \text{ м}^2/\text{г}$.

Таблица 3

Фазовый состав продуктов термоллиза при различных температурах гидроксидов алюминия ($T_{\text{осаждения}}=243 \text{ К}$)

Исходные соли и гидроксиды	Концентрации растворов, моль/л	Температура разложения (термоллиза) гидроксидов алюминия ($T, \text{ К}$)									
		570	670	770	870	970	1070	1170	1270	1370	1470
		Фазовый состав продуктов термоллиза									
$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	1,0	Бемит	γ	γ	γ	γ	$\gamma + \delta$	$\gamma + \delta$	$\theta + \alpha$	α	α
	0,5	а.ф.	η	η	η	η	$\eta + \theta$	$\eta + \theta$	$\theta + \alpha$	α	α
$AlCl_3 \cdot 5H_2O$	1,0	Бемит	а.ф.	γ	γ	γ	$\gamma + \delta$	$\gamma + \delta$	$\theta + \alpha$	α	α
	0,5	а.ф.	η	η	η	η	η	η	$\theta + \alpha$	α	α
$Al_2(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	1,0	Бемит	γ	γ	γ	γ	$\gamma + \delta$	$\delta + \gamma$	$\delta + \theta$	α	α
	0,5	а.ф.	η	η	η	η	$\eta + \theta$	$\eta + \theta$	$\theta + \alpha$	α	α
$Al_2(OH)_xCl_y$ ($OH^- = 68,2\%$)	1,2	Бемит	а.ф.	а.ф.	γ	γ	$\gamma + \theta$	θ	$\alpha + \theta$	α	α
	0,5	а.ф.	а.ф.	а.ф.	а.ф.	η	θ	$\alpha + \theta$	α	α	α

Обозначения: а.ф. – аморфная фаза; $\eta, \gamma, \delta, \theta, \alpha$ – полиморфные модификации Al_2O_3 .

Наряду с типом кристаллической структуры большое влияние на ход термических превращений гидроксидов алюминия оказывают и морфологические особенности строения кристалликов бемита и байерита. Электронно-микроскопические исследования показали, что частицы байеритной модификации гидроксида алюминия состоят из круглых плотноупакованных кристаллитов, образовавшихся через ориентированное срастание первичных кристалликов. При исследовании удельной поверхности, объем такой плотноупакованной частицы недоступен для молекул аргона, поэтому поверхность образцов байерита определяется только внешней поверхностью вторичных частиц и зависит от их размеров и упаковки. Отсюда становится понятной причина низкого значения удельной поверхности байерита и ее резкое увеличение с повышением температуры прокалывания выше 470 К.

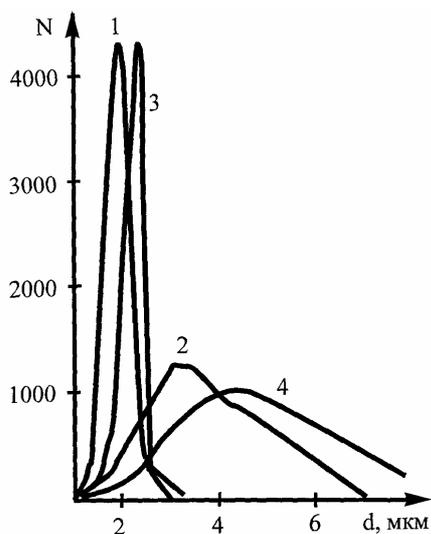


Рис. 3. Распределение по размерам частиц гидроксидов и оксидов алюминия: 1 и 3 – бемит и корунд с криохимической предысторией; 2 и 4 – те же, полученные по обычной методике

Частицы бемита имеют форму иголок, толщина которых определяется величиной первичных кристалликов бемита, упакованных ориентированно по слоям, а также количеством этих слоев. Электронно-микроскопические снимки низкотемпературных модификаций оксида алюминия показали, что при термическом разложении вторичные частицы оксидов алюминия сохраняют форму частиц исходного гидроксида, то есть образуют псевдоморфозу. Таким образом, величина и форма вторичных частиц оксида алюминия, создающих его структуру, обусловлены размерами и формой частиц исходного гидроксида.

Отметим также гомогенное распределение по размерам кристалликов как самих криогидроксидов, так и частиц оксидов алюминия, после их термообработки (рис. 3). Монодисперсный состав оксидов алюминия, полученный из гидроксидов с криохимической предысторией, делает перспективным их использование в абразивной промышленности в полировальных операциях для достижения высокой чистоты поверхностей стекол, металлов и других материалов [18].

Выводы

Исследован фазовый и дисперсный состав гидроксидов (оксидов) алюминия (III), полученными криохимическими методами синтеза. Установлено, что наиболее высокодисперсные гидроксиды с гомогенным распределением кристалликов по размерам осаждаются из концентрированных растворов. Разбавление раствора, как и повышение температуры осаждения уменьшает удельную поверхность гидроксидов и увеличивает их средний размер кристалликов. Удельная

поверхность гидроксидов осажденных из растворов солей с концентрацией 1 моль/л составляла величину 160–340 м²/г в зависимости от аниона соли. При уменьшении концентрации солей в растворах до 0,25 моль/л удельная поверхность образцов уменьшается до 45–55 м²/г. Фазовый состав гидроксидов алюминия с разбавлением растворов от 1 до 0,25 моль/л изменялся в последовательности: бемит (α -Al(OH)₃)–байерит (β -Al(OH)₃)–нордландит (γ -Al(OH)₃). Выявлена роль катиона исходных осаждаемых солей на дисперсный состав осадков. Удельная поверхность гидроксидов алюминия (III), определяется анионом соли и возрастает в ряду $S(\text{NO}_3^-) < S(\text{Cl}^-) < S(\text{SO}_4^{2-})$. Размеры кристалликов (r) уменьшаются в той же последовательности $r(\text{NO}_3^-) < r(\text{Cl}^-) < r(\text{SO}_4^{2-})$. Максимальную удельную поверхность ~300–340 м²/г имеют образцы, осажденные криохимическим способом из растворов основных солей (оксихлориды, оксисульфаты).

Показано, что температуры фазовых и химических превращений гидроксидов (оксидов) алюминия (III) зависят от исходной дисперсности образцов, которая определяется предысторией их получения. Образование термодинамически равновесной α -модификации оксида алюминия при прокаливании гидроксидов, полученных из концентрированных растворов солей с повышенной величиной удельной поверхности, наблюдали при 1270–1370 К, что на 100–200 К ниже, чем при прокаливании гидроксидов, осажденных стандартными методами при комнатной температуре. Удельная поверхность α -Al₂O₃ при прокаливании криохимических гидроксидов ~90 м²/г, тогда как при прокаливании обычных гидроксидов ~10 м²/г.

Работа выполнена при поддержке гранта губернатора Челябинской области (Грант Ур. Чел. № 04-03-96072).

Литература

1. Теоретические основы механической активации при синтезе ВТСП керамики на основе купратов/ В.А. Фотиев, О.М. Розенталь, В.М. Гольдман и др. // Неорганические материалы. – 1993. – Т. 29. – № 4. – С. 569–573.
2. Третьяков Ю.Д., Олейников Н.Н., Можаяев А.П. Основы криохимической технологии. – М.: Высшая школа, 1987. – 143 с.
3. Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. // Краткий справочник по химии. – Киев: Наукова думка. – 1974. – С. 346–351.
4. Патент США №3084123. Process of producing ferrites. Printed 02.04.63. – 252–62.5.
5. Третьяков Ю.Д. Синтез редкоземельных ферритов заданного состава// Вестник МГУ. Сер.2. Химия. – 1963. – Т. 3. – № 4. – С. 59–60.
6. Аксельрод Г.А., Молчанов Д.Н. Растворение твердых веществ. – М.: Химия, 1977. – 268 с.
7. Здановский А.Б. Технология минеральных солей. – Л.: Химия, 1970. – 527 с.
8. Весарман И.М. Химическое осаждение из растворов. – Л.: Химия, 1980. – 280 с.
9. Анастасюк Н.В. Исследование эффективных методов получения ферритов. Автореф. ... дис. канд. хим. наук. – МГУ. – 1972. – 140 с.
10. Корменко В.П., Смага Н.М., Юдин В.А. Способ изготовления шихты для металлокерамических контактов // А.с. № 150953 СССР. Оpubл. в БИ. – 1962. – № 20.
11. Ciazza A.E., Messier D.P. Cryo-cooprecipitation method for productin of Ultrafine mixed metallic oxide particles // Patent USA № 3681001. Printed 10.01.71.
12. Старцева И.В., Левин М.Е., Третьяков Ю.Д., Фокин В.А. Способ получения поликристаллических оксидных материалов// А.с. СССР № 635071. МКИ С 01 F7/02. Оpubл.ВИ.1978. № 44.
13. Хамский Е.В. Кристаллизация из растворов. – Л.: Наука, 1967. – 150 с.
14. Ervin G., Structural Interpretation of the Diaspore-Corundum and Boehmite-Al₂O₃ Transitions// Acta. Crust. – 1952. – V. 5. – № 1. – P. 103–107.
15. Комаров В.С. Структура и пористость адсорбентов. – Минск: Наука и техника, 1988. – 288 с.
16. Ушаков В.А., Мороз Э.М. Рентгеновское исследование оксидов алюминия // Кинетика и катализ. – 1985. – Т. 26. – № 4. – С. 963–973.
17. Калинина А.М. О полиморфизме в ходе термических превращений окиси алюминия // Журнал неорганической химии. – 1959. – Т. 4. – Вып. 6. – С. 1260–1269.
18. Евдокимов И.В., Викторов В.В., Фотиев А.А. Способ получения глинозема // А.с. СССР № 1279964. – 1989.

Поступила в редакцию 14 октября 2005 г.