

**ИНДУЦИРОВАННОЕ ФОРМИРОВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ
КОРУНДА В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ВОДНОМ ФЛЮИДЕ****Ю. Д. Ивакин*, М. Н. Данчевская, Г. П. Муравьёва***Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия*

*Ivakin@kge.msu.rumailto:Ivakin@kge.msu.ru

Поступила в редакцию 20.06.2014

Исследовано формирование мелкокристаллического корунда ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) в среде сверхкритического водного флюида (СКВФ) при температуре 400 °С и давлении 26,8 МПа при обработке гидраргиллита с добавкой частиц α -оксида алюминия. Установлено, что присутствие внесенных частиц $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ приводит к ускорению образования мелкокристаллического корунда благодаря увеличению скорости зародышеобразования. При этом наблюдается как наращивание зерен добавки, так и генерация новых кристаллов корунда. Обнаружено, что на формирование новых кристаллов влияет расстояние между зёрнами добавки и в зависимости от него вновь образующиеся кристаллы состоят из двух или трех фракций с различным средним размером. Сделан вывод, что наращивание частиц добавки в среде СКВФ происходит за счет захвата части зародышей корунда, образующихся в окружающем слое. Для внесенных частиц добавки со средним размером 2,82 мкм толщина слоя собирательного наращивания составляет 17,47 мкм. Из оставшихся зародышей в этом слое и всех зародышей вне его формируются новые кристаллы корунда мелких фракций. Роль СКВФ заключается в увеличении пространственной и структурной подвижности реагентов.

К л ю ч е в ы е с л о в а: мелкокристаллический корунд, сверхкритический водный флюид, твердофазное превращение, индуцированное зародышеобразование, собирательное наращивание кристаллов.

ВВЕДЕНИЕ

Синтез α -оксида алюминия (корунда) из гидроксида алюминия (гидраргиллита) в среде сверхкритического водного флюида (СКВФ) при температурах около 400 °С протекает с промежуточным образованием бемита (AlOOH). Превращение в корунд происходит благодаря преобладанию стадии обратимого дегидроксилирования бемита при его взаимодействии с СКВФ [1]. Появлению корунда предшествует индукционный период [2], в течение которого уменьшается содержание структурной воды в бемите [3, 4] и его структура совершенствуется [3–5]. Кинетика превращения описывается уравнением твердофазного процесса с цепным механизмом зародышеобразования [1, 2]:

$$\alpha = 1 - \exp(-e^{k_N t + c} + e^c), \quad (1)$$

где α — степень превращения; k_N — константа скорости зародышеобразования; t — время; c — постоянная для данной температуры величина, представляющая собой произведение константы скорости роста зародышей на их число в конце индукционного периода. При цепном механизме зародышеобразования появив-

шийся зародыш корунда индуцирует образование новых зародышей. Формирующиеся микрокристаллы корунда имеют неупорядоченную структуру, которая совершенствуется в ходе роста кристаллов при выдержке их в СКВФ [3—5]. Нужно отметить, что оксид алюминия не растворяется в СКВФ при использованных в работе условиях (400 °С; 26,8 МПа). Измеримая растворимость в СКВФ появляется при температурах около 700 °С и давлениях выше 100 МПа [6]. Твердофазное образование зародышей новой фазы и рост кристаллов в среде СКВФ становятся возможными благодаря повышенной подвижности структуры реагентов в условиях квазиравновесного дегидроксилирования [1]. При добавлении в исходную реакционную среду кристаллов α -Al₂O₃ наблюдается ускоренное превращение бемита в α -Al₂O₃. Эффект ускорения образования α -Al₂O₃ в присутствии «затравки» в виде мелких кристаллов в количестве от 1 % до 5 %, иногда до 20 %, описан в литературе для условий гидротермального [7, 8], сольвотермального [9—11], зольгель [12, 13] и термического [14—24] синтезов. Установлено, что в присутствии «затравки» увеличивается скорость зародышеобразования как при высокотемпературном твердофазном превращении [14, 16, 18, 19, 23], так и в жестких гидротермальных условиях (в 0,01N растворе NaOH при 450 °С и 1000 атм [25]). Аналогичный эффект увеличения скорости зародышеобразования наблюдался в мягких гликотермальных условиях образования корунда при 300 °С [9]. Также описано влияние «затравки» на морфологию и размер кристаллов α -Al₂O₃, образующихся при высокотемпературных твердофазных превращениях [19, 23] и при синтезе в гидротермальных [8, 25] и гликотермальных [9, 27] условиях. Зависимость размера кристаллов от кристаллической добавки к гидраргиллиту авторы настоящей работы использовали при разработке промышленного способа производства мелкокристаллического корунда [26]. Обычно ускорение превращения и влияние на размер кристаллов объясняют понижением барьера зародышеобразования за счет гетерогенной нуклеации и эпитаксии (наслаивания) выделяющегося вещества на частицах добавки. Однако в работах [7, 8, 23, 25] наблюдалось образование кристаллов продукта более мелких, чем частицы добавки. Обнаружено, что добавка α -Fe₂O₃ (структурного аналога α -Al₂O₃) действует аналогично и облегчает зародышеобразование корунда [9, 12, 14, 15, 21], но обладает меньшим активирующим действием и требует присутствия на два порядка большего числа затравочных частиц в 1 см³ по сравнению с α -Al₂O₃ [9, 12].

Настоящая работа посвящена изучению механизма образования мелкокристаллического корунда из гидраргиллита в среде сверхкритического водного флюида при температуре 400 °С и давлении 26,8 МПа с помощью внесения в реакционную среду добавки кристаллических частиц α -Al₂O₃, активно влияющих на превращение.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовался промышленный мелкодисперсный гидраргиллит (МДГ), γ -Al(OH)₃, полученный по способу Байера на Пикалевском глиноземном комбинате. Средний размер частиц МДГ — 3,46 ± 0,06 мкм, насыпная плотность 0,65 г/см³ при свободной насыпке и 1,2 г/см³ при уплотнении утряской. Индуцирующей добавкой служили кристаллические частицы промышленного порошка белого электрокорунда М5. Для однородного распределения добавки в порошке гидраргиллита смесь навесок компонентов просеивалась через капроновое сито с размером ячеек 300 мкм четыре раза. Смесь реагентов помещалась во вкладыш из

нержавеющей стали при свободной засыпке. Вкладыш устанавливался в автоклав объемом 15 см³. Дистиллированная вода наливалась на дно автоклава ниже вкладыша с реакционной смесью, расположенного на подставке. Автоклав нагревался до 400 °С и выдерживался необходимое время. Давление в сверхкритических (СК) условиях регулировалось коэффициентом заполнения водой свободного пространства в автоклаве. В настоящей работе он составлял 20 %, что при 400 °С соответствует 26,8 МПа. Гидрагиллит в парах воды превращался в бемит, из которого в СКВФ после индукционного периода образовывался корунд. При завершении изотермической выдержки при 400 °С, дно автоклава погружалось в воду, и пары воды конденсировались на дне автоклава, а продукт во вкладыше оставался сухим. Благодаря этому морфология частиц наиболее полно отражала признаки механизма превращения.

Фазовый состав продуктов исследовался с помощью дифрактометра STOE IP с использованием Cu K_α излучения. Размер и морфология кристаллов изучались на сканирующем электронном микроскопе JSM-6390LA. Распределение по размерам кристаллов в образцах корунда определялось с помощью анализа изображений, полученных на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ фотографий). Методом линейных отрезков подсчитывались размеры более 1000 частиц. При этом использовалось несколько фотографий разных мест образца. По полученным данным строилась гистограмма распределения в виде зависимости числа частиц (частости), попадающих в интервал группировки (шага разбиения всех значений наблюдаемых линейных размеров частиц), от размера кристаллов. Затем при делении на общее число подсчитанных частиц гистограмма распределения преобразовывалась в зависимость средней плотности вероятности (относительной частости) на каждом интервале группировки от размера частиц. Далее методом компьютерной деконволюции определялись число и характеристики непрерывных функций, сумма которых оптимально описывает зависимость средней плотности вероятности от размера частиц. Характеристиками для каждой функции являлись средний размер частиц и два параметра, один из которых пропорционален числу частиц, а другой характеризует форму функции. В найденном суммарном непрерывном полимодальном распределении каждая составляющая функция описывает отдельный модуль с установленными характеристиками среднего размера и числа частиц. Этим модулям придается физический смысл фракций, составляющих синтезированный полидисперсный порошок.

Успех процедуры деконволюции зависит от выбора величины шага разбиения на интервалы группировки. Выбор определяется двумя границами. При избыточной ширине может потеряться детализация распределения. Минимизация шага ведет к появлению разброса точек, обусловленного ошибкой определения средней плотности вероятности на интервале группировки из-за малого числа частиц в нем. Если разброс точек не позволял получить устойчивое решение деконволюции, производилась обработка дополнительных микрофотографий образца для увеличения числа подсчитанных частиц и улучшения статистики на интервале группировки.

Ошибка рассчитанных значений среднего размера кристаллов и двух параметров соответствует доверительной вероятности 95 %.

Количество добавленного в реакционную среду электрокорунда приводится в процентах от массы гидрагиллита или в долях от массы корунда, образующегося из гидрагиллита. Из 1 г гидроксида алюминия по уравнению $2\text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ получается 0,654 г $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Количество добавки электрокорунда (M , г) как доля (K) от оксида алюминия, образующегося из массы гидрагиллита (M_n , г),

определяется выражением $K = M / (M_h \cdot 0,654)$. В настоящей работе количество добавки изменялось от 0,00076 до 0,013 (0,05—0,845 % от массы гидраргиллита). Кроме этого, для характеристики реакционной смеси использовано число частиц добавки на 1 см³ гидраргиллита. При массе частицы электрокорунда m (в граммах) и среднем диаметре d_a (в микрометрах) навеска добавки M (в граммах) содержит

$$n_a = M/m = 6 \cdot M / \pi d_a^3 \cdot 3,99 \cdot 10^{-12}$$

частиц, где 3,99 г/см³ — истинная плотность корунда. В реакционной смеси с объемом гидраргиллита $V = M_h / \rho$ (ρ — насыпная плотность гидраргиллита) в 1 см³ находится

$$C = n_a / V = (6 \cdot K \cdot M_h \cdot 0,654 / \pi d_a^3 \cdot 3,99 \cdot 10^{-12}) \cdot \rho / M_h \quad (2)$$

частиц добавки. При свободной засыпке реакционной смеси с насыпной плотностью гидраргиллита 0,65 г/см³ количество добавки (K) и число ее частиц в 1 см³ (концентрация C) связаны соотношением

$$C = 0,20358 \cdot 10^{12} \cdot K / d_a^3.$$

Расстояние между зернами добавки электрокорунда, равномерно распределенными в смеси с гидраргиллитом, рассчитывалось в предположении, что каждое зерно добавки расположено в центре условной сферы диаметром D (мкм). Сферы соседних зерен касаются не перекрываясь. Средний диаметр сферы характеризует расстояние между центрами зерен. В зависимости от количества добавки электрокорунда K в объеме реакционной смеси окажется разное число сфер с соответствующим диаметром D . Распределение зерен добавки в реакционной смеси происходит неупорядоченно, т. к. отсутствует механизм, обеспечивающий дальний порядок их расположения. В этом случае пространственная упаковка сфер отличается от плотнейшей упаковки. Известно [28, 29], что максимальному количеству сфер при неупорядоченном расположении соответствует заполнение 64 % всего объема, в то время как сферы, упорядоченные в плотнейшую упаковку, занимают 74 % пространства.

Приравнивая число сфер

$$n = g \cdot 6V / \pi D^3,$$

где g — коэффициент заполнения объема, равный 0,64, и число частиц n_a в объеме смеси, равном

$$V = M_h / \rho + M / 3,99,$$

получаем выражение для расстояния между центрами частиц

$$D = d_a \cdot [g(3,99/\rho \cdot K \cdot 0,654 + 1)]^{1/3},$$

или при $\rho = 0,65$ г/см³

$$D = d_a \cdot [6,007/K + 0,64]^{1/3}. \quad (3)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показана кинетика образования корунда из бемита при 400 °С в среде СКВФ без добавки (рис. 1а) и с добавкой в гидраргиллит различного количества

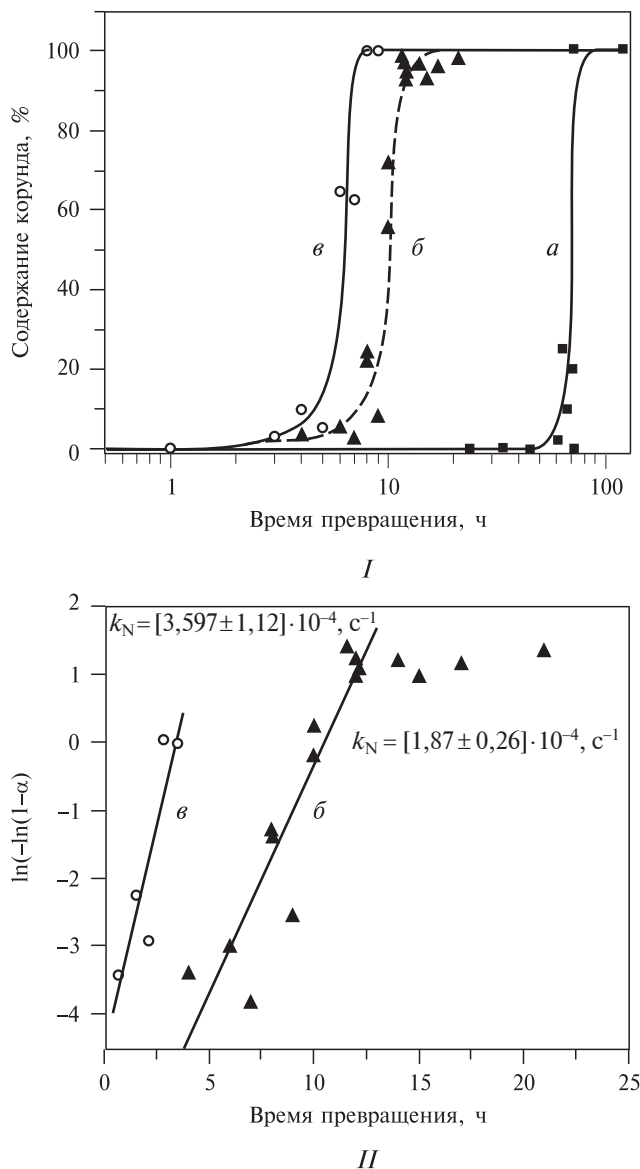


Рис. 1. Кинетика образования корунда из гидрагиллита при температуре 400 °С и давлении сверхкритического водного флюида 26,8 МПа без добавки (*а*) и с добавкой М5 (*б*, *в*): *б* — $K=0,0014$ или 0,09 % от массы гидрагиллита; *в* — $K=0,007$ или 0,46 % от массы гидрагиллита. *I* — кинетические кривые образования корунда. *II* — анаморфоза кинетических кривых образования корунда в координатах уравнения (1)

порошка электрокорунда М5 (рис. 1 *б*, *в*), а также линеаризация кинетических кривых в координатах уравнения (1). Внесение добавки сокращает время превращения бемита в корунд примерно в 10 раз, не изменяя вида кинетической кривой образования корунда.

Ускорение образования корунда достигается за счет сокращения индукционного периода и роста константы скорости зародышеобразования. При увеличении количества добавки в 5 раз константа скорости зародышеобразования увеличива-

ется почти в 2 раза, время полного превращения бемита в корунд сокращается в 3 раза (рис. 1 б, в). Особенностью превращения гидраргиллита в бемит является сохранение насыпного объема гидраргиллита при образовании бемита. Микрокристаллы бемита, имея размер 0,5—1,0 мкм, образуются в виде агрегата с размером и внешним обликом частицы гидраргиллита. Разрыхление и усадка насыпного объема во вкладыше наблюдаются в конце превращения.

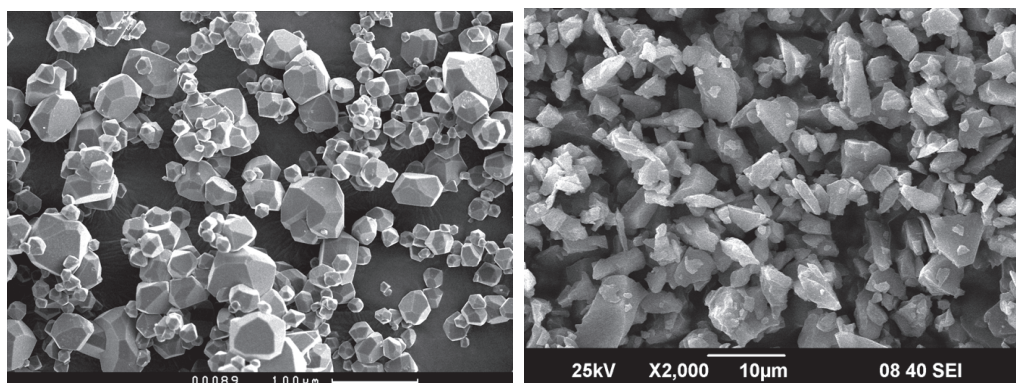
На рис. 2а представлена СЭМ фотография мелкокристаллического корунда, полученного (при 400 °С и 26,8 МПа за 106 ч) из мелкодисперсного гидраргиллита без добавки электрокорунда. Кристаллы имеют изометричный облик. Там же приведены гистограмма распределения и плотность вероятности как функция размера кристаллов. Распределение описывается логнормальной функцией и говорит о наличии трех фракций. Характеристики подобранных функций дают для каждой фракции кристаллов средний размер ($x_{с1} = 4,06 \pm 0,18$; $x_{с2} = 18,79 \pm 0,63$; $x_{с3} = 48,97 \pm 6,84$ мкм) и площадь (A_1, A_2, A_3) под кривой, которая пропорциональна числу частиц.

На рис. 2г показана СЭМ фотография порошка электрокорунда М5, использованного как добавка. Частицы электрокорунда имеют удлинённый облик и неправильную форму. В этом случае средний размер определялся путем анализа площади контура изображения частиц. Характеристики полученной логнормальной функции распределения дают среднюю площадь контура изображения частицы добавки $6,26 \pm 0,085$ мкм², которой соответствует средний диаметр частиц $2,82 \pm 0,019$ мкм.

Морфологическое исследование (рис. 3) показало, что в присутствии электрокорунда протекают два процесса: наращивание зерен добавки и образование новых более мелких кристаллов корунда. Причем нужно отметить, что наращивание проявляется раньше, чем образование новых кристаллов корунда. Быстро растущие грани создают начальный удлинённый облик кристалла из наращенной частицы (а), медленно растущие грани заканчивают его формирование (б).

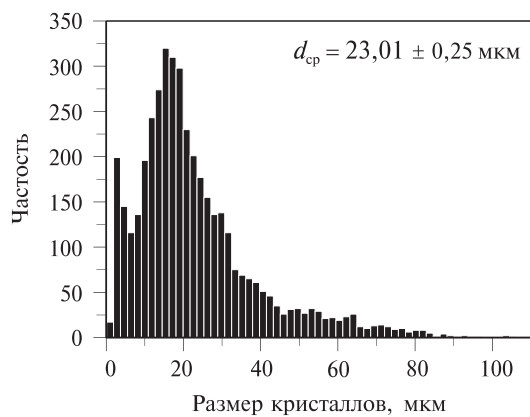
В конце превращения бемита в корунд вновь образовавшиеся кристаллы и наращенные зерна добавки имеют одинаковый изометричный облик (рис. 4). Однако кристаллы из наращенных зерен добавки имеют больший размер. При изменении количества добавки меняется распределение по размерам кристаллов продукта.

Так, при $K = 0,0014$ размер кристаллов охватывает диапазон от 0 до 45 мкм и полное превращение гидраргиллита в корунд происходит за 21 ч. При этом распределение по размерам (рис. 4а) свидетельствует о наличии четырех фракций со средними размерами 11,0, 11,9, 20,7 и 27,5 мкм. При увеличении количества добавки в 5 раз ($K = 0,007$, рис. 4в) полное превращение гидраргиллита в корунд происходит за 4 ч 50 мин, а диапазон размеров сужается и смещается в сторону более мелких кристаллов. Кривая распределения описывается в этом случае тремя фракциями. Площадь под кривыми, пропорциональная числу частиц, уменьшается. Наблюдаемые изменения относительного числа и размера кристаллов обусловлены тем, что часть оксида алюминия, появляющегося при дегидроксилировании бемита, расходуется на наращивание зерен добавки, а другая часть — на образование и рост новых кристаллов корунда. При увеличении количества добавки на наращивание ее зерен расходуется больше появляющегося оксида алюминия, а из оставшейся части формируется меньшее число новых кристаллов корунда и их размер уменьшается. Уменьшение размера новых кристаллов согласуется с ростом константы зародышеобразования.

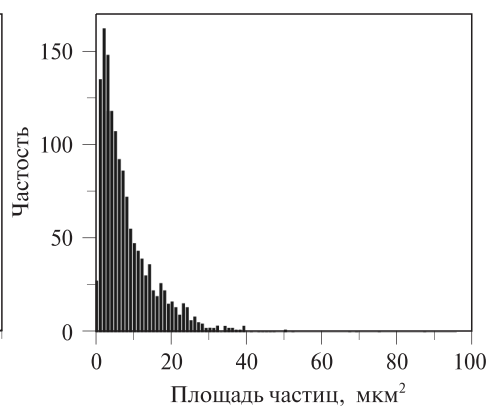


a

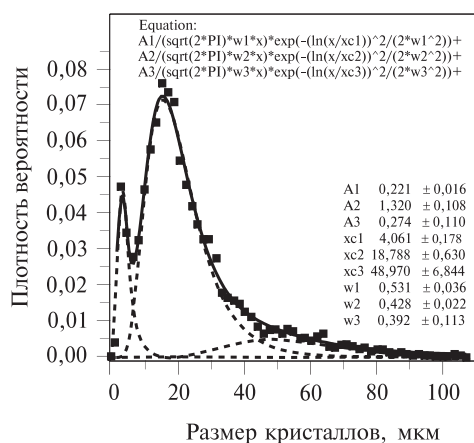
z



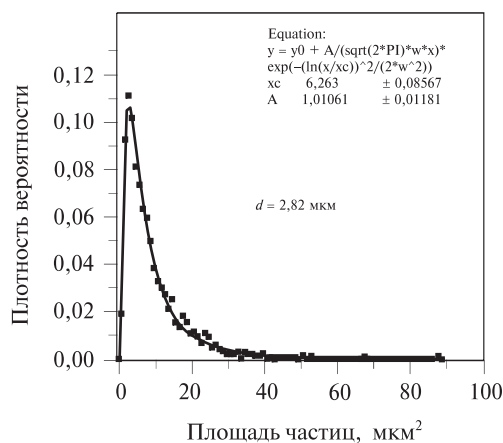
б



д



в



е

Рис. 2. СЭМ фотография (*a*, *z*), гистограмма (*б*, *д*) и функция плотности вероятности (*в*, *е*) от размера кристаллов:

a — мелкокристаллический корунд, синтезированный без добавки; *z* — порошок белого электрокорунда M5

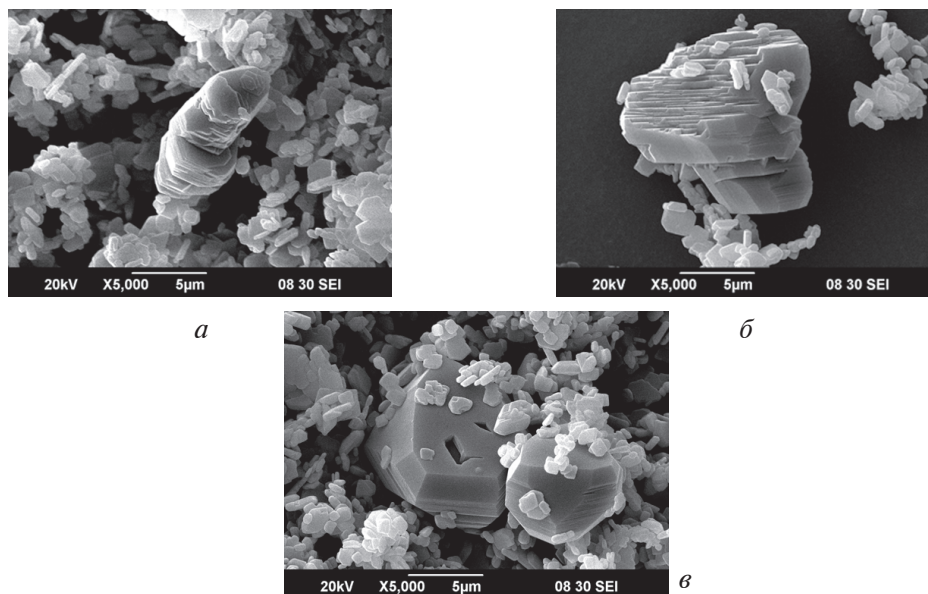


Рис. 3. Морфология кристаллов корунда в окружении частиц бемита: *a, б* — на начальном этапе наращивания зерен добавки; *в* — при завершении формирования наращенного кристалла

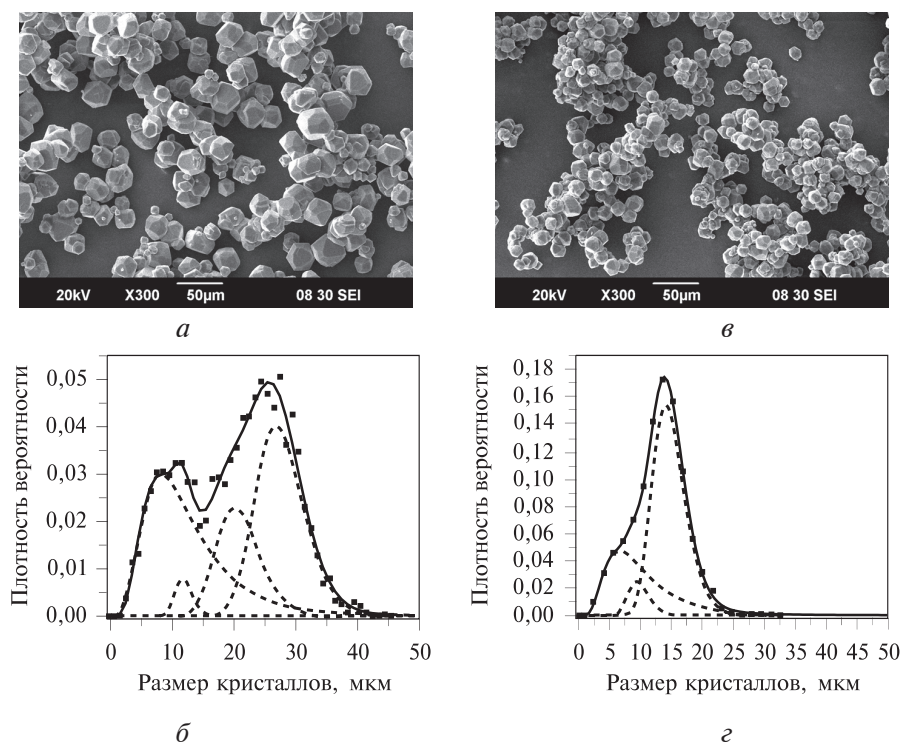


Рис. 4. Морфология (*a, в*) и распределение по размерам кристаллов (*б, г*) в момент завершения образования мелкокристаллического корунда из гидраргиллита с разным содержанием добавки M5:

a — корунд, образовавшийся за 21 ч при количестве добавки $K = 0,0014$; *в* — корунд, образовавшийся за 4 ч 50 мин при количестве добавки $K = 0,007$

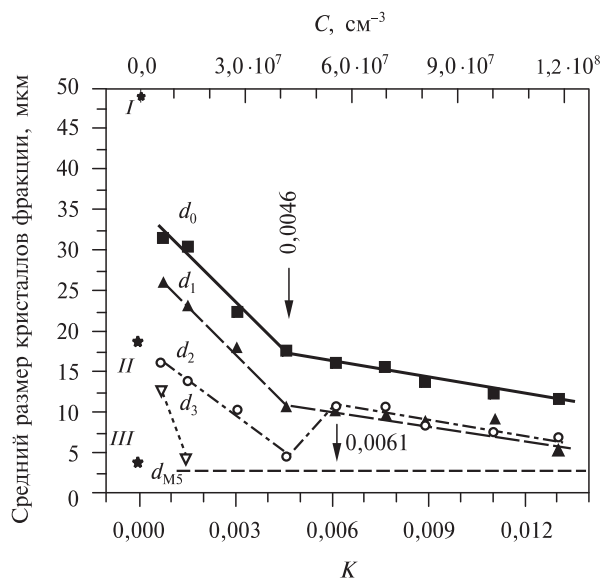


Рис. 5. Зависимость среднего размера кристаллов разных фракций от количества добавки М5. Фракции: d_0 — кристаллы из наращенных частиц добавки; d_1 – d_3 — вновь образовавшиеся кристаллы; d_{M5} — средний размер зерен добавки. Звездочками *I*, *II* и *III* обозначены средние размеры трех фракций кристаллов, синтезированных из гидраргиллита в отсутствие добавки

На рис. 5 показано изменение среднего размера кристаллов корунда разных фракций. Здесь d_{M5} соответствует среднему размеру зерен добавки, d_0 — среднему размеру наращенных зерен, d_1 , d_2 и d_3 — средним размерам новых кристаллов трех фракций. Звездочками при $K = 0$ отмечены средние размеры трех фракций кристаллов, образовавшихся в отсутствие добавки. При внесении в реакционную среду минимального количества добавки появляется четвертая фракция кристаллов, обусловленная наращиванием ее зерен, и резко изменяются средние размеры кристаллов трех фракций, образование которых наблюдалось в отсутствие добавки. С ростом количества добавки уменьшение размера кристаллов происходит немонотонно. На рис. 5 стрелками отмечено количество добавки в местах излома зависимостей при $K = 0,0046$ и $K = 0,0061$.

На рис. 6 представлена зависимость числа вновь образовавшихся кристаллов на одно зерно добавки от количества добавленного электрокорунда М5 в пределах от $K = 0,00076$ до $K = 0,013$. Число вновь образовавшихся кристаллов на одно зерно добавки ($\Sigma n/n_a$, рис. 6) рассчитывалось из отношения суммы площадей для разных фракций новых кристаллов к площади под графиком логнормальной функции для наращенных зерен. Число новых кристаллов на одно зерно электрокорунда изменяется от 2,78 до 0,154 между крайними точками в интервале использованных количеств добавки. Важно отметить, что с увеличением количества добавленного электрокорунда уменьшается расстояние между его зернами в реакционной смеси. Сближение зерен добавки с увеличением ее количества в области до $K = 0,0046$ вызывает изменение соотношения числа кристаллов во фракциях и после $K = 0,0046$, приводит к изменению условий формирования кристаллов. Резкие изменения зависимостей на рис. 5 и 6 при $K > 0,0046$ свидетельствуют о наличии пространственных границ, влияющих на формирование кристаллов.

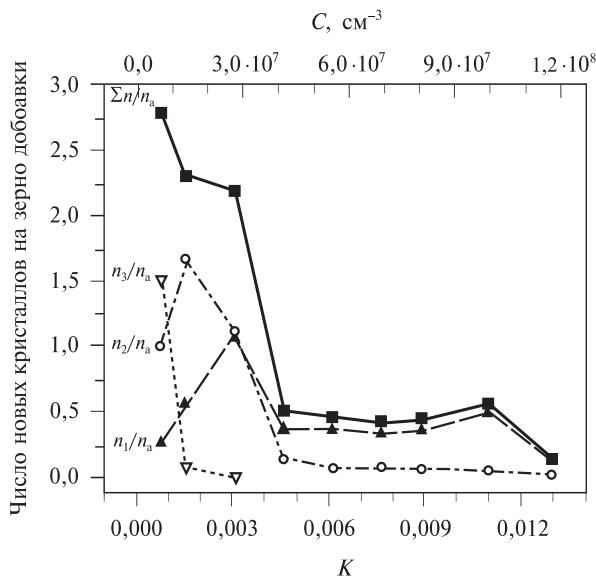


Рис. 6. Изменение числа новых кристаллов разных фракций на одно зерно добавки (n_i/n_a) в зависимости от количества добавки M5

Образование нескольких фракций с различными размерами кристаллов, а также изменение условий их формирования при сближении зерен добавки можно объяснить существованием двух зон генерации кристаллов. На рис. 7 условно показано разбиение реакционного пространства в момент начала превращения бемита в корунд при малой (рис. 7а) и повышенной (рис. 7б) концентрации добавки. На достаточном удалении от растущего кристалла (вне сфер диаметра D_b), в массе бемита из зародышей корунда формируется часть новых кристаллов. Это зона свободной генерации кристаллов. Другая зона генерации новых кристаллов расположена в пределах некоторого конечного расстояния диаметром D_b вокруг растущей частицы. В этом окружающем пространстве часть зародышей корунда расходуется на наращивание центральной частицы, а оставшаяся часть — на образование и рост новых кристаллов. Такую сферическую зону с ограниченной генерацией новых кристаллов можно назвать зоной собирательного наращи-

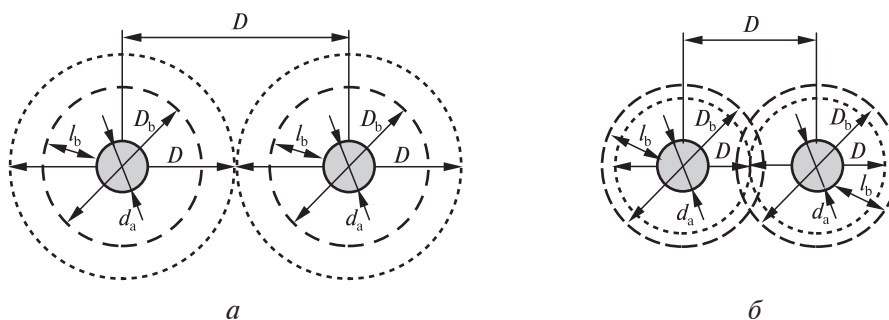


Рис. 7. Схема расстояний между зернами добавки в реакционной смеси при малой (а) и повышенной (б) концентрации добавки:

D — расстояние между центрами зерен добавки, равномерно распределенной в смеси; D_b — диаметр зоны наращивания; d_a — диаметр зерна добавки; l_b — толщина зоны наращивания

вания (ЗН) зерен добавки. Предположение сферической симметрии зон наращивания растущих частиц согласуется с изометричным обликом конечных кристаллов (рис. 4).

С удалением от центральной частицы концентрация зародышей, из которых образуются новые кристаллы, увеличивается и достигает величины, характерной для пространства свободной генерации новых кристаллов. Это расстояние определяет границу зоны наращивания. Конечный размер вновь образующихся кристаллов и наращенных зерен добавки зависит от доли бемита, приходящейся в окружающем пространстве на зародыш и на каждое зерно. Так как в зоне наращивания часть зародышей расходуется на рост центральной частицы, то на оставшиеся зародыши доля бемита увеличивается и размер вновь образующихся кристаллов (d_1 фракции 1) оказывается больше (рис. 5), чем в отдаленной зоне свободной генерации (d_2 фракции 2). Новый кристалл фракции 2, появившийся в зоне свободной генерации, начинает расти и формировать свою зону наращивания, поглощая часть зародышей из ближайшего окружения. Из оставшихся зародышей образуются кристаллы d_3 фракции 3.

Уменьшение размера новых кристаллов с ростом количества добавки означает уменьшение доли бемита на каждый зародыш, т. е. увеличение плотности зародышей в единице пространства. Отсюда следует, что каждое зерно добавки обладает индуцирующей способностью и при сближении зерен сохраняется пропорциональность между числом индуцированных зародышей и числом зерен на единицу пространства. Тот факт, что с ростом добавки уменьшается размер кристаллов свободной генерации, свидетельствует о влиянии добавки на зародышеобразование во всем реакционном пространстве.

Согласно построенной схеме реакционного пространства фракция наиболее крупных кристаллов d_0 обусловлена наращиванием зерен добавки. Три фракции более мелких кристаллов образуются: d_1 — вблизи зерна добавки, в пределах сферы наращивания, d_2 — вдали от зерна добавки, в условиях свободной генерации, d_3 — в области ЗН вновь образовавшихся кристаллов свободной генерации.

Число новых кристаллов корунда на зерно добавки (рис. 6) зависит от противоположного влияния двух факторов. Рост количества добавки вызывает увеличение константы зародышеобразования, и число новых кристаллов растет. Но с ростом количества добавки суммарный объем зон наращивания ее зерен увеличивается и все меньшая часть реакционного пространства остается для генерации новых кристаллов. В первую очередь сферы ЗН добавки поглощают области наращивания кристаллов свободной генерации. Число кристаллов n_3/n_a фракции 3 уменьшается. Когда сокращение пространства свободной генерации кристаллов уже не компенсируется ростом константы зародышеобразования, уменьшается число n_2/n_a новых кристаллов на зерно добавки. Наступает момент, когда сферы ЗН добавки при сближении касаются и начинают перекрываться. Доля пространства на образование кристаллов фракции 1 снижается и уменьшается их относительное число n_1/n_a . К этому моменту фракция кристаллов d_3 исчезает. Пространство свободной генерации новых кристаллов, оставшееся в промежутках между сферами наращивания зерен добавки, продолжает сокращаться. Доля новых кристаллов свободной генерации (рис. 8) уменьшается, а доля кристаллов в зоне наращивания добавки растет ($n_2/\Sigma n$ и $n_1/\Sigma n$ соответственно). Значение $K = 0,003$ (рис. 6) начала спада числа кристаллов n_1 , близкое к точке касания сфер ЗН зерен добавки, позволяет оценить по уравнению (3) средний диаметр сферы (рис. 7): $D_b \geq 35,5$ мкм.

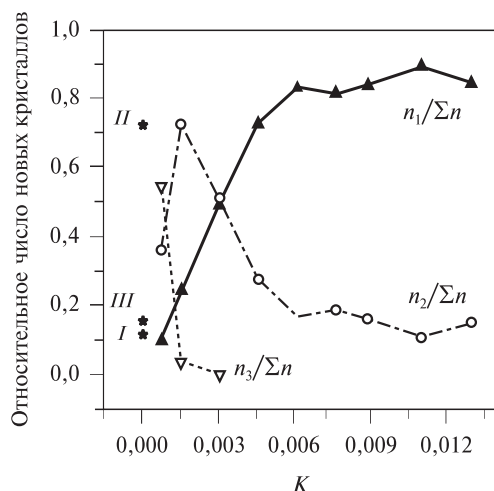


Рис. 8. Изменение доли новых кристаллов разных фракций в зависимости от количества добавки

Таким образом, в интервале K от 0 до 0,0046 уменьшение размера кристаллов сопровождается резкими изменениями относительного числа кристаллов разных фракций. Фракция наиболее мелких кристаллов (№ 3) при $K = 0,003$ исчезает. Относительное число вновь образующихся кристаллов других фракций проходит через максимумы. При сближении зерен добавки в интервале K от 0,0046 до 0,013 снижение размера кристаллов и амплитуда изменений относительного числа новых кристаллов уменьшаются.

Поскольку масса добавки и средний размер ее зерен известны, можно рассчитать число зерен в каждой навеске добавки и пересчитать зависимость относительного числа новых кристаллов в зависимости абсолютного числа новых кристаллов каждой фракции от количества добавки (рис. 9). Анализируя изменение числа кристаллов разных фракций с точки зрения заполнения реакционного пространства сферами наращивания зерен добавки, можно видеть, что рост числа кристаллов фракции 2 останавливается при касании сфер ЗН, резко уменьшается до $K = 0,0061$, но затем снова возрастает и проходит через пологий максимум. Число кристаллов фракции 1, формирующихся в пределах сферы ЗН зерен добавки, после касания сфер уменьшается до $K = 0,0046$ в точке излома зависимостей на рис. 5, а потом экспоненциально растет до $K = 0,011$.

При неупорядоченном распределении зерен добавки в реакционной смеси максимальному количеству сфер ЗН к началу их касания соответствует заполнение 64 % реакционного пространства. Остальная часть пространства, составляющая область свободной генерации новых кристаллов (d_2), приходится на промежутки. В случае плотнейшей упаковки сфер минимальный промежуток имеет тетраэдрическую координацию. В нем может уместиться мелкая сфера радиусом $r = 0,225 \cdot R$, где R — радиус сферы, образующей упаковку [30]. Октаэдрический промежуток имеет больший размер и вмещает сферу радиусом $r = 0,414 \cdot R$. В нашем случае сферы зон наращивания не имеют жесткой границы, промежутки в их неупорядоченной упаковке имеют распределение по размерам, и соотношение 2 : 1 для числа тетраэдрических и октаэдрических промежутков на каждую сферу, характерное для плотнейшей упаковки, не соблюдается. Однако при касании сфер ЗН

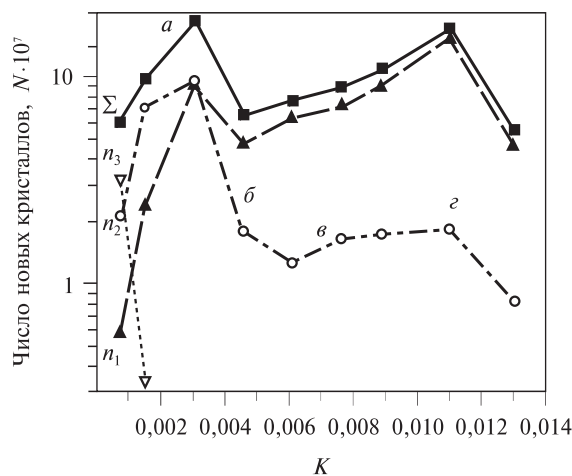


Рис. 9. Зависимость числа новых кристаллов от количества добавки. Буквами *a*, *б*, *в*, *г* отмечены значения количеств добавки, для которых на рис. 10 показаны пространственные ситуации

минимальный размер промежутка соответствует тетраэдрической координации (при усредненной картине расположения сфер). При дальнейшем сближении зерен добавки сферы их наращивания сначала охватывают тетраэдрические, а затем промежутки других типов.

На рис. 10 с учетом масштаба размеров зерна и сферы ЗН на примере тетраэдрической координации сфер наращивания зерен добавки схематично показаны (в виде проекции на плоскость рисунка) этапы охвата промежутков и взаимного пересечения сферических ЗН при их сближении после касания (рис. 10*а*). Четвертая сфера, расположенная в вершине тетраэдра выше плоскости рисунка, не показана. Зерно добавки диаметра 2,82 мкм представлено серым кружком, зона наращивания — пунктирной окружностью. Окружностью в центре тетраэдра (*а*) обозначена сфера, вписанная в тетраэдрический промежуток. Окружности со сплошной линией (рис. 10*б*) соответствуют сечению сфер ЗН плоскостью, параллельной плоскости рисунка и проходящей через центр тетраэдра. Образование области с наложением четырех ЗН отмечено серой фигурой (рис. 10*в*). Прямые линии показывают расстояния D_b , D_t , D_o между зернами добавки. Расстояние D_b между зернами добавки при касании ЗН равно диаметру зоны наращивания. Охват тетраэдрического промежутка заканчивается, когда сферы ЗН достигают центра тетраэдра (рис. 10*б*). Исходя из геометрии плотнейшей упаковки, легко показать, что в этот момент $D_t = D_b/1,225$. При охвате октаэдрического промежутка сферами ЗН добавки расстояние между зернами добавки составит $D_o = D_b/1,414$. При неупорядоченном расположении сфер ЗН после охвата тетраэдрических промежутков продолжается охват промежутков других типов. В результате поглощения всех промежутков реакционное пространство состоит из областей ЗН и областей с наложением ЗН. Этот момент соответствует случаю (который известен как еще нерешенная математическая задача о редчайшем оптимальном покрытии пространства перекрывающимися шарами [29]), когда любая точка пространства находится внутри или на поверхности сферической зоны наращивания. В такой ситуации пространство свободной генерации отсутствует. Вместе с ним исчезает тип кристаллов d_2 . Важно отметить, что на периферии сфер ЗН, после охвата ими

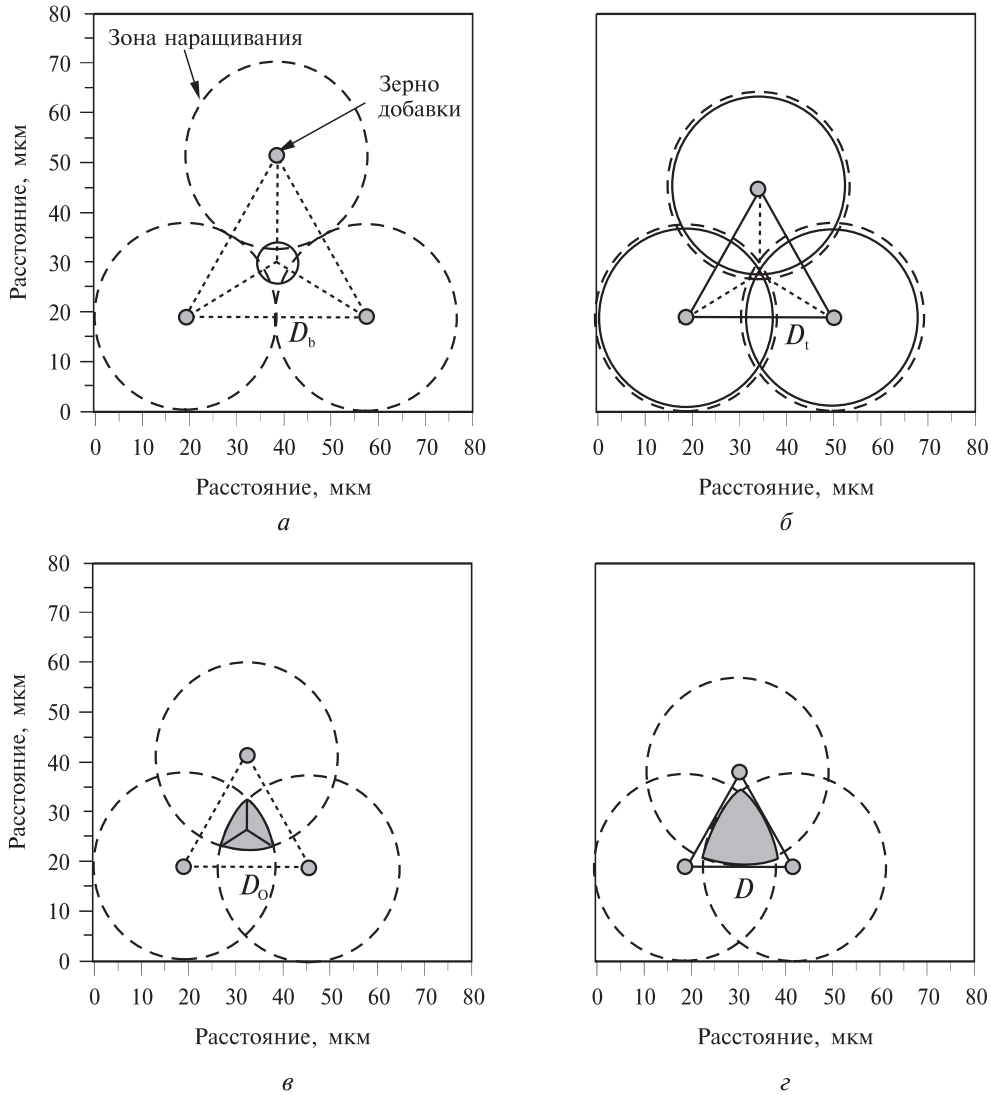


Рис. 10. Этапы охвата сферами ЗН промежутков между зернами добавки в тетраэдрической координации при увеличении их количества:

a — касание ЗН; *б* — охват тетраэдрических промежутков; *в* — охват октаэдрических промежутков; *г* — касание грани тетраэдра. D_b , D_t и D_o — расстояния между зернами добавки. Окружность в центре рис. *a* показывает размер тетраэдрического промежутка. Серой фигурой в центре тетраэдра (*в*, *г*) показана область наложения зон наращивания

тетраэдрических промежутков, появляются однотипные области с наложением четырех (рис. 10 *в*), а затем и большего числа сфер. По сравнению с соседними объемами ЗН концентрация зародышей понижена в центре этих областей, и образующиеся кристаллы корунда имеют больший размер, чем средний размер кристаллов фракции 1. Это означает, что в пространстве сфер ЗН кроме фракций 0 и 1 появляется новая фракция (ее можно обозначить как 2/1). Распределение зародышей по большому числу фракций в пространстве сфер ЗН приводит к появлению излома на зависимостях d_0 , d_1 , d_2 от K и новой линии при $K > 0,0061$, относящейся к зависимости $d_{2/1}$ от K (рис. 5). На рис. 11 показано изменение характера распре-

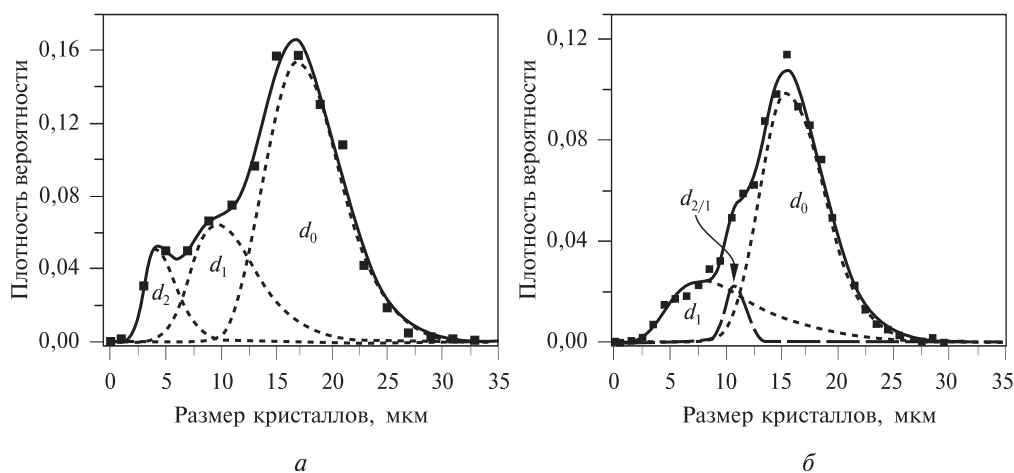


Рис. 11. Изменение распределения по размерам кристаллов фракций d_1 и d_2 при переходе от охвата промежутков (а) к наложению ЗН добавки (б). Количество добавки: а — $K=0,0046$; б — $K=0,0061$

деления по размерам кристаллов после завершения охвата промежутков сферами ЗН: наблюдается резкое увеличение ширины распределения фракции 1 и появление фракции кристаллов 2/1 вместо кристаллов свободной генерации (фракции 2). Ширина распределения фракции новых кристаллов зависит от градиента концентрации зародышей в соответствующей области реакционного пространства и доли бемита, приходящейся на каждый зародыш в ближайшем окружении. При слабом градиенте образуется узкое распределение с размерами кристаллов в зависимости от доли бемита на зародыш. Увеличение градиента концентрации зародышей ведет к широкому разбросу по размерам — функция плотности распределения приобретает асимметричный вид с длинным хвостом. В результате диапазоны размера кристаллов, принадлежащих разным генетическим группам, могут значительно перекрываться.

Выявление пространственных ситуаций, соответствующих значениям $K=0,0046$ и $K=0,0061$, позволяет сделать важные заключения. Для значения $K=0,0046$ в момент завершения охвата тетраэдрических промежутков можно с помощью уравнения (3) определить расстояние $D_t = 30,83$ мкм и благодаря соотношению $D_t = D_b/1,225$ точно установить размер сферы наращивания зерен добавки $D_b = 37,76$ мкм. Этому диаметру соответствует толщина слоя 17,47 мкм, из которого и происходит наращивание зерна добавки.

Соотношение $D_0 = D_b/1,414$ дает расстояние 26,7 мкм между зернами добавки при охвате октаэдрических промежутков упорядоченной упаковки (плотнейшей упаковки жестких сфер). Этому расстоянию по уравнению (3) соответствовало бы значение $K=0,0071$. Однако при неупорядоченной упаковке сфер ЗН завершение охвата всех промежутков происходит при $K=0,0061$ и большем расстоянии между зернами добавки — 28,06 мкм. С дальнейшим ростом количества добавки изменение реакционного пространства (охваченного сферами ЗН) происходит за счет постепенного увеличения периферических областей пересечения нескольких сфер (рис. 10в и 10г). Число кристаллов фракции 2/1 мало изменяется в области K от 0,0061 до 0,011, т. к. объем диффузной зоны относительного понижения плотности зародышей, в котором формируются кристаллы, сосредоточен в

центре области пересечения сфер ЗН и слабо зависит от ее размера. В отличие от этого рост константы зародышеобразования вызывает экспоненциальное увеличение числа кристаллов фракции 1 (рис. 9) в остальной части реакционного пространства. В таблице приведены экспериментальные и расчетные расстояния для различных ситуаций, возникающих при сближении зерен добавки.

Поглощение тетраэдрического промежутка четырьмя сферами происходит при $K = 0,0046$. При этом в реакционном пространстве остаются неохваченные промежутки других размеров. Шесть равноотстоящих сфер достигнут центра октаэдрического промежутка при $K = 0,0071$. Однако прежде этого при $K = 0,0061$ наблюдается поглощение всех промежутков. Очевидно, в этом случае промежуток находится между пятью сферами в вершинах гексаэдров, заполняющих все пространство. Возможны два варианта пространственного расположения зерен добавки — на одинаковом расстоянии друг от друга в вершинах гексаэдра или на одинаковом расстоянии от центра гексаэдра. Они отличаются отношением диаметра сфер к среднему расстоянию между их центрами. В первом случае расстояние от двух вершин до центра гексаэдра больше, чем от других трех, и отношение равно 1,3938. Во втором случае различаются расстояния между вершинами гексаэдра, и отношение составляет 1,3543. К экспериментальному отношению ($D_b/D = 1,3457$) ближе второй случай расположения сфер — в вершинах гексаэдра с одинаковым расстоянием до его центра.

Используя изложенную трактовку результатов, можно определить пространственные ситуации при $K = 0,011$ — в точке второго максимума на рис. 9 и при $K = 0,013$ — в области резкого спада числа новых кристаллов. Расстояние между зернами добавки при $K = 0,011$ составляет 23,06 мкм. Оно практически совпадает с расстоянием между сферами ЗН, когда сфера касается грани тетраэдра ($D = 23,12$ мкм, рис. 10г). При дальнейшем сближении сфер ЗН начинается наложение областей пересечения, и все реакционное пространство оказывается охваченным областью генерации кристаллов фракции 2/1. В этих условиях пространство генерации новых кристаллов фракции 1 исчезает (таблица, правый столбец).

Нужно отметить, что в сферической зоне наращивания зерен добавки, а также зоне наращивания кристаллов свободной генерации (фракции 2) может происходить перемещение субмикронных кристаллов и зародышей к центральной частице.

Таблица

Сравнение расстояний (мкм) между зёрнами добавки, рассчитанных по уравнению (3) и из геометрических представлений

Ситуация D , мкм	Касание ЗН	Охват промежутков			Охват всего пространства при наложении ЗН
		Тетраэдрических	Октаэдрических	Всех промежутков	
По уравнению (3)		30,83		28,06	
Оценка расстояния из координационной геометрии	37,76		26,7		20,29
Количество добавки, K	0,0025*	0,0046	0,0071*	0,0061	0,01615*

* Значение K вычислено по уравнению (3) для указанного расстояния между зёрнами.

Динамику зародышей можно связать с механизмами броуновского и, возможно, хемореактивного [31] движения, а направленность перемещения — с притяжением кристаллического поля [32, 33]. Кроме того, на перемещение зародышей могут влиять потоки, возникающие во флюиде при пульсации его плотности из-за взаимодействия с частицами твердой фазы. Новые кристаллы, очевидно, формируются за счет «столкновений» и коалесценции зародышей, как и при спонтанном превращении. Представление о коалесценции зародышей не противоречит твердофазному механизму процесса, т.к. он базируется на повышенной подвижности структуры твердой фазы в условиях квазиравновесного дегидроксилирования [1]. Причем чем более разупорядочена частица, тем более интенсивны процессы обратимого гидроксидирования и более подвижна ее структура. Благодаря этому наращивание кристаллов происходит за счет растекания по их поверхности зародышей и перерождающихся в разупорядоченные частицы корунда мелких кристаллов бемита, находящихся в контакте с растущим кристаллом корунда. В момент перерождения кристалла бемита в корунд в среде СКВФ может кратковременно появляться аморфное или коллоидное состояние, которое и проявляет себя как зародыш.

На величину рассчитанных расстояний между частицами влияет ошибка определения среднего размера зерен добавки, имеющих несферическую форму и широкое распределение, а также дискретность изменений K , определяющая положение точки перегиба. Кроме того, в расчете расстояний используется плотность засыпки реакционной смеси. В расчетах принята насыпная плотность гидраргиллита, определенная при свободной засыпке. При незначительном весе реакционной смеси (2 г) и ее свободной засыпке максимальная насыпная плотность не достигается. Виброуплотнение приводит к сближению зерен добавки, что эквивалентно увеличению концентрации добавки при свободной засыпке реакционной смеси. Различные колебания и сотрясения при подготовке и проведении превращения могут влиять на плотность насыпного слоя и вносить ошибку в определение расстояний.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Добавка в реакционную среду кристаллических частиц $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ приводит к увеличению скорости зародышеобразования во всем реакционном пространстве и ускорению превращения гидраргиллит \rightarrow бемит \rightarrow корунд в среде водного флюида низкой плотности. Оксид алюминия, появляющийся при дегидроксилировании бемита, наращивает добавленные частицы и формируется в виде новых кристаллов. Доля оксида алюминия, наращенная на частицах добавки, с ростом их количества в исследованном интервале увеличивается от 0,5 до 0,98. Средний размер кристаллов во фракциях и число новых кристаллов корунда на одно зерно добавки уменьшаются немонотонно. Сделан вывод о том, что на формирование кристаллов влияет расстояние между частицами добавки. Резкие изменения характеристик кристаллов выявляют два интервала дистанций. Для объяснения результатов разработана модель генерации и роста кристаллов корунда. Согласно этой модели наращивание внесенных частиц корунда происходит за счет поглощения части зародышей, образующихся в окружающем слое бемита. Новые кристаллы корунда мельче наращенных частиц и формируются из оставшейся части зародышей в этом слое и из всех зародышей за его пределами. Установлено, что диаметр сферы сбора зародышей на зерно добавки средним размером 2,82 мкм и расстояние от зерна до границы сферы равны 37,76 мкм и 17,47 мкм соответственно. Сферы роста зерен с увеличением количества добавки занимают все реакцион-

ное пространство и начинают перекрываться. Завершение различных этапов охвата пространства обуславливает появление особых точек на зависимостях размера и числа кристаллов от количества добавки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ивакин Ю.Д., Данчевская М.Н., Овчинникова О.Г., Муравьева Г.П., Крейцберг В.А.* СКФ-ТП. 2008. Т. 3. № 4. С. 11.
2. *Ивакин Ю.Д., Зуй А.И., Муравьева Г.П., Данчевская М.Н.* Вестник Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2001. Т. 42. № 4. С. 258.
3. *Данчевская М.Н., Ивакин Ю.Д., Муравьева Г.П., Зуй А.И.* Вестник Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1997. Т. 38. № 1. С. 21.
4. *Danchevskaya M.N., Ivakin Yu.D., Muravieva G.P., Luchkov I.V.* URL: http://iopscience.iop.org/1742-6596/121/8/082001/pdf/1742-6596_121_8_082001.pdf IP Address: 212.192.240.241 The article was downloaded on 19/08/2011 at 12:07.
5. *Маряшкин А.В., Ивакин Ю.Д., Данчевская М.Н., Муравьева Г.П., Кирикова М.Н.* Вестник Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2011. Т. 52. № 5. С. 352.
6. *Tropper P., Manning C.E.* Chemical Geology. 2007. Vol. 240. P. 54.
7. *Sharma P.K., Jilavi M.H., Burgard D., Nass R., Schmidt H.J.* Amer. Ceram. Soc. 1998. Vol. 81 (10). P. 2732.
8. *Suchanek W.J.* Amer. Ceram. Soc. 2010. Vol. 93 (2). P. 399.
9. *Bell N.S., Cho S.-B., Adair J.H.* J. Amer. Ceram. Soc. 1998. Vol. 81 (6). P. 1411.
10. *Chengwei H., Bolin W., Jiyan L.* Key Engineering Materials. 2008. Vol. 368—372 (1). P. 683.
11. *Kaiser A., Sporn D., Bertagnolli H.J.* Europ. Ceram. Soc. 1994. Vol. 14 (1). P. 77.
12. *Bell N.S., Cho S.-B., Adair J.H.* Synthesis and Characterization of Advanced Materials. ACS Symposium Series. 1997. Vol. 681. P. 120. DOI: 10.1021/bk-1998-0681.ch012.
13. *Adair J.H., Cho S.-B., Bell N.S., Perrotta A.J.* J. Dispersion Science and Technology. 2001. Vol. 22 (2 & 3). P. 143.
14. *Nordahl C.S., Messing G.L.* Thermochemica Acta. 1998. Vol. 318. P. 187.
15. *Oberbach Th., Gunther C., Werner G., Tomandl G., Wolf G.* Thermochemica Acta. 1996. Vol. 271. P. 155.
16. *Bagwell R.B., Messing G.L.* J. Amer. Ceram. Soc. 1999. Vol. 82 (4). P. 825.
17. *Baca L., Plewa J., Pach L., Opfermann J.J.* Thermal Analysis and Calorimetry. 2001. Vol. 66. P. 803.
18. *Suvaci E., Messing G.L.* J. Amer. Ceram. Soc. 2001. Vol. 84 (3). P. 657.
19. *Xie Z.-P., Lu J.-W., Gao L.-C., Li W.-C., Xu L.-H., Wang Xi-D.* Materials and Design. 2003. Vol. 24. P. 209.
20. *Shiau F.-S., Fang T.-T.* Materials Chem. Phys. 1999. Vol. 60 (1). P. 91.
21. *McArdle J.L., Messing G.L., Tietz L., Carter C.B.* J. Amer. Ceram. Soc. 1989. Vol. 72. P. 864.
22. *Kao H.C., Wei W.-C.* J. Amer. Ceram. Soc. 2000. Vol. 83 (2). P. 362.
23. *Kao H.C., Wei W.J., Huang C.Y.J.* Ceram. Proc. Res. 2003. Vol. 4 (1). P. 34.
24. *Simpson T.W., Wen Q., Yu N., Clarke D.R.* J. Amer. Ceram. Soc. 1998. Vol. 81 (1). P. 61.
25. *Yataguchi G., Yanagida H.* Factors Determining the Grain Size of Corundum. 1963. Vol. 36 (9). P. 1155.
26. Патент РФ № 2093464. 20.10.97. Бюлл. № 29.
27. *Kaiser A., Sporn D., Bertagnolli H.J.* Europ. Ceram. Soc. 1994. Vol. 14 (1). P. 77.
28. *Королев Л.В., Лупанов А.П., Придатко Ю.М.* Современные проблемы науки и образования. 2007. № 6. С. 109. URL: www.science-education.ru/23-741 (дата обращения 3.12.2012).
29. *Слоэн Н.Дж.А.* Scientific American. Издание на русском языке, 1984. Т. 3. С. 72. URL: www.ega-math.narod.ru/Nquant/Spheres.htm (дата обращения 3.12.12).
30. *Кузьмичёва Г.М.* Теория плотнейших шаровых упаковок и плотных шаровых кладок. М.: МИТХТ, 2000. 36 с. URL: <http://window.edu.ru/resource/129/69129/files/BOOK2.pdf> (дата обращения 13.05.11).
31. *Божевольнов В.Е., Симонов Е.Ф., Мелихов И.В.* Хемореактивное движение твердых тел, реагирующих с газом. Изд-во КДУ, 2006. 160 с. URL: http://www.rfbr.ru/rffi/ru/books/o_67084#47 (дата обращения 9.02.2013).

32. Юшкин Н.П. Теория микроблочного роста кристаллов в природных гетерогенных растворах. Сыктывкар: КФ АН СССР, 1971.
 33. Асхабов А.М. / Отв. ред. Н.П. Юшкин. Процессы и механизмы кристаллогенезиса. Л.: Наука, Ленинградское отделение, 1984. 165 с.
-
-

INDUCED FORMATION OF CORUNDUM CRYSTALS IN SUPERCRITICAL WATER FLUID

Yu. D. Ivakin, M. N. Danchevskaya, G. P. Muravieva

Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

The formation of fine-crystalline corundum from hydrargillite at 400 °C in supercritical water fluid (SCWF) at 26.8 MPa in the presence of corundum particles is investigated. It is found that the addition of fused corundum particles into the reaction medium accelerates the formation of fine-crystalline corundum by the increase of the nucleation rate. The process is accompanied by both the build-up of added fused corundum grains, and the generation of new corundum crystals from boehmite. The formation of new crystals depends on the distance between the grains of the additive. Depending on this distance, the newly formed crystals consist of two or three fractions with different average particle sizes. It is concluded that the build-up of the fused corundum particles in the medium of SCWF occurs due to the uptake of corundum nuclei formed in the surrounding layer of boehmite. For the added particles of fused corundum with average size of 2.82 μm the layer from which the build-up occurs has a thickness of 17.47 μm . The corundum nuclei formed at large distances from the growing particles become the centers of the growth of new corundum crystals of the smallest sizes. The role of SCWF is to increase the spatial and structural mobility of the reactants.

Key words: fine-crystalline corundum, supercritical water fluid, solid phase transformation, induced nucleation, build-up of crystals.
