

КИНЕТИКА ПРЕВРАЩЕНИЯ ГИДРАРГИЛЛИТА В БЁМИТ В ВОДЕ И ВОДЯНОМ ПАРЕ*

Ю.Д. Ивакин — Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет. ORCID: 0000-0002-8416-3071. Эл. почта: Ivakin@kge.msu.ru (для переписки)

А.А. Холодкова — МИРЭА-Российский технологический университет, лаборатория керамических материалов и технологий. ORCID: 0000-0002-9627-2355. Эл. почта: anastasia.kholodkova@gmail.com

А.М. Заярузный — Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет. Эл. почта: arkzay@mail.ru

М.О. Володько — Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет. Эл. почта: bobmmm1r@mail.ru

© 2025 г. Поступила в редакцию 12.09.2025 г. Прошла рецензирование 19.11.2025г.
Принята к публикации 19.11.2025 г.

Изучена кинетика изотермического превращения гидраргиллита со средним размером частиц 3,5 мкм в бёмит в процессе автоклавной обработки при температуре 160–180 °С в среде жидкой воды и водяного пара. Используются образцы гидраргиллита с добавлением бёмита, предварительно полученного при 200 °С, и без него. При добавлении бёмита к гидраргиллиту период индукции изотермического превращения уменьшается, а скорость образования бёмита не меняется. В среде водяного пара период индукции резко сокращается, а скорость образования бёмита увеличивается по сравнению с процессом в жидкой воде. Изучение морфологии продуктов превращения показало, что образование и рост кристаллов бёмита происходит на поверхности частиц гидраргиллита. По температурной зависимости констант скорости изотермического образования бёмита в среде жидкой воды и водяного пара определены значения энергии активации $89,3 \pm 11,2$ кДж/моль и $147,6 \pm 11,4$ кДж/моль соответственно. Обсуждается механизм превращения гидраргиллита в бёмит.

К л ю ч е в ы е с л о в а: гидраргиллит, бёмит, превращение в водной среде, твердофазная подвижность структуры, квазиравновесие, зародышеобразование, самоадсорбированный слой, самоорганизация.

ВВЕДЕНИЕ

Бёмит, γ -AlOОН, в больших количествах используется в различных областях техники как самостоятельно (в качестве адсорбента и наполнителя полимерных композиций), так и как предшественник различных материалов на основе оксида алюминия (адсорбентов, катализаторов, абразивов, керамических и

* Редакция журнала отмечает, что в ходе подготовки статьи к опубликованию (ее рецензирования и редактирования) не удалось прийти к согласованному мнению относительно интерпретации полученных экспериментальных результатов и механизма наблюдаемых явлений. Несмотря на то, что трактовка авторами экспериментальных данных и проводимые ими аналогии представляются спорными, было принято решение опубликовать статью в варианте, на котором настаивали авторы, чтобы дать возможность заинтересованной части научного сообщества самостоятельно оценить правомерность выдвинутых авторами соображений и сделанных выводов о механизме изучаемого процесса.

огнеупорных материалов) [1, 2]. Среди различных методов получения бёмита [1] широкое распространение получила обработка гидраргиллита — гидроксида алюминия $Al(OH)_3$, многотоннажного полупродукта алюминиевой промышленности, в автоклавах при повышенных температурах и давлениях водной среды. Исследования процессов, протекающих при обработке гидраргиллита в жидкой воде и водяном паре, имеют многолетнюю историю [2—27]. Установлено влияние на превращение: давления водяного пара [28], размера кристаллов гидраргиллита [8, 16, 28], рН среды [23, 29, 30]. Однако в [2] отмечают, что литературные данные о механизме образования бёмита неполны и во многом противоречивы. Полученные результаты трактовались в одних работах как твердофазное превращение в присутствии воды [4, 31, 32], в других — в пользу механизма «растворение—осаждение» [2, 12, 16, 25—27, 33].

Настоящая работа посвящена изучению механизма превращения гидраргиллита в бёмит при температурах автоклавной обработки 160—180 °С в водной среде разной плотности: в жидкой воде и в среде водяного пара.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали мелкодисперсный гидроксид алюминия — гидраргиллит производства ООО «Пикалевский глиноземный завод» (РФ). Его получают по заводской технологии механического измельчения (в пароструйной мельнице) крупнозернистых кристаллических сростков. Средний размер образовавшихся осколочных частиц $3,46 \pm 0,06$ мкм определен по данным анализа их изображений, полученных методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

Примесный состав гидраргиллита показан в табл. 1. Обработке подвергали 1 г гидраргиллита без добавки или с добавкой 0,05 г бёмита (добавка Б200), полученного при обработке того же гидраргиллита в среде водяного пара при 200 °С в течение 24 ч. Однородную смесь порошков готовили с помощью 6-ти кратного просеивания через капроновое сито с размером ячеек 300 мкм. Подготовленный порошок загружали в контейнер, который устанавливали на подставку в стальной автоклав высотой 13 см и объемом 17 мл.

При обработке порошка в водяном паре 1,5 мл дистиллированной воды заливали на дно автоклава вне контейнера с порошком. При обработке порошка в жидкой воде заливали вне контейнера 1 мл и 0,5 мл воды — в контейнер, суспензию перемешивали. Использовали контейнеры из тефлона и нержавеющей стали. Контейнеры из тефлона тщательно мыли после каждого эксперимента с помощью ершиков с синтетической щетиной; промывали дистиллированной водой в ультразвуковой ванне АОУУЕ 9080 (Китай) в течение

Таблица 1

Содержание примесей в гидраргиллите

| Примесь | Na | K | Mg | Ca | Ba | Ga | Fe | Co | Ni |
|-------------------|-------------------|--------------------|--------------------|-------------------|--------------------|--------------------|---------------------|--------------------|--------------------|
| Содержание мас. % | 0,14 | $<1 \cdot 10^{-3}$ | $3 \cdot 10^{-4}$ | $6 \cdot 10^{-3}$ | $<2 \cdot 10^{-5}$ | $<1 \cdot 10^{-4}$ | $1,6 \cdot 10^{-3}$ | $3 \cdot 10^{-5}$ | $<1 \cdot 10^{-6}$ |
| Примесь | Cu | Zn | V | Cr | Mn | Cd | Pb | Bi | — |
| Содержание мас. % | $8 \cdot 10^{-5}$ | $5 \cdot 10^{-4}$ | $<1 \cdot 10^{-6}$ | $1 \cdot 10^{-4}$ | $<3 \cdot 10^{-7}$ | $2 \cdot 10^{-6}$ | $<1 \cdot 10^{-5}$ | $<5 \cdot 10^{-6}$ | — |

10 мин со сменой дистиллированной воды; затем дважды кипятили по 4 мин со сменой воды и последующей промывкой. Промытые контейнеры сушили на воздухе в сушильном шкафу при температуре 120 °С. Контейнеры из нержавеющей стали промывали с ершиками и сушили. Если на стенках оставались следы продукта, контейнеры очищали с помощью наждачной бумаги с мелким абразивом, потом промывали и сушили. Тщательная подготовка контейнеров обусловлена тем, что в ходе экспериментов обнаружилось влияние состояния внутренних стенок на результат синтеза. Обработку гидраргиллита при исследовании кинетики превращения проводили при 160—180 °С. В экспериментах использовали по 4 автоклава, которые устанавливали в сушильный шкаф СНОЛ. Нагрев до заданной температуры изотермической выдержки происходил за 55 мин. Температуру автоклавов измеряли хромель-алюмелевой термопарой, установленной на уплотняющей гайке автоклава. При нагревании автоклава за счет испарения воды в нем устанавливалось равновесное давление водяного пара 0,62—1,0 МПа. Автоклав выдерживали установленное время в изотермических условиях и охлаждали путем погружения его нижней части в холодную воду на глубину 1,5 см. При охлаждении автоклава водяной пар конденсировался на его дне и порошок оставался относительно сухим, без конденсата, если процесс проводили в среде водяного пара. После обработки в гидротермальных условиях продукт представлял собой густую суспензию. Контейнеры извлекали из автоклавов и помещали в сушильный шкаф для высушивания порошков при температуре 80 °С. Высушенные порошковые продукты обработки высыпали из контейнеров и исследовали методами рентгенофазового анализа (РФА) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). В некоторых случаях требовалось разрушение цементированного зерна для извлечения продукта из контейнера.

Дифрактограммы образцов снимали на порошковом дифрактометре Rigaku D/Max-2500 (Япония) с CuK_α -излучением (длина волны $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) с графитовым монохроматором в диапазоне $5^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$ с шагом $2\theta = 0,02^\circ$. Напряжение 50 кВ, ток накала катода 250 мА. Суммарная мощность 12,5 кВт. Скорость сканирования $5^\circ/\text{мин}$. Фазовый состав образцов устанавливали путем сопоставления экспериментальных результатов с данными базы PDF-2. Количественный анализ фазового состава образцов выполняли по калибровочной зависимости соотношения интенсивностей рефлексов фаз бёмита (добавки Б200) и гидраргиллита по данным РФА от их расчетного содержания в калибровочной смеси (рис. 1) Калибровочные смеси готовили просеиванием навесок бёмита Б200 с гидраргиллитом в интервале составов от 2,91 до 90,91 мас. % бёмита (0,03—1 г Б200 на 1—0,1 г гидраргиллита). В расчетах использовали интегральные интенсивности наиболее интенсивных (100 %) рефлексов, которые вычисляли с помощью программы Peak Analyzer OriginPro 2017. Для бёмита анализировали рефлекс в интервале $13^\circ \leq 2\theta \leq 16^\circ$, для гидраргиллита — рефлекс в интервале $17^\circ \leq 2\theta \leq 19^\circ$. Полученные точки калибровочной зависимости аппроксимировали полиномом третьего порядка, который использовали для коррекции фазового состава синтезированных образцов.

Морфологию порошков исследовали на сканирующем электронном микроскопе JSM-6380LA (Япония) в режиме вторичных электронов. Для характеристики размера пластинчатых кристаллов бёмита на их СЭМ-изображениях измеряли два параметра — диаметр (D , мкм) и толщина (d , мкм) с простым усреднением по числу измеренных частиц. Условия синтеза образцов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Список и обозначения образцов

| Образец | Условия синтеза | Время, ч |
|--------------|-----------------------------|----------|
| Добавка Б200 | 200 °С, пар | 20 |
| 1В | 170 °С, вода, без добавки | 2,67 |
| 2В | 170 °С, вода, без добавки | 5 |
| 3В | 170 °С, вода, без добавки | 7 |
| 4В | 170 °С, вода, без добавки | 8 |
| 5В | 170 °С, вода, без добавки | 9 |
| 6В+ | 170 °С, вода + добавка Б200 | 5,18 |
| 7П+ | 170 °С, пар + добавка Б200 | 4 |
| 8П | 170 °С, пар, без добавки | 3 |

РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 2 показаны СЭМ-изображения и дифрактограммы исходного гидраргиллита и использованного в качестве добавки бёмита Б200. Порошок гидраргиллита состоит из частиц со средним размером $3,46 \pm 0,06$ мкм; его дифрактограмма соответствует фазе $Al(OH)_3$ [70-2038] PDF2 и не содержит рефлексов примесных фаз. Частицы бёмита Б200 имеют вид пластинчатых кристаллов со средними размерами D и d $1,55 \pm 0,02$ мкм и $0,253 \pm 0,004$ мкм соответственно (и объемом $0,477 \pm 0,024$ мкм³); дифрактограмма соответствует чистой фазе бёмита [74-1895] PDF2 без рефлексов примесей. Оценка соотношения числа частиц компонентов смеси 0,05 г Б200 и 1 г гидраргиллита по

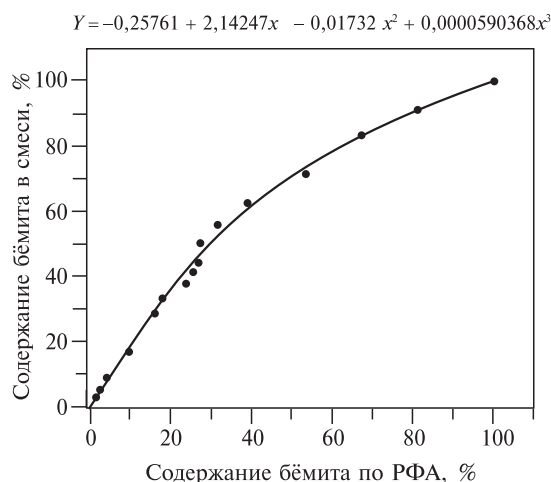


Рис. 1. Калибровочная кривая для определения содержания бёмита в синтезированных образцах

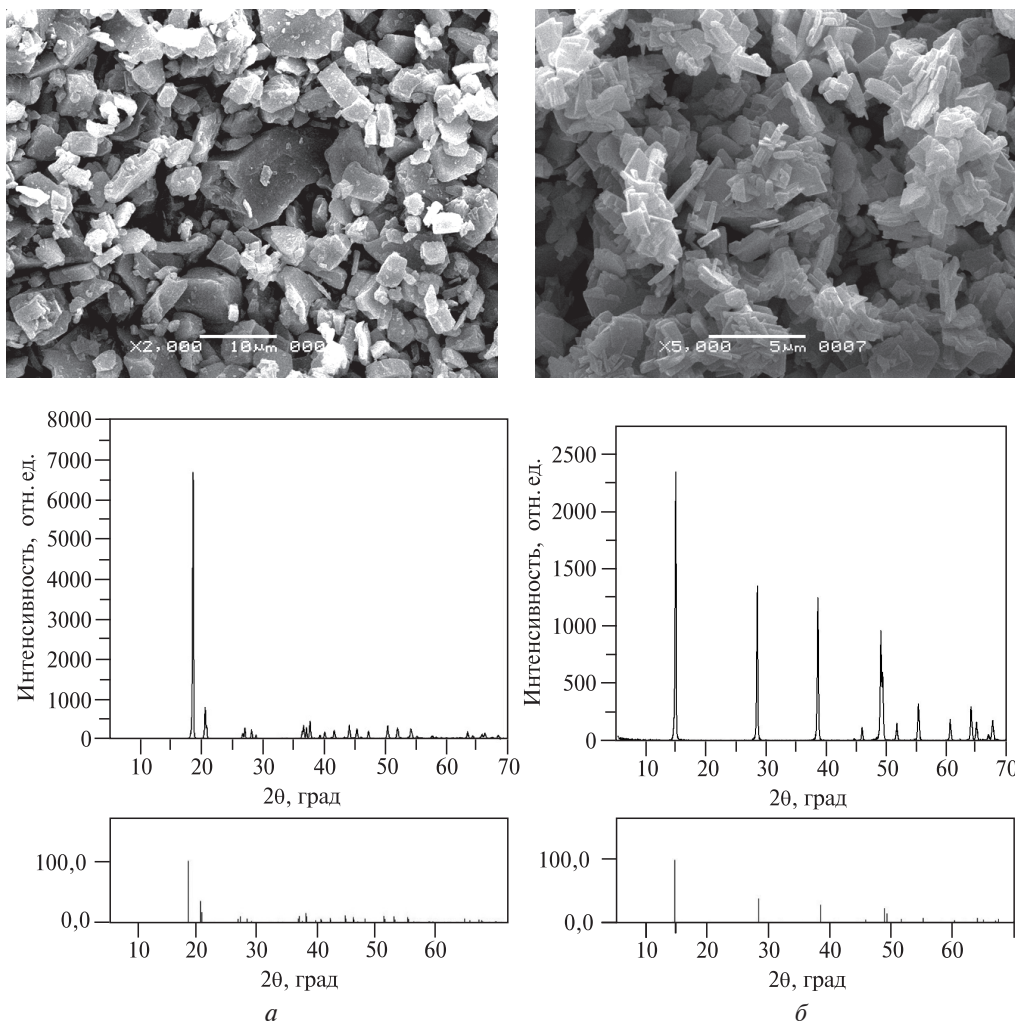


Рис. 2. СЭМ-изображения и дифрактограммы: *a* — исходного гидраргиллита; *б* — бёмита B200, использованного в качестве добавки. В нижней части рисунка приведены штрих-диаграммы фаз гидраргиллита [70-2038](*a*) и бёмита [74-1895] PDF2(*б*)

массе, плотности и средним размерам показывает, что на одну частицу гидраргиллита в среднем приходится 1,8 кристаллов бёмита B200.

Кинетика образования бёмита

На рис. 3 показан характерный вид кинетических кривых образования бёмита при 160—180 °С в среде жидкой воды (линии 1, 2) и водяного пара (3) без добавки (светлые значки) и с добавкой B200 (затушеванные значки). Превращение гидраргиллита в бёмит протекает с индукционным периодом, длительность которого в жидкой воде значительно увеличивается. С ростом температуры индукционный период в среде жидкой воды сокращается с 14 ч при 160 °С до 5 и 2,5 ч при 170 и 180 °С.

Наличие индукционного периода указывает на затруднение образования зародышей бёмита в исходной структуре гидраргиллита. В ходе индукционного

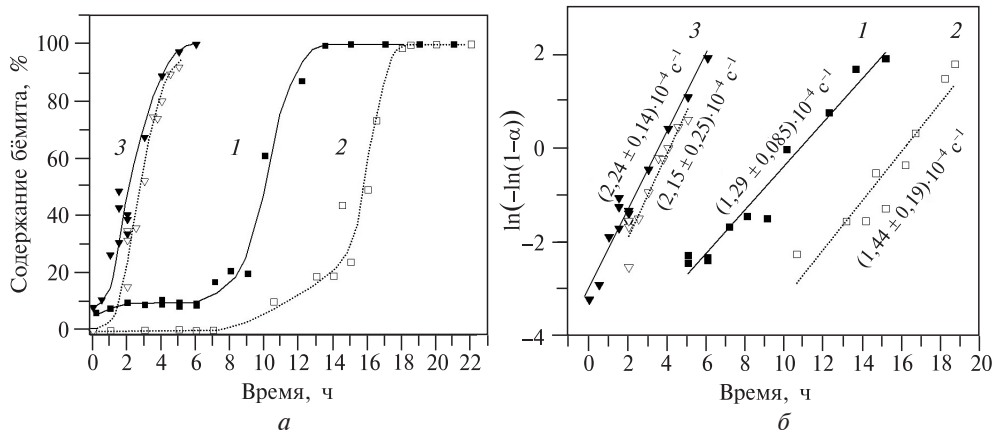


Рис. 3. Кинетика превращения гидраргиллита при 160 °С в жидкой воде с добавкой Б200 (1), без добавки (2) и в среде водяного пара (3); а — кинетические кривые; б — линейаризация кинетических кривых в координатах уравнения (1) цепного зародышеобразования; светлые значки — без добавки, затушеванные — с добавкой

периода происходит изменение состояния кристаллов гидраргиллита, благодаря которому затруднение зародышеобразования снимается. Добавка Б200 влияет на этот процесс и в среде жидкой воды приводит к уменьшению индукционного периода примерно в два раза при всех температурах. Образование бёмита в среде водяного пара имеет короткий индукционный период и влияние добавки Б200 на его продолжительность проявляется меньше. Резкому ускорению превращения предшествует образование небольшого количества (до нескольких процентов) бёмита как в случае отсутствия добавки, так и с добавкой Б200. Это выглядит как ступень перед основной реакцией. Выраженное влияние добавки продукта на протекание превращения и высокое значение величины степени превращения, соответствующее точке перегиба сигмоидной кинетической кривой (около 63 %), соответствуют превращению, включающему образование и рост зародышей новой фазы по цепному механизму [34]. Линейаризация кинетических кривых выполнена в координатах « $\ln[-\ln(1-\alpha)] - t$ » — уравнения, использованного ранее для описания превращения бёмита в корунд в среде водного флюида [22] и представляющего собой вариант уравнения Ерофеева для случая неразветвленного цепного зародышеобразования [34]:

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

где α — степень превращения, k_N — константа скорости зародышеобразования, t — время, c — постоянная. Полученные значения констант скорости приведены в табл. 3.

Таблица 3

Значения констант скорости зародышеобразования бёмита, 10^{-4} с^{-1}

| Температура, °С | В среде жидкой воды | | В среде водяного пара | |
|-----------------|---------------------|-------------|-----------------------|-------------|
| | с добавкой Б200 | без добавки | с добавкой Б200 | без добавки |
| 160 | 1,29 ± 0,08 | 1,44 ± 0,19 | 2,24 ± 0,14 | 2,15 ± 0,25 |
| 170 | 2,95 ± 0,16 | 2,94 ± 0,02 | 5,0 ± 0,7 | 6,5 ± 0,6 |
| 180 | 3,8 ± 0,3 | 4,3 ± 0,4 | 13,6 ± 1,8 | 11,4 ± 3,0 |

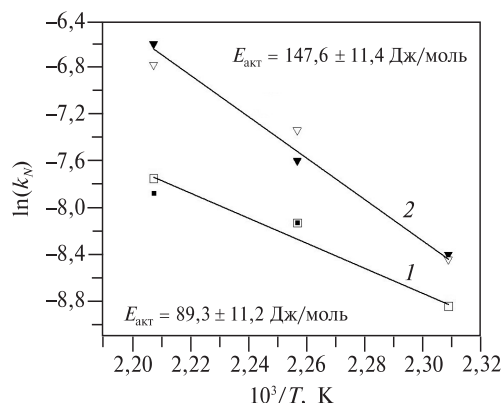


Рис. 4. Температурная зависимость констант скорости образования зародышей бёмита в среде жидкой воды (1) и водяного пара (2)

Вид линеаризованных зависимостей и значения найденных констант скорости (табл. 3) показывают, что в присутствии добавки индукционный период сокращается, а скорость образования бёмита как в жидкой воде, так и в среде водяного пара практически не меняется. Отмеченный выше ступенчатый характер кинетической кривой означает, что накопление бёмита в течение индукционного периода создает условия для развития цепного зародышеобразования, а добавка Б200 облегчает его накопление и зарождение цепи.

Образование бёмита резко ускоряется при уменьшении плотности водной среды. Этот эффект может быть обусловлен тем, что перенос массы от разлагающегося гидраргиллита на кристаллы бёмита происходит за счет поверхностной диффузии, которая в более плотной среде затруднена. С другой стороны, снижение плотности и, соответственно, величины термодинамической активности воды приводит к росту движущей силы процесса дегидратации и, соответственно, росту скорости образования бёмита. Это ускорение становится заметнее с ростом температуры. Температурная зависимость констант скорости образования зародышей бёмита в двух средах имеет аррениусовский вид (рис. 4), и добавка Б200 на нее не влияет. Определенная по этой зависимости энергия активации образования бёмита в среде водяного пара ($147,6 \pm 11,4$ кДж/моль) на $58,3$ кДж/моль выше, чем в жидкой воде ($89,3 \pm 11,2$ кДж/моль).

Морфология продуктов превращения

Изменение морфологии продуктов превращения в разных условиях имеет одинаковые этапы, которые показаны на рис. 5–8 для случая обработки гидраргиллита без добавки Б200 при 170°C в среде жидкой воды. В течение индукционного периода на поверхности кристаллов гидраргиллита сначала появляются редкие куполообразные частицы, имеющие высокую адгезию к поверхности кристаллов гидраргиллита (рис. 5). Затем эти частицы принимают форму тонких пластинок с огранкой в виде ромба (рис. 6а). Преимущественно пластинки лежат на поверхности кристаллов гидраргиллита, редко перпендикулярны ей. Образующиеся куполообразные зародыши, как и растущие кристаллы бёмита, находятся на расстоянии друг от друга (рис. 5б). Нужно отметить заметное на рис. 6 наличие преимущественных направлений ориентации образующихся кристаллов бёмита. Следовательно, подложка влияет на превращение зародыша в пластинчатый кристалл.

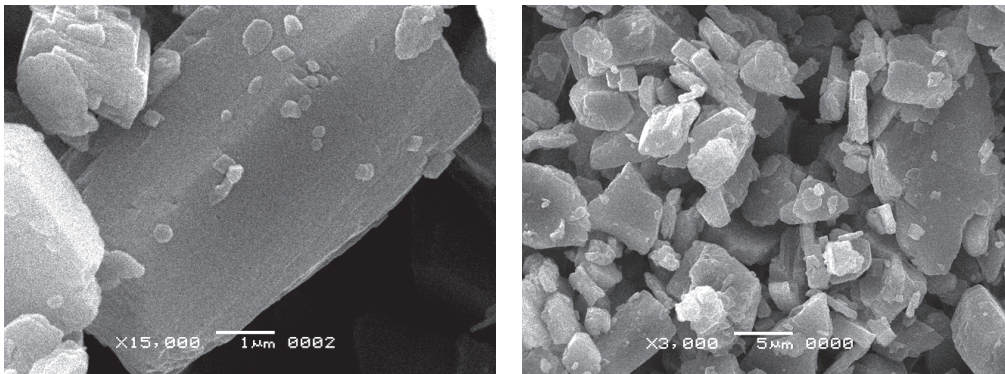
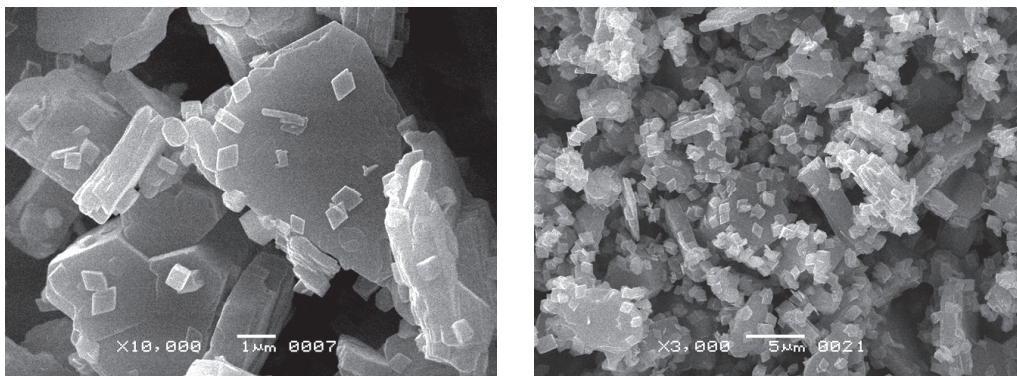


Рис. 5. СЭМ-изображение образца 1В, синтезированного в течение 2,67 ч, при 170 °С (без добавки, в жидкой воде). Середина индукционного периода 0,32 % бёмита

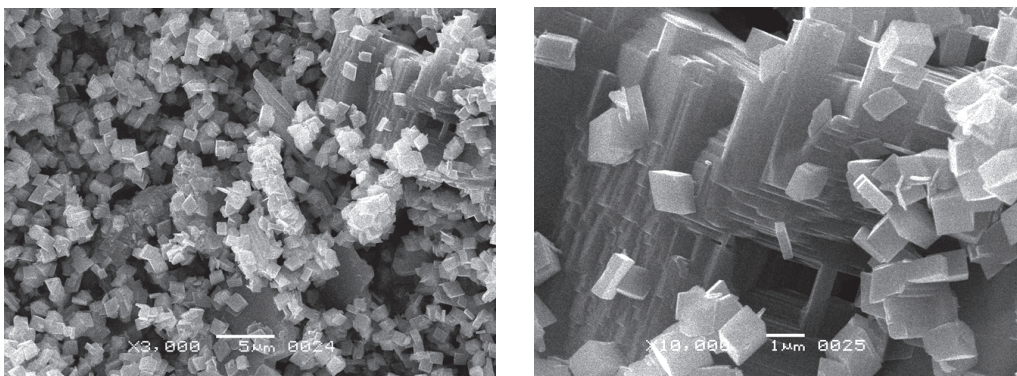


a

б

Рис. 6. СЭМ-изображение:

a — образца 2В, синтезированного в течение 5 ч, при 170 °С (без добавки, в жидкой воде). Конец индукционного периода (3,3 % бёмита); *б* — образца 3В, синтезированного в течение 7 ч, при 170 °С (без добавки, в жидкой воде). 26 % бёмита



a

б

Рис. 7. СЭМ-изображение образца 4В, синтезированного в течение 8 ч при 170 °С без добавки в жидкой воде (66 % превращения)

Таблица 4

Размеры кристаллов образцов бёмита, образовавшихся в течение индукционного периода (ИП); синтез в среде жидкой воды при 170 °С

| Размер | Образец; время синтеза | |
|-------------------------|--------------------------|--------------------|
| | 1В; 2,67 ч (середина ИП) | 2В; 5 ч (конец ИП) |
| Толщина, мкм | 0,100 ± 0,003 | 0,245 ± 0,007 |
| Диаметр, мкм | 0,248 ± 0,008 | 0,623 ± 0,010 |
| Объем, мкм ³ | 0,00483 | 0,07478 |

За время индукционного периода число кристаллов возрастает; их диаметр и толщина увеличиваются примерно в 2,5 раза, объем — в 15,5 раз (табл. 4). В конце индукционного периода становится заметным расщепление кристаллов гидрагиллита на пластины (рис. 6*а*). На этапе резкого ускорения процесса на СЭМ-изображении образца с 26 % бёмита (рис. 6*б*) хорошо видны ромбические утолщенные кристаллы бёмита, обильно покрывающие относительно мелкие кристаллы гидрагиллита и пластины от расщепленных более крупных кристаллов.

При увеличении степени превращения (66 % бёмита, рис. 7) образуется россыпь свободных ромбических кристаллов бёмита близких размеров (рис. 7*а*).

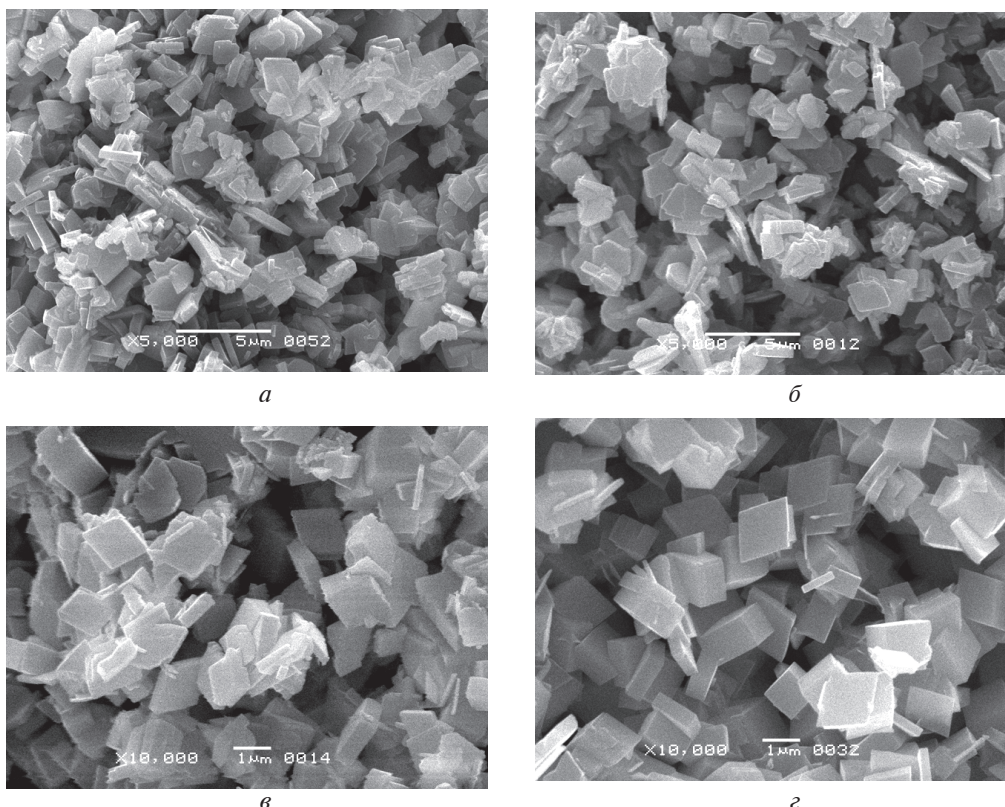


Рис. 8. СЭМ-изображения образцов, синтезированных при 170 °С в разных условиях: *а* — 7П+ (водяной пар, с добавкой B200); *б* — 8П (водяной пар, без добавки), *в* — 6В+ (жидкая вода, с добавкой B200), *г* — 5В (жидкая вода, без добавки)

Таблица 5

Средние размеры кристаллов бёмита, синтезированных при 170 °С

| Размер | В среде жидкой воды | | В среде водяного пара | |
|-------------------------|-------------------------------|--------------------------|-------------------------------|--------------------------|
| | с добавкой Б200 (образец 6В+) | без добавки (образец 5В) | с добавкой Б200 (образец 7П+) | без добавки (образец 8П) |
| Толщина d , мкм | $0,385 \pm 0,007$ | $0,51 \pm 0,01$ | $0,34 \pm 0,01$ | $0,334 \pm 0,004$ |
| Диаметр D , мкм | $1,415 \pm 0,016$ | $1,28 \pm 0,02$ | $1,58 \pm 0,02$ | $1,62 \pm 0,02$ |
| Объем, мкм ³ | $0,605 \pm 0,023$ | $0,656 \pm 0,030$ | $0,667 \pm 0,030$ | $0,688 \pm 0,024$ |
| N_d^* | 633 | 315 | 636 | 1053 |
| N_D^* | 500 | 327 | 436 | 538 |

* Число измеренных кристаллов.

При этом еще остающиеся кристаллы гидраргиллита приобретают ажурную многоступенчатую огранку с глубокими каналами (рис. 7б). Формирование ступенчатой огранки кристаллов гидраргиллита видно и на более ранних стадиях превращения (рис. 6а). Кристаллы бёмита после завершения превращения имеют хорошо выраженную огранку с гладкими гранями, острыми ребрами и вершинами. СЭМ-изображения кристаллов бёмита, синтезированных в разных условиях, показаны на рис. 8, а их средние размеры приведены в табл. 5.

На диаграммах (рис. 9) показано влияние добавки на средние размеры кристаллов бёмита, образовавшихся в среде разной плотности, по сравнению с размерами кристаллов добавки Б200, которая синтезирована в среде водяного пара. В среде водяного пара меньшие размеры кристаллов добавки связаны с увеличением скорости образования зародышей при более высокой температуре. Различия среднего размера кристаллов, формирующихся в средах разной плотности при 170 °С, отражают условия переноса массы.

По стехиометрии реакции из 1 г гидраргиллита образуется 0,769 г бёмита. Объем кристаллов бёмита после индукционного периода вырастает примерно в 9 раз (табл. 4 и 5). Массовая доля добавки относительно бёмита, образующегося из гидраргиллита, составляет 6,105 %. Используя средние размеры частиц Б200

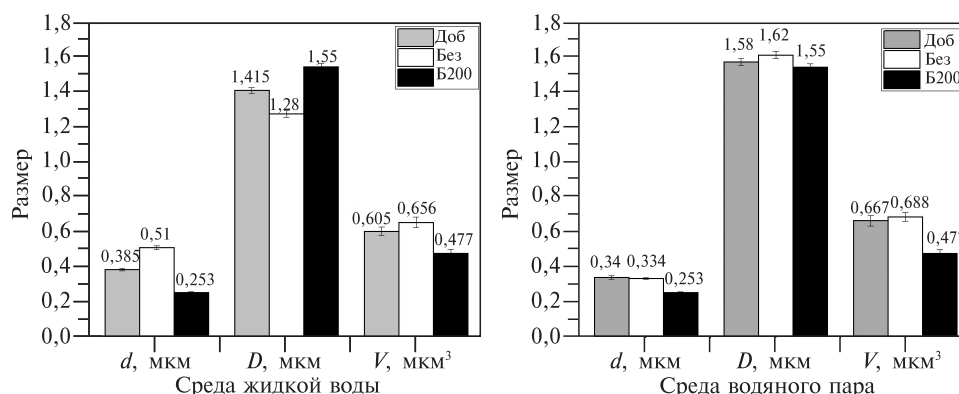


Рис. 9. Средние размеры кристаллов бёмита, добавки Б200 и образцов, синтезированных при 170 °С в водной среде разной плотности

и кристаллов бёмита, образовавшихся в отсутствие добавки, можно определить долю числа кристаллов добавки. Она составляет 8,9 % в жидкой воде и 9,4 % — в среде водяного пара. Таким образом, в жидкой воде образуется большее число кристаллов бёмита. В процессе без добавки этому соответствует меньший средний объем кристаллов, чем в среде водяного пара (рис. 9).

Средние размеры кристаллов бёмита, синтезированных в среде водяного пара, мало меняются в присутствии добавки Б200; в среде жидкой воды влияние добавки более выражено. Однако при сравнении среднего объема кристаллов эти отличия уменьшаются. В целом в пропорциях кристаллов отношение D/d выше в среде водяного пара: кристаллы шире и тоньше. Это связано с тем, что при одинаковой массе образующегося продукта и одинаковой скорости образования зародышей (рис. 3) их наращивание, а затем и формирование кристаллов происходит по механизму поверхностной диффузии: в менее плотной водной среде толщина слоя, в котором происходит перенос массы, меньше и нарастает преимущественно диаметр частиц. В более плотной среде жидкой воды кроме того, что толщина слоя поверхностной диффузии увеличивается, может изменяться и состав диффундирующих частиц. В результате меняется распределение массы по граням растущего кристалла.

Другим фактором, влияющим на размер образующихся кристаллов, может быть наращивание частиц добавки. Из-за этого на наращивание зародышей бёмита останется меньше материала и размеры новых кристаллов или их число должны быть меньше. Уменьшение числа растущих кристаллов должно отразиться на среднем объеме кристалла конечного образца, т.к. при одинаковой массе наращивания бёмита размер кристаллов будет больше.

Присутствие добавки вызывает небольшое уменьшение среднего объема кристаллов (рис. 9): в жидкой воде в 1,084 раза, в среде водяного пара — в 1,031 раза. Незначительное снижение среднего объема кристаллов в присутствии добавки связано с частичным переносом массы на кристаллы добавки, которое происходит за счет поверхностной диффузии в местах контактов с кристаллами гидраргиллита. На некоторое увеличение эффекта в жидкой воде вероятно влияет большая толщина слоя поверхностной диффузии. В случае переноса массы через раствор следовало бы ожидать существенно более заметного снижения среднего объема кристаллов бёмита, образующихся в среде жидкой воды, и изменения морфологической картины с появлением крупных наращенных кристаллов добавки.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На СЭМ-изображениях исходного гидраргиллита (рис. 2а) и полученных образцов (рис. 5—9) видно, что из гидраргиллита с размером частиц 3,46 мкм образовались хорошо ограненные кристаллы бёмита однородной формы и размером 1,28—1,62 мкм (табл. 5). Аналогичный порошок с кристаллами бёмита около 1,5 мкм получен в [2] при температурах 155—185 °С обработки в водной среде гидраргиллита с размерами частиц 0,5 мкм. В этой работе наблюдалось увеличение размера кристаллов продукта по сравнению с исходным гидраргиллитом. Авторы отметили, что сначала образуются пластинчатые кристаллы, имеющие форму параллелограмма; затем они продолжают расти вдоль оси b и, наконец, становятся кристаллами, похожими на куб. В ходе превращения кристаллы образуют агрегаты с размерами частиц 2—3 мкм,

но в конце процесса эффект агломерации исчезает и бёмит состоит из «рассеянных эвгедральных кристаллов» (или идиоморфных — т.е. кристаллов с острыми легко узнаваемыми гранями, образовавшимися без пространственных ограничений).

Образование агломератов можно объяснить появлением шеек в местах контактов кристаллов при переносе массы за счет поверхностной диффузии, как при высокотемпературном спекании. Но, в отличие от последнего, совершенствование структуры и огранки кристаллов в водной среде протекает более эффективно и шейки рассасываются, агрегаты рассыпаются.

По данным различных работ, в которых изучалось превращение макрозернистых сростков гидрагиллита размером 100—200 мкм [16] и 40—180 мкм [26, 28] в близких к настоящей работе условиях, размер образующихся кристаллов бёмита составил 4—7 мкм [16] и до 4 мкм [26]. В [16, 26] наблюдали образование кристаллов бёмита на поверхности частиц гидрагиллита, как и в нашей работе. Авторы этих работ обратили внимание на псевдоморфизм — сохранение в конечном продукте (при 180 и 190 °С) формы частиц гидрагиллита, но из слабо связанных кристаллов бёмита [26]. При повышении температуры агломераты разрушались. Псевдоморфизм при образовании бёмита также был обнаружен в условиях быстрого повышения температуры до 415 °С при обработке макрозернистого гидрагиллита в среде водяного пара [35]. Образовавшиеся псевдоморфные агломераты бёмита после индукционного периода (5 часов) распались на идиоморфные кристаллы корунда. В течение индукционного периода происходило снижение содержания воды и совершенствование структуры бёмита. Увеличение размера кристаллов бёмита при укрупнении частиц гидрагиллита связано с более развитой поверхностью макрозернистых частиц гидрагиллита и соответственно большим количеством материала для роста кристаллов продукта.

Образованию бёмита в водной среде предшествует описанное в литературе расслоение на пластины по плоскости спайности как мелких кристаллов гидрагиллита (которое можно видеть на рис. 6*а, б*), так и макрозернистых сростков [25, 28, 31, 36]. Расслоение кристаллов происходит в результате взаимодействия с водной средой и увеличения содержания воды в них [26, 31]. При этом в [23, 31] сделан вывод о диффузии молекул воды в структуру частиц гидрагиллита и появлении расклинивающего давления, а в [26, 27] — об уменьшении количества межслоевых гидроксидов и последующем увеличении терминальных гидроксидов на образовавшихся пластинах. Эти результаты свидетельствуют об активном взаимодействии гидрагиллита с водой и изменении состояния его кристаллов.

В работе [26] установлено, что в ходе превращения происходит рост размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) как образующегося бёмита, так и остающегося гидрагиллита. Авторы объясняют этот факт тем, что рост размеров ОКР гидрагиллита происходит за счет преимущественного превращения в бёмит кристаллитов с малыми размерами. С этим же они связывают обнаруженный (как и в нашей работе) ступенчатый характер кинетических кривых образования бёмита. Однако рост размеров ОКР обычно считается следствием совершенствования структуры благодаря уменьшению дефектности разупорядоченных граничных областей кристаллитов образующейся фазы. При этом в цепочке последовательных превращений в водной среде, например гидрагиллит — бёмит — корунд [34, 37], структура образующейся промежуточной

фазы совершенствуется, размеры ОКР растут, затем начинается образование конечной фазы и совершенствование ее структуры.

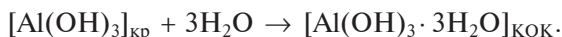
По нашим представлениям [38] зарождение, рост и совершенствование структуры новой фазы происходят благодаря квазиравновесию с водной средой. Квазиравновесные условия устанавливаются в результате интенсивного обмена молекулами воды между гидроксильной оксидной структурой и водной средой. Обмен молекулами воды включает их диссоциативную адсорбцию, акты разрыва и образования связей Me—O при миграции протона по кислородной подрешетке, множество которых сопровождается локальными перестройками структуры и составляет ее твердофазную подвижность. В этих условиях благодаря появлению твердофазной подвижности кристаллов элементы структуры обратимо переходят из узлов решетки в адсорбированное состояние с образованием подвижного слоя, который был назван Фольмером [39] самоадсорбированным слоем. Взаимодействие самоадсорбированных элементов структуры с продуктами диссоциативной адсорбции воды приводит к образованию сложного состава, молекулярные компоненты которого находятся в квазиравновесии с прилегающим внутренним объемом и водной средой. При многочисленных локальных перестройках накапливаются структурные состояния с большим временем жизни, которые возможны в текущих условиях процесса (из зародышей фаз гидроксида и оксигидроксида алюминия с разной устойчивостью). Каждому состоянию соответствует свой «диффузионный дворик» с необходимым количеством частиц самоадсорбированного слоя. Наступающий затем кооперативный эффект заключается в попарном накоплении/фиксации наиболее устойчивых состояний. Вероятность участия третьего состояния означала бы разветвление зарождения зародышей. В результате поверхностной диффузии и накопления устойчивых состояний происходит перенос массы, зарождение и рост зародышей бёмита, формирование кристаллов. Куполообразная форма зародышей (рис. 5а), появляющихся в самоадсорбированном слое, указывает на высокую подвижность их разупорядоченной структуры. Структура зародышей быстро совершенствуется, подвижность снижается, появляется огранка (рис. 6а) и начинается рост образовавшихся кристаллов (рис. 7б).

В согласии с этими представлениями находится сделанное в работе [25] заключение о том, что призматическая огранка кристаллов бёмита свидетельствует о формировании кристаллов в условиях, близких к равновесным. К этому выводу можно добавить, что квазиравновесие самоадсорбированного слоя имеется также с частицами гидраргиллита и приводит к появлению их четкой огранки (рис. 6а, 7б), вследствие уноса материала на формирование бёмита. Перенос массы по механизму поверхностной диффузии следует из влияния плотности водной среды на скорость превращения (рис. 3) и отмеченные выше особенности морфологии кристаллов бёмита (рис. 8, рис. 9).

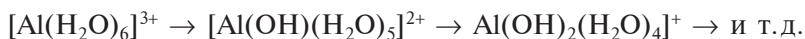
Признаками твердофазного механизма превращения являются рост размеров ОКР, псевдоморфизм образующихся частиц бёмита, формирование ориентированных кристаллов бёмита в течение индукционного периода. Несмотря на это, в большинстве работ [2, 12, 16, 25—27, 33] за исключением упомянутых выше [4, 31, 32], сделан вывод о превращении по механизму «растворение—осаждение». Он основан на таких признаках, как диспергирование частиц гидраргиллита, рост пластинчатых кристаллов бёмита, присутствие в маточном растворе гидротермального превращения ионов $[Al(OH)_4]^-$ [2, 12, 26].

Механизм «растворение—осаждение» [2, 25] включает процессы растворения кристаллов неравновесной для данных термодинамических условий фазы, формирования в растворе кристаллообразующих комплексов (КОК) и их встраивания в поверхностный слой.

В [25] полагают, что в результате гидратации атомов (ионов) алюминия поверхностного слоя кристаллов образуются электронейтральные моноядерные гидроксил-аквакомплексы (кристаллообразующие комплексы — КОК) алюминия:



В [19] установлено, что при взаимодействии золя $\text{Al}(\text{OH})_3$ с водой в присутствии активирующей добавки гидроксида щелочного металла происходит образование полиядерных гидроксокомплексов $\text{Al}_{13}(\text{OH})_{32}^{7+}$. В структуре комплекса присутствуют шестичленные кольца $\text{Al}_6(\text{OH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_6^{6+}$, образование которых связывают с частичным замещением молекул воды в аквакомплексах ионами OH^- :



Предполагается [2, 25], что в среде водяного пара кристаллообразующим комплексам легче достичь пересыщения, чем в гидротермальных условиях. Благодаря этому скорость превращения гидраргиллита в бёмит в парах воды оказывается выше, чем в жидкой воде. Однако не раскрывается, что представляет собой раствор в случае процесса в среде водяного пара. Нужно отметить, что перенос массы через раствор для роста монокристалла бёмита требует значительно более жестких условий процесса, чем описанные выше: температура от 330 до 400 °С, давление 100—200 МПа, протекание процесса в 0,5—2 н растворе K_2CO_3 [40].

Торможение превращения гидраргиллита в бёмит в среде жидкой воды описано в работах разных лет [2, 7, 27, 41]. В [7] полагают, что прилегающий к поверхности гидраргиллита слой жидкой воды обладает большей плотностью и образует с ней больше водородных связей, чем мономолекулярный слой, адсорбированный в атмосфере паров воды. Поэтому под слоем жидкой воды подвижность OH -групп на поверхности гидраргиллита меньше и скорость превращения тоже меньше, чем в атмосфере водяного пара. Похожий эффект уменьшения скорости рекристаллизации оксида цинка в среде жидкой воды обнаружен в [42]. Авторы связали торможение процессов в обоих случаях с тем, что молекулы в жидкой воде находятся в ассоциированном состоянии, а в среде водяного пара доля одиночных молекул существенно выше. При их диссоциативной адсорбции на поверхности твердых частиц отсутствует торможение, связанное с разрушением ассоциатов H_2O конденсированной фазы. Присутствием водных ассоциатов (димеров и тримеров) в [23] были объяснены низкие теплоты испарения воды из микронных частиц двухфазных образцов, содержащих бёмит и его предшественников. Однако оба случая торможения превращения можно объяснить влиянием плотности водной среды на положение квазиравновесия в зоне реакции и поверхностную диффузию.

В табл. 6 показаны значения энергии активации превращения гидраргиллита в бёмит, приведенные в литературе и полученные в настоящей работе. В [17, 28] указано, что энергия активации не зависит от размера частиц, а в [9] найдено различие значений для порошков разной дисперсности, приго-

Таблица 6

Значения энергии активации превращения гидрагиллита в бёмит в разных условиях проведения процесса

| Условия превращения | Размер частиц, мкм | Диапазон температур, °С | $E_{\text{акт}}$, кДж/моль | Источник |
|---|--------------------|-------------------------|-----------------------------|------------------|
| В жидкой воде | 40—180 мкм | 180—210 | 172 ± 7 | [26] |
| Неизотермический нагрев | 38—180 мкм | 175—205 | 142 ± 10 | [28] |
| Изотермическая кинетика в водяном паре | 5—30 мкм | 180—215 | 143 ± 7 | [25] |
| Изотермическая кинетика в 1-5 м растворе NaOH | 1—10 мкм | 80—150 | $142 \pm 2,2$ | [17] |
| Изотермическая кинетика в жидкой воде | <10 мкм | 180—190 | 93—99 | [9] |
| Изотермическая кинетика в жидкой воде | 3,5 мкм | 160—180 | $89,3 \pm 11,2$ | Настоящая работа |
| Изотермическая кинетика в водяном паре | 3,5 мкм | 160—180 | $147,6 \pm 11,4$ | Настоящая работа |

товленных механическим измельчением. Наблюдавшаяся в нашей работе разная величина энергии активации превращения в жидкой воде и водяном паре (табл. 6) может быть обусловлена различиями в составе «кристаллообразующего комплекса» в адсорбционном слое. В целом, значения $E_{\text{акт}}$ близки между собой, но определены с использованием разных уравнений. Обычно для линеаризации кинетических данных в разных работах выбирали уравнение Аврами—Ерофеева—Колмогорова, однако определенный в разных работах параметр реакции n отличался. В нашей работе использовано уравнение, полученное при исследовании кинетики образования корунда [22, 34]. Уравнение описывает процесс, в котором появление кристаллического зародыша стимулирует образование новых зародышей по цепному механизму. При зарождении корунда процесс протекает во всем реакционном объеме и происходит наращивание как зародышей, так и частиц добавки, благодаря захвату новых зародышей из окружающего пространства [43]. Добавка мелких кристаллов корунда (т.е. продукта) в реакционную среду ускоряет, индуцирует превращение также, как действует кристаллическая добавка при образовании бёмита.

При образовании бёмита зарождение кристаллов и их рост локализованы в возникшем на поверхности кристаллов гидрагиллита самоадсорбированном слое, т.е. его пространство является реакционной зоной, в которой находятся материальные участники формирования продукта. Наращивание кристаллов добавки за счет переноса массы через раствор не происходит. Как отмечено выше, механизму «растворение—осаждение» не соответствуют условия превращения. Описанное в литературе присутствие ионов $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ в маточном растворе гидротермального превращения обусловлено равновесием самоадсорбированного слоя с раствором окружающей среды.

Куполообразные зародыши бёмита появляются на кристаллической поверхности гидрагиллита на расстоянии друг от друга и формирующиеся из них пластинчатые кристаллы бёмита оказываются ориентированными,

когерентными структуре подложки. Ориентация кристаллов бёмита свидетельствует о «дополнительном взаимодействии исходного вещества и продукта, находящихся по разные стороны поверхности раздела» [44], благодаря чему происходит как энергетический обмен, так и обмен гидроксильными группами. Следовательно, в дистанционном влиянии на цепное зарождение бёмита участвует кристаллическая структура гидраргиллита.

Накопление кристаллов бёмита на поверхности гидраргиллита, предшествующее резкому ускорению превращения, определяет продолжительность индукционного периода. Уравнение (1), которым может быть аппроксимирована кинетика превращения, указывает на цепной характер зародышеобразования без разветвления. Из этого следует, что появление начального количества кристаллов бёмита вызывает эффект коллективного влияния на ускорение превращения. В этот момент на каждый кристалл бёмита приходится некоторая площадь поверхности кристалла гидраргиллита.

По мере роста образовавшегося кристалла накапливается деформация на границе раздела из-за различия параметров решеток и выросшие кристаллы отторгаются. Освободившаяся поверхность подключается к процессу превращения. Такой механизм объясняет однородность размеров, характерную для образовавшихся кристаллов бёмита и отсутствие торможения продуктом реакции.

Особенности превращения гидраргиллита в бёмит имеют характерные признаки пространственной самоорганизации с возникновением упорядоченной структуры. Классическим примером такой самоорганизации являются ячейки Рэля—Бенара [45]. Они возникают в плоском слое вязкой жидкости, подогреваемой снизу, в виде конвективных ячеек шестигранной формы, заполняющих весь слой. Внутри ячеек жидкость поднимается по центру и опускается по краям ячейки. Формирование структуры вызывает кооперативный эффект резкого увеличения теплового потока через слой жидкости. Аналогия превращения гидраргиллит — бёмит с образованием ячеек Рэля—Бенара состоит в том, что в течение индукционного периода образуется структура из дистанционно расположенных начальных кристаллов бёмита, после чего происходит резкое ускорение превращения. При этом протекают процессы образования зародышей и их роста с поглощением гидроксильных комплексов, диффундирующих в окружающей части пространства самоадсорбированного слоя. Нарастание кристалла, расположенного в центре площадки, сопровождается возвращением в среду гидроксильных групп и других компонентов комплексов, а также передачей в подложку энергии кристаллизации. Нужно отметить, что в сочетании диффузии реагентов с их химическим взаимодействием состоит самоорганизация из выделяющейся фазы пространственных структур, известных как «кольца Лизеганга» [46, 47]. Механизм их образования включает: диффузию внешнего реагента, локальное пересыщение и зародышеобразование, истощение реагентов в зоне осаждения, повторение цикла в новой зоне. Явление наблюдается в разных средах: водной [48, 49], газовой [50], кристаллической [51]. В нашем случае при образовании бёмита аналогия с кольцами Лизеганга заключается в том, что кристалл продукта окружен «диффузионным двориком», на периферии которого в области локального пересыщения происходит образование нового зародыша и формирование «диффузионного дворика». В целом самоорганизация является общим свойством открытых систем, к которым относится частица гидраргиллита, обменивающаяся со средой превращения энергией и веществом. При этом

различают два типа процессов самоорганизации [52]: диссипативные и консервативные процессы. Диссипативная самоорганизация возникает при необратимых процессах в открытых системах с нелинейной связью параметров системы и приводит к образованию упорядоченных состояний — пространственных, временных, пространственно-временных процессов [45]. Консервативная самоорганизация происходит в условиях, близких к термодинамическому равновесию также с нелинейной взаимосвязью между физическими и химическими процессами, и приводит к самосборке пространственных структур. В этом смысле самоорганизация в превращении гидраргиллит — бёмит является консервативной и объясняет эффект дистанционного расположения зародышей и особенности кинетики ускорения превращения — ступенчатый характер и резкий экспоненциальный рост. Нелинейность системы, необходимая для проявления самоорганизации, связана с автокаталитической стадией цепного зародышеобразования. В то же время образовавшаяся структура зародышей/начальных кристаллов проявляет свойство кооперативного влияния на скорость процесса как в случае ячеек Рэлея—Бенара.

Влияние добавки на образование начального количества кристаллического бёмита должно быть связано с участием ее кристаллов в процессах переноса массы и энергии на границе частиц гидраргиллита. Возможно, оно вызвано диссоциативной адсорбцией воды и образованием гидроксидов на поверхности кристаллов добавки при их взаимодействии со средой. Выше упоминалось о переносе массы на кристаллы добавки при поверхностной диффузии в местах контактов с частицами гидраргиллита. При этом в обратном направлении могут диффундировать гидроксиды.

Добавка бёмита Б200 ускоряет превращение без образования на ее кристаллах новой границы раздела, на которой в обычных топохимических реакциях протекает взаимодействие реагирующих веществ (и рост ядра продукта в местах контакта). Описание обнаруженного эффекта в литературе не встречалось. Известен несколько иной эффект — активирующее действие небольшой добавки (2 %) диаспора на превращение метастабильного бёмита $\gamma\text{-AlOOH}$ в стабильный диаспор $\alpha\text{-AlOOH}$ [53—55]. Кроме этого, в [44] перечислены различные примеры влияния продукта на кинетику топохимического процесса.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сравнение особенностей превращения гидраргиллита в бёмит в водной среде разной плотности показало, что зарождение кристаллов бёмита и их рост происходят на поверхности кристаллов гидраргиллита за счет переноса массы в адсорбционном слое. Перенос массы по механизму «растворение—осаждение» не обнаружен. Установлено влияние на протекание превращения кристаллов гидраргиллита добавки бёмита, а также плотности водной среды. На основе анализа особенностей этого влияния сделаны предположения о механизме превращения. Сделан вывод о том, что в ходе процесса адсорбционный слой находится в состоянии, близком к равновесию с водной средой и превращающимися кристаллическими фазами. Квазиравновесие адсорбционного слоя со средой и кристаллическими фазами объясняется на основе представления об обмене молекулами воды между водной средой и гидроксидированной структурой кристаллов. Интенсивный обмен сопровождается многочисленными перестройками структуры, которые составляют ее твердофазную

подвижность. Диссоциативная адсорбция молекул воды и твердофазная подвижность структуры приводят к образованию на поверхности самоадсорбированного слоя за счет перехода в адсорбированное состояние элементов структуры гидрагиллита и их взаимодействия с водной средой. Благодаря поверхностной диффузии компонентов самоадсорбированного слоя происходит перенос массы, образование зародышей, рост ограниченных кристаллов бёмита и огранка частиц гидрагиллита. Предположено, что различие энергии активации превращения в среде жидкой воды $89,3 \pm 11,2$ кДж/моль и водяного пара $147,6 \pm 11,4$ кДж/моль связано с влиянием плотности водной среды на состав самоадсорбированного слоя. Образование зародышей, их рост с формированием на поверхности кристаллов гидрагиллита начального количества ориентированных пластинчатых кристаллов бёмита определяет продолжительность индукционного периода. Установлено, что протекающие при этом процессы, ускоряются при добавке к гидрагиллиту предварительно полученных кристаллов бёмита. Затем новые кристаллы бёмита, накопившиеся на поверхности гидрагиллита в индукционный период, индуцируют образование и рост зародышей бёмита до завершения превращения, как с добавкой, так и без активирующей добавки. Образование и рост зародышей на дистанции друг от друга, а также особенности кинетики превращения объяснены консервативной самоорганизацией пространственной структуры по аналогии с ячейками Рэля—Бенара.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственного задания МГУ АААА-А21-121011990019-4 с использованием оборудования, приобретенного по Программе развития МГУ (Ивакин Ю.Д., Заярузный А.М., Володько М.О.), а также в рамках реализации программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030» — соглашение от 31.03.2025 № 075-15-2025-020, федеральный проект «Университеты для поколения лидеров» национального проекта «Молодежь и дети» (Холодкова А.А.).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ricardo Wilson Nastari Denigres Filhoa, Gisele de Araujo Rocha, Celia Regina Montesb, Antonio Carlos Vieira-Coelho* // Materials Research. 2016. Vol. 19. No 3. P. 659. DOI: 10.1590/1980-5373-MR-2016-0019
2. *Chen B., Xu X., Chen X., Kong L., Chen D.* // J. Solid State Chemistry. 2018. Vol. 265. P. 237. DOI: 10.1016/j.jssc.2018.06.010
3. *Laubengayer A.W., Weisz R.S.A* // J. Am. Chem. Soc. 1943 Vol. 65. No 2. P. 247. DOI: 10.1021/ja01242a031
4. *Sato T.* // J. Appl. Chem. 1960. No 10. P. 414. DOI: 10.1002/jctb.5010101006
5. *Hill V.G., Zimmerman K.G.* // Am. Mineralogist. 1970. Vol. 55. P. 285 (Mineralogical notes). DOI: 10.1021/ja01242a031; http://www.minsocam.org/ammin/AM55/AM55_285.pdf
6. *Macdonald D.D., Butler P., Owen D.* // J. Phys. Chem. 1973. Vol. 77. P. 2474. DOI: 10.1021/j100639a022
7. *Бауман Р.К., Миронович А.А.* // Известия АН Латвийской ССР. 1976. Т. 2. С. 142.
8. *Novak C., Pokol G., Izvekov V., Gal T.* // J. Thermal Analysis. 1990. Vol. 36. P. 1895. DOI: 10.1007/BF01913436
9. *Madarasz Jr., Pokol G., Novak C., Cobos F. T., Gal S.* // J. Thermal Analysis. 1992. Vol. 38. P. 445. DOI: 10.1007/BF01915509

10. *Music S., Dragcevic D., Popovic S.* // Mater. Lett. 1999. Vol. 40. P. 269. DOI: 10.1016/S0167-577X(99)00088-9
11. *Mishra D., Anand S., Panda R.K., Das R.S.* // Mater. Lett. 2000. Vol. 42. No 1. P. 38. DOI: 10.1016/S0167-577X(99)00156-1
12. *Tsuchida T.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2000. Vol. 20. No 11. P. 1759. DOI: 10.1016/S0955-2219(00)00052-2
13. *Bokhimi X., Sánchez-Valente J., Pedraza F.* // J. solid state chem. 2002. Vol. 166. P. 182. DOI: 10.1006/jssc.2002.9579
14. *Альмишева О.В., Корыткова Э.Н., Маслов А.В., Гусаров В.В.* // Неорган. материалы. 2005. Т. 41. № 5. С. 540. DOI: 10.1007/s10789-005-0152-7
15. *Panda P.K., Jaleel V.A., Usha Devi S.* // J. Mater. Sci. 2006. Vol. 42. No 24. P. 8386. DOI: 10.1007/s10853-006-0771-7
16. *Chen B., Chen X-M., Jiang X-X.* // Acta Petrologica et Mineralogica. 2021. Vol. 40. No 6. P. 1197. DOI: 10.1016/j.jssc.2018.06.010
17. *Ruff T.J., Toghiani R.K., Smith L.T., Lindner J.S.* // Separation Science and Technology. 2008. Vol. 43. No 9—10. P. 2887. DOI: 10.1080/01496390802121784
18. *Козерожец И.В., Панасюк Г.П., Семёнов Е.А., Симоненко Т.Л., Никифорова Г.Е., Азарова Л.А.* // Журн. Неорг. Химии. 2020. Т. 65. № 9. С. 1241. DOI: 10.31857/S0044457X20090093
19. *Lazarev V.B., Panasyuk G.P., Panasyuk A.G.* // J. Thermal Anal. 1992. Vol. 38. P. 141.
20. *Данчевская М.Н., Ивакин Ю.Д., Зуй А.И.* // Вестник МГУ. Серия 2: Химия. 1997. Т. 38. № 1. С. 21.
21. *Данчевская М.Н., Овчинникова О.Г., Ивакин Ю.Д., Муравьёва Г.П.* // Журн. Физ. Химии. 2000. Т. 74. № 8. С. 1391.
22. *Ивакин Ю.Д., Зуй А.И., Муравьёва Г.П., Данчевская М.Н.* // Вестник МГУ. Серия 2: Химия. 2001. Т. 42. № 4. С. 258.
23. *Панасюк Г.П., Козерожец И.В., Семёнов Е.А., Данчевская М.Н., Азарова Л.А., Белан В.Н.* // Неорганические материалы. 2019. Т. 55. № 9. С. 984. DOI: 10.1134/S0002337X19090136
24. *Козерожец И. В., Панасюк Г. П., Семёнов Е. А., Симоненко Н. П., Азарова Л. А., Белан В.Н.* // Теоретические основы химической технологии. 2020. Т. 54. № 3. С. 345. DOI: 10.31857/S0040357120030082
25. *Lopushan V.I., Kuznetsov G.F., Pletnev R.N., Kleshev D.G.* // Refractories and Industrial Ceramics. 2007. Vol. 48. No 5. P. 378. DOI: 10.1007/s11148-007-0099-0
26. *Егорова С. Р., Мухамедьярова А. Н., Ламберов А. А.* // Журн. Прикл. Химии. 2015. Т. 88. № 5. С. 714.
27. *Jia Luo, Yuq-ing Luo, Jun Tan, Hongsheng Che, Ting He, Jiugang Hu.* // J. Solid State Chem. 2023. Vol. 325. P. 124168. DOI: 10.1016/j.jssc.2023.124168
28. *Candela L., Perlmutter D.D.* // Ind. Eng. Chem. Res. 1992. Vol. 31. P. 694. DOI: 10.1021/ie00003a007
29. *Alemi A., Hosseinpour Z., Dolatyari M., Bakhtiari A.* // Physica status solidi (B). 2012. Vol. 249. P. 1264. DOI: 10.1002/pssb.201147484
30. *Chen X. Y., Huh H.-S., Lee Soon W.* // Nanotechnology. June. 2007. Vol. 18. No 28. P. 285608. DOI: 10.1088/0957-4484/18/28/285608
31. *Panasyuk G.P., Belan V.N., Voroshilov I.L., Kozerozhets I.V.* // Inorg. Mater. 2010. Vol. 46. P. 747. DOI: 10.1134/S0020168510070113
32. *Данчевская М.Н., Панасюк Г.П., Лазарев В.Б.* // Журн. Всесоюзного хим. общества им. Д.И. Менделеева. 1991. Т. 36. № 6. С. 706.
33. *Zhang X., Cui W., Page K.L., Pearce C.I., Bowden M. E., Graham T.R., Shen Z., Li P., Wang Z., Kerisit S., N'Diaye A.T., Clark S.B., Rosso K.M.* // Cryst. Growth Des. 2018. Vol.18. No 6. P. 3596. DOI: 10.1021/acs.cgd.8b00394
34. *Ивакин Ю.Д., Данчевская М.Н., Овчинникова О.Г., Муравьёва Г.П., Крейсберг В.А.* // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2008. Т. 3. № 4. С. 11.
35. *Маряшкин А. В., Ивакин Ю. Д., Данчевская М. Н., Муравьёва Г.П., Кирикова М.* // Вестник МГУ. Серия 2: Химия. 2011. Т. 52. № 5. С. 352.
36. *Козерожец И.В., Панасюк Г.П., Семенов Е.А., Васильев М.Г., Ивакин Ю.Д., Данчевская М.Н.* // Ж. неорг. химии. 2020. Т. 65. № 10. С. 1325. DOI: 10.31857/S0044457X20100141
37. *Danchevskaya M.N., Ivakin Y.D., Muravieva G.P., Luchkov I.V.* // J. of Physics: Conference Series. 2008. Vol. 121. No 082001. P. 1. DOI: 10.1088/1742-6596/121/8/082001

38. Ивакин Ю.Д., Смирнов А.В., Кормилицин М.Н., Холодкова А.А., Васин А.А., Корнюшин М.В., Тарасовский В.П., Рыбальченко В.В. // *Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика*. 2021. Т. 16. № 1. С. 17. DOI: 10.34984/SCFTR.2021.16.1.002
39. Кнаке О., Странский И.Н. // *Успехи физических наук*. 1959. Т. LXVIII. Вып. 2. С. 261.
40. Hill V.G., Zimmerman K.G. // *Am. Mineralogist*. 1970. Vol. 55. P. 285.
41. Ivakin Y.D., Danchevskaya M.N., Ovchinnikova O.G., Muravieva G.P. // *J. Mater. Sci*. 2006. Vol. 41. No 5. P. 1377. DOI: 10.1007/s10853-006-7410-1
42. Ивакин Ю.Д., Данчевская М.Н., Муравьёва Г.П. // *Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика*. 2018. Т. 13. № 4. С. 74.
43. Ивакин Ю.Д., Данчевская М.Н., Муравьёва Г.П. *Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика*. 2014. Т. 9. № 3. С. 36.
44. Янг Д. Кинетика разложения твердых веществ / Пер. с англ. под ред. Б.В. Ерофеева, 1969. М.: Мир. 263 с.
45. Эбелинг В. Образование структур при необратимых процессах / Пер. под ред. Ю.Л. Климонтовича, 1979. М.: Мир. 279 с.
46. Nabika H. // *Current Physic. Chemistry*. 2015. Vol. 5. No 1. P. 5. DOI: 10.2174/187794680501150908110839
47. Damacet P., Mirica K.A. // *Angewandte Chemie*. 2025. Vol. 64. No 25. I. e202425292. DOI: 10.1002/anie.202425292
48. Van T., Nagatsu Y., Tokuyama H. // *Langmuir: ACS J. surfaces and colloids*. 2016. Vol. 32. No 2. P. 604. DOI: 10.1021/acs.langmuir.5b03571.
49. Кузьмин В.И., Гадзаов А.Ф., Тытик Д.Л., Бусев С.А., Ревина А.А., Высоцкий В.В. // *Журн. структ. химии*. 2013. Т. 54. Приложение № 2. С. 368.
50. Ramírez-Álvarez, E., Montoya, F., Buhse, T., Rios-Herrera W., Torres-Guzmán J., Rivera M., Martínez-Mekler G., Müller M.F. // *Sci Rep*. 2016. Vol. 6. P. 23402. DOI: 10.1038/srep23402
51. Малиюков В.П. // *Горный информационно-аналитический бюллетень*. 2016. № 10. С. 242.
52. Perekrstov V., Kornyushchenko A., Kosminska Y., Kubakh M., Wilde G. // *Crystals*. 2024. Vol. 14. P. 953. DOI: 10.3390/cryst14110953
53. Laubengayer A.W., Weisz R.S. // *J. Am. Chem. Soc*. 1943. Vol. 65. No 2. P. 247. DOI: 10.1021/ja01242a031
54. Дружинина Н.К. // *Доклады АН СССР*. 1953. Т. 88. № 1. С. 133.
55. Tsuchida T., Kodaira K. // *J. Mater. Sci*. 1990. Vol. 25. P. 4423. DOI: 10.1007/BF00581103

KINETICS OF HYDRAGYLITE TO BOEHMITE TRANSFORMATION IN WATER AND WATER VAPOR

Yu.D. Ivakin — Lomonosov Moscow State University, Chemistry Department. ORCID: 0000-0002-8416-3071. Ivakin@kge.msu.ru (*for correspondence*)

A.A. Kholodkova — RTU MIREA, Laboratory of Ceramic Materials and Technologies. ORCID: 0000-0002-9627-2355.

A.M. Zayarusny — Lomonosov Moscow State University, Chemistry Department. ORCID: E-mail: arkzay@mail.ru

M.O. Volodko — Lomonosov Moscow State University, Chemistry Department. ORCID: E-mail: bobmmm1r@mail.ru

The kinetics of the isothermal transformation of hydrargyllite with a 3.5 microns average particle size into boehmite in the course of autoclave treatment at 160–180 °C has been studied in a liquid water and steam media. Samples of hydrargyllite were used with and without the addition of boehmite previously obtained at 200 °C. It was found that when boehmite is added to hydrargyllite, the induction period decreases, and the rate of boehmite formation does not change. In a water vapor medium, the induction period is sharply reduced and the rate of boehmite formation increases compared to the process in liquid

water. A study of the morphology of the transformation products has shown that the formation and growth of boehmite crystals occurs on the surface of hydrargillite particles. The values of the activation energy 89.3 ± 11.2 kJ/mol and 147.6 ± 11.4 kJ/mol were determined by the temperature dependence of the constants of the isothermal rate of boehmite formation in liquid water and steam, respectively. The mechanism of transformation of hydrargillite into boehmite is discussed.

Key words: hydrargillite, boehmite, transformation in an aqueous medium, solid-phase mobility of the structure, quasi-equilibrium, nucleation, self-adsorbed layer, self-organization

REFERENCES

1. Ricardo Wilson Nastari Denigres Filhoa, Gisele de Araujo Rocha, Celia Regina Montesb, Antonio Carlos Vieira-Coelho // Materials Research. 2016. Vol. 19. No 3. P. 659. DOI: 10.1590/1980-5373-MR-2016-0019
2. Chen B., Xu X., Chen X., Kong L., Chen D. // J. Solid State Chemistry. 2018. Vol. 265. P. 237. DOI: 10.1016/j.jssc.2018.06.010
3. Laubengayer A. W., Weisz R. S. A // J. Am. Chem. Soc. 1943. Vol. 65. No 2. P. 247. DOI: 10.1021/ja01242a031
4. Sato T. // J. Appl. Chem. 1960. No 10. P. 414. DOI: 10.1002/jctb.5010101006
5. Hill V.G., Zimmerman K.G. // Am. Mineralogist. 1970. Vol. 55. P. 285 (Mineralogical notes). DOI: 10.1021/ja01242a031; http://www.minsocam.org/ammin/AM55/AM55_285.pdf
6. Macdonald D.D., Butler P., Owen D. // J. Phys. Chem. 1973. Vol. 77. P. 2474. DOI: 10.1021/j100639a022
7. Bauman R.K., Mironovich A.A. // Bulletin of the Sciences Academy of the Latvian SSR. 1976. Vol. 2. P. 142.
8. Novak C., Pokol G., Izvekov V., Gal T. // J. Thermal Analysis. 1990. Vol. 36. P. 1895. DOI: 10.1007/BF01913436
9. Madarasz Jr., Pokol G., Novak C., Cobos F. T., Gal S. // J. Thermal Analysis. 1992. Vol. 38. P. 445. DOI: 10.1007/BF01915509
10. Music S., Dragcevic D., Popovic S. // Mater. Lett. 1999. Vol. 40. P. 269. DOI: 10.1016/S0167-577X(99)00088-9
11. Mishra D., Anand S., Panda R.K., Das R.S. // Mater. Lett. 2000. Vol. 42. No 1. P. 38. DOI: 10.1016/S0167-577X(99)00156-1
12. Tsuchida T. // J. Eur. Ceram. Soc. 2000. Vol. 20. No 11. P. 1759. DOI: 10.1016/S0955-2219(00)00052-2
13. Bokhimi X., Sanchez-Valente J., Pedraza F. // J. solid state chem. 2002. Vol. 166. P. 182. DOI: 10.1006/jssc.2002.9579
14. Al'myasheva O.V., Korytkova E.N., Maslov A.V., Gusarov V.V. // Inorg Mater. 2005. Vol. 41. P. 460. DOI: 10.1007/s10789-005-0152-7
15. Panda P.K., Jaleel V.A., Usha Devi S. // J. Mater. Sci. 2006. Vol. 42. No 24. P. 8386—8389. DOI: 10.1007/s10853-006-0771-7
16. Chen B., Chen X.-M., Jiang X.-X. // Acta Petrologica et Mineralogica. 2021. Vol. 40. No 6. P. 1197. DOI: 10.1016/j.jssc.2018.06.010
17. Ruff T.J., Toghiani R.K., Smith L.T., Lindner J.S. // Separation Science and Technology. 2008. Vol. 43. No 9—10. P. 2887. DOI: 10.1080/01496390802121784
18. Kozerozhets I.V., Panasyuk G.P., Semenov E.A., Simonenko T.L., Nikiforova G.E., Azarova L.A. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. Vol. 65. No 9. P. 1384. DOI: 10.1134/S0036023620090090
19. Lazarev V.B., Panasyuk G.P., Panasyuk A.G. // J. Thermal Anal. 1992. Vol. 38. P. 141.
20. Danchevskaya M.N., Ivakin Yu.D., Murav'eva G.P., Zuy A.I. // Vestnik Moskovskogo Universiteta. Seriya 2: Khimiya. 1997. Vol. 38. No 1. P. 21 (in Russ.)
21. Danchevskaya M.N., Ovchinnikova O.G., Ivakin Yu.D., Muraviova G.P. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2000. Vol. 74. No 8. P. 1250.
22. Ivakin Yu.D., Zuy A.I., Muravyova G.P., Danchevskaya M.N. // Bulletin Moscow University. Series 2: Chemistry. 2001. Vol. 42. No 4. P. 258 (in Russ.)

23. *Panasyuk G.P., Kozerozhets I.V., Semenov E.A., Danchevskaya M.N., Azarova L.A., Belan V.N.* // Inorg. Mater. 2019. Vol. 55. P. 929. DOI: 10.1134/S0020168519090139
24. *Kozerozhets I.V., Panasyuk G.P., Semenov E.A., Simonenko N.P., Azarova L.A., Belan V.N.* // Theoret. Found. Chem. Engineering. 2020. Vol. 54. No 3. P. 465. DOI: 10.1134/S0040579520030082
25. *Lopushan V.I., Kuznetsov G.F., Pletnev R.N., Kleshev D.G.* // Refractories and Industrial Ceramics. 2007. Vol. 48. No 5. P. 378. DOI: 10.1007/s11148-007-0099-0
26. *Egorova S.R., Mukhamedyarova A.N., Lamberov A.A.* // Russ. J. Appl. Chemistry. 2015. Vol. 88. No 5. P. 758. <https://doi.org/10.1134/s1070427215050079>
27. *Jia Luo, Yuq-ing Luo, Jun Tan, Hongsheng Che, Ting He, Jiugang Hu.* // J. Solid State Chem. 2023. Vol. 325. P. 124168. DOI: 10.1016/j.jssc.2023.124168
28. *Candela L., Perlmutter D.D.* // Ind. Eng. Chem. Res. 1992. Vol. 31. P. 694. DOI: 10.1021/ie00003a007
29. *Alemi A., Hosseinpour Z., Dolatyari M., Bakhtiari A.* // Physica status solidi (B). 2012. Vol. 249. P. 1264. DOI: 10.1002/pssb.201147484
30. *Chen X.Y., Huh H.-S., Lee Soon W.* // Nanotechnology. June. 2007. Vol. 18. No 28. P. 285608. DOI: 10.1088/0957-4484/18/28/285608
31. *Panasyuk G.P., Belan V.N., Voroshilov I.L., Kozerozhets I.V.* // Inorg. Mater. 2010. Vol. 46. P. 747. DOI: 10.1134/S0020168510070113
32. *Danchevskaya M.N., Panasyuk G.P., Lazarev V.B.* // Zh. Vsesojuzn. Khim. Obsch. imeni D.I. Mendeleeva. 1991. Vol. 36. No 6. P. 706 (in Russ.)
33. *Zhang X., Cui W., Page K.L., Pearce C.I., Bowden M. E., Graham T.R., Shen Z., Li P., Wang Z., Kerisit S., N'Diaye A.T., Clark S.B., Rosso K.M.* // Cryst. Growth Des. 2018. Vol.18. No 6. P. 3596. DOI: 10.1021/acs.cgd.8b00394
34. *Ivakin Yu.D., Danchevskaya M.N., Ovchinnikova O.G., Muravieva G.P., Kreisberg V.A.* // Russ. J. Physic. Chemistry. B. 2009. Vol. 3. No 7. P. 1019. DOI: 10.1134/S199079310907001X
35. *Maryashkin A.V., Ivakin Yu.D., Danchevskaya M.N., Murav'eva G.P., Kirikova M.N.* Bulletin Moscow University. Series 2: Chemistry. 2011. Vol. 66. No 5. P. 290 (in Russ.)
36. *Kozerozhets I.V., Panasyuk G.P., Semenov E.A., Vasil'ev M.G., Nikiforova G.E., Voroshilov I.L.* // Inorg. Chemistry. 2021. Vol. 66. No 3. P. 427. DOI: 10.1134/S00360236210301041
37. *Danchevskaya M.N., Ivakin Y.D., Muravieva G.P., Luchkov I.V.* // J. of Physics: Conference Series. 2008. Vol. 121. No 082001. P. 1–5. DOI: 10.1088/1742-6596/121/8/082001
38. *Ivakin Yu.D., Smirnov A.V., Kormilitsin M.N., Kholodkova A.A., Vasin A.A., Korniyushin M.V., Tarasovskii V.P., Rybal'chenko V.V.* // Russ. J. Phys. Chem. B. 2021. Vol. 15. No 8. P. 1228. DOI: 10.1134/S1990793121080054
39. *Knake O., Stranskiy I.N.* // Uspekhi fizicheskikh nauk. 1959. Vol. LXVIII. No 2. P. 261 (in Russ.)
40. *Hill V.G., Zimmerman K.G.* // Am. Mineralogist. 1970. Vol. 55. P. 285.
41. *Ivakin Y.D., Danchevskaya M.N., Ovchinnikova O.G., Muravieva G.P.* // J. Mater. Sci. 2006. Vol. 41. No 5. P. 1377. DOI: 10.1007/s10853-006-7410-1
42. *Ivakin Yu.D., Danchevskaya M.N., Muravieva G.P.* // Russ. J. Phys. Chem. B. 2019. Vol. 13. No 7. P. 1189. DOI: 10.1134/S199079311907011X
43. *Ivakin Yu.D., Danchevskaya M.N., Muravieva G.P.* // Russ. J. Phys. Chem. B. 2015. Vol. 9. No 7. P. 1082. DOI: 10.1134/S1990793115070088
44. *Young D.* Kinetics of Decomposition of Solids / Trans. from English. Ed. B.V. Erofeev, 1969. Moscow: Mir. 263 p. (in Russ.)
45. *Ebeling V.* Formation of Structures in Irreversible Processes / Trans. from English. Ed. Yu.L. Klimontovich, 1979. Moscow: Mir. 279 p. (in Russ.)
46. *Nabika H.* // Current Physic. Chemistry. 2015. Vol. 5. No 1. P. 5. DOI: 10.2174/187794680501150908110839
47. *Damacet P., Mirica K.A.* // Angewandte Chemie. 2025. Vol. 64. No 25. I. e202425292. DOI: 10.1002/anie.202425292
48. *Ban T., Nagatsu Y., Tokuyama H.* // Langmuir: ACS J. surfaces and colloids. 2016. Vol. 32. No 2. P. 604. DOI: 10.1021/acs.langmuir.5b03571.
49. *Kuzmin V.I., Gadzaov A.F., Tytik D.L., Busev S.A., Revina A.A., Vysotsky V.V.* Kinetics of formation of Liesegang rings. // J. Str. Chemistry. 2013. Vol. 54. Appendix No. 2. P. 368

Кинетика превращения гидраргиллита в бёмит в воде и водяном паре

50. *Ramírez-Álvarez, E., Montoya, F., Buhse, T., Rios-Herrera W., Torres-Guzmán J., Rivera M., Martínez-Mekler G., Müller M.F.* // Sci Rep. 2016. Vol. 6. P. 23402. DOI: 10.1038/srep23402
 51. *Malyukov V.P.* // Gornyy informatsionno-analiticheskiy byulleten'. 2016. № 10. P. 242. (*in Russ.*)
 52. *Perekrestov V., Korniyushchenko A., Kosminska Y., Kubakh M., Wilde G.* // Crystals. 2024. Vol. 14. P. 953. DOI: 10.3390/cryst14110953
 53. *Laubengayer A.W., Weisz R.S.* // J. Am. Chem. Soc. 1943. Vol. 65. No 2. P. 247. DOI: 10.1021/ja01242a031
 54. *Druzhinina N.K.* // RAS SSSR. 1953. Vol. 88. No 1. P. 133 (*in Russ.*)
 55. *Tsuchida T., Kodaira K.* // J. Mater. Sci. 1990. Vol. 25. P. 4423. DOI: 10.1007/BF00581103
-
-