

# SFÉROIDIZÁCIA PRÁŠKOVITÉHO $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

LADISLAV ŠTEVULA, MILOSLAV PISÁRČIK, JAROSLAV ČORBA

Ústav anorganickej chémie SAV, 809 34 Bratislava, Dúbravská cesta 5

Došlo 23. 4. 1974

*Vo svietiplyn-kyslíkovom plameni špeciálne upraveného horáka sa z práškovitého korundu pripravili sféroidy. S osobitným zreteľom sa sledoval vplyv hydrotermálneho procesu na mikroštruktúru sféroidov. Sféroidy Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sú zmesou modifikácií kysličníka hlinitého, pričom povrch sféroidov má kryštalický, kým vnútro sféroidov sklovitý charakter. Za hydrotermálnych podmienok dochádza k výrazným zmenám mikroštruktúry sféroidov, pričom vznikajú aluminát-, prípadne kalciumaluminát-hydráty.*

## ÚVOD

Účelom experimentu s náhlym ochladením mikrokvapiek taveniny Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bolo zmeniť kryštalický  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na sféroidický, ktorý by v dôsledku svojej poruchovej štruktúry, prípadne porézności mohol byť reaktívnejší v styku s vodou, vodnou parou, najmä však vo vodnej suspenzii s kysličníkom vápenatým a kysličníkom kremičitým za hydrotermálnych podmienok, kedy vznikajú kalsiumsilikooalumináthydráty.

Niektoré vlastnosti kysličníka hlinitého vzniklého sféroidizáciou za rôznych experimentálnych podmienok popisujú Meyer—Dietzel [1], Bartuška [2] a Nelson [3].

## EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

### Príprava vzoriek

Na prípravu kryštalického kysličníka hlinitého sa použil gél Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ktorý sa žihnal pri teplote 1500 °C. Z kryštalického alfa-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sa pripravila frakcia s čiastočkami maximálne 40  $\mu$ m, ktoré zo zásobníka vzorky prechádzali tryskou horáka a vo svietiplyn-kyslíkovom plameni teploty 2100 °C sféroidizovali (obr. 1).

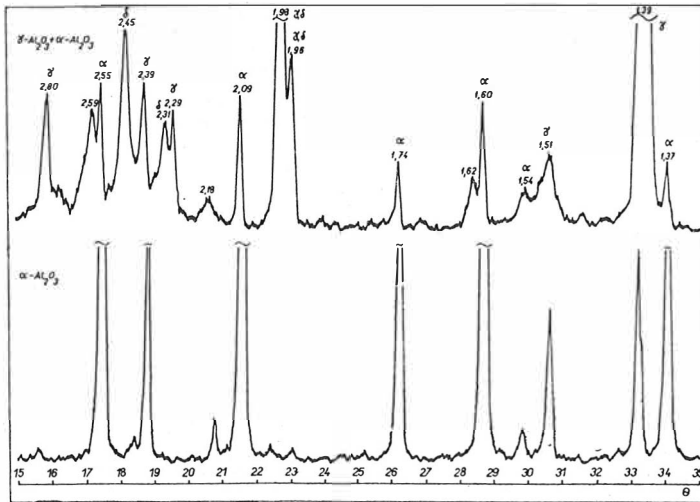
### Použité prístroje

Fázové zloženie, stupeň zoskelenia a mikroštruktúra vzoriek sa sledovala rtg. difraktografom fy Phillips infračerveným absorpčným spektrofotometrom Perkin-Elmer 221, stereoscanom Cambridge a elektrónovým mikroskopom Tesla BS-242.

Suspenzie vzoriek s prevarenou destilovanou vodou, prípadne hydroxidom vápenatým v platinových kelímkoch sa vložili do autoklávu, v ktorom sa podrobili hydrotermálnemu procesu pri teplote 200 °C po dobu 7 dní.

## Výsledky

Pri sféroidizácii dochádza k modifikačným premenám alfa- $\text{Al}_2\text{O}_3$  na zmes gama-, delta- a theta- $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Na obr. 2 sú difrakčné záznamy sféroidizovaného a kryštalického kysličníka hlinitého. Produkt sféroidizácie čiastočne rekryštalizuje. Sféroidy  $\text{Al}_2\text{O}_3$  rekryštalizované pri teplote 1 150 °C obsahujú väčší podiel theta modifikácie (obr. 3). Medzirovinné vzdialenosti produktov sa porovnávali s údajmi Rooksbyho [4], Lippensa [5] a „Powder diffraction file“ [6].



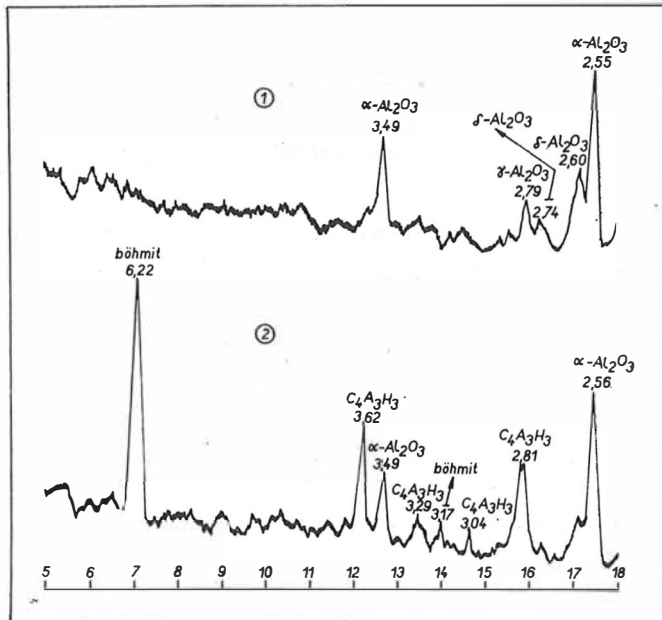
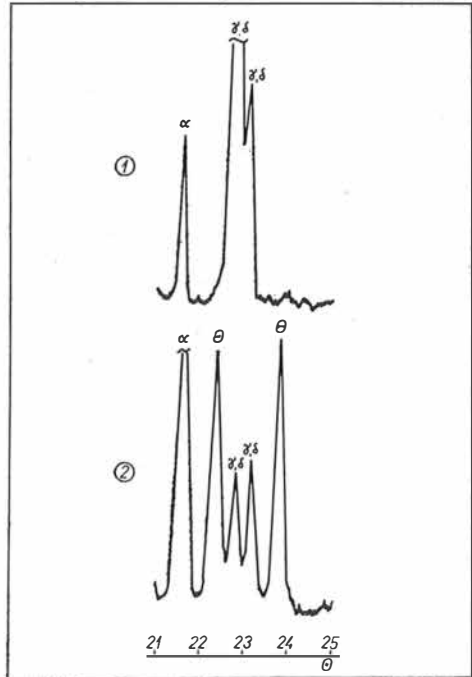
Obr. 2. Rtg. difrakčný záznam sféroidizovaného a kryštalického kysličníka hlinitého.

Sféroidizovaný kysličník hlinitý tvoria sklovité i nepriehľadné guľôčky. Na obr. 4 zhotovenom pomocou stereoscanu vidieť mikroštruktúru povrchu sféroidov  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , pre ktoré je typické zbrázdenie hladkého povrchu rýhami a puklinami [7], [8]. Pozdĺžne a priečne rýhované sféroidy pozostávajú zo zdanlivo oddelených, na seba naukladaných komolých hranolov, alebo nepravidelných anhedrálnych mnohostenov stmelených pravdepodobne sklovinou. Na niektorých miestach vidieť hlboké trhliny, otvory a aglomeráty drobných, pravdepodobne sklovitých guľôčiek. U väčších, prípadne aglomerovaných častíc sa sklovitý vzhľad v dôsledku rýchlej rekryštalizácie mení, i keď nie v celom objeme sféroidu — ako to vidieť na topografickom detaile zoslinutej guľôčky, znázornenom na stereoelektronograme (obr. 5). Z obrázku je zrejma malá poréznaosť sféroidov.

Pomocou elektrónového mikroskopu sledovala sa zmena mikroštruktúry povrchu sféroidov vystavených hydrotermálnym podmienkam. Na elektronograme (obr. 6) vidieť, že pôvodný sféroid je typicky zbrázdený, kým v prostredí nasýtenej vodnej pary sa rýhovanie úplne stráca (obr. 7). Výrazná je kompaktnosť povrchu s náznakmi tvoriaceho sa amorfného reakčného produktu. V prostredí hydroxidu vápenatého sa celistvosť povrchu sféroidov narušuje obzvlášť nápadne (obr. 8) za vzniku aluminát, resp. kalciumalumináthydrátov (obr. 9).

Sféroidizácia práškovitého  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$

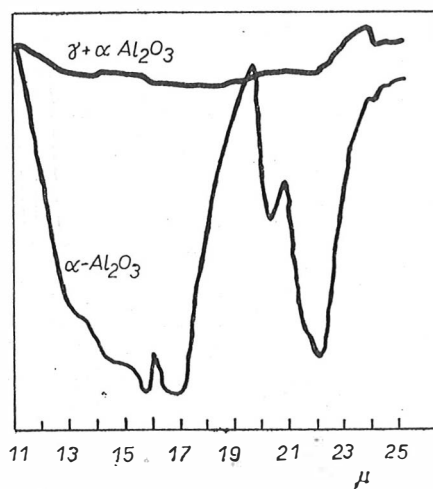
Obr. 3. Rtg. difrakčný záznam sféroidov  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ① po rekryštalizácii pri  $1150^\circ\text{C}$ .



Obr. 9. Rtg. difrakčný záznam sféroidov  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ktoré sa podrobili hydrotermálnemu procesu pri  $200^\circ\text{C}$  bez ① a za prítomnosti ② hydroxidu vápenatého.

Metódou infračervenej absorpčnej spektroskopie sa zistil výrazný rozdiel medzi kryštalickým práškovitým korundom a produktom jeho zoslinutia resp. čiastočného zoskelenia v plameni horáka (obr. 10). Na spektre sa však nenachádzajú absorpčné pásy uvedené v literárnom údají [9]. Podľa Tarte [9] mriežkové poruchy a neusporiadanosť štruktúry v kryštalickom alebo sklovitom stave je spojená so vznikom absorpčných pásov v oblasti 12,5—14,3  $\mu\text{m}$ . Pásky v tejto oblasti neuvádzajú ani Vlasov—Florinskaja [10].

Porovnaním spektier FMIR (Frustrated Multiple Internal Reflectance) celistvých a rozomletých sféroidických čiastočiek  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sa dokázalo, že vnútro sféroidov má sklovitý a povrch sféroidov kryštalický charakter, čo však načne ovplyvňuje granulometria vzoriek.



Obr. 10. Záznam infračerveneho absorpčného spektra sféroidizovaného a kryštalického  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

## DISKUSIA

Na základe dosiahnutých výsledkov možno konštatovať, že sféroidy pripravené použitým zariadením sú vlastne sústavou dvoch fáz, z ktorých jedna — povrchová je kryštalická a druhá — tvoriaca vnútro sféroidov má sklovitý charakter. S ohľadom na rôzne modifikácie  $\text{Al}_2\text{O}_3$  môže však podľa experimentálnych podmienok dôjsť k zmenám fázového zloženia a pomeru jednotlivých fáz. Mikroštruktúra povrchu sféroidov podrobených hydrotermálnemu procesu sa výrazne mení.

## ZÁVER

Použitým zariadením sa z práškovitého korundu pripravili sféroidy. Povrch sféroidov  $\text{Al}_2\text{O}_3$  je kryštalický, vnútro sféroidov má sklovitý charakter. Za hydrotermálnych podmienok dochádza k výrazným zmenám mikroštruktúry sféroidov v dôsledku pôsobenia vodnej pary, resp. reakcie sféroidov s hydroxidom vápenatým.

Za zhotovenie stereoelektronogramov ďakujem doc. dr. Ing. Šaumanovi a jeho kolektívu z VÚSH Brno.

Za odborné pripomienky k mikroštruktúre sféroidov ďakujem RNDr. Mariánovi Dydovi.

#### LITERATÚRA

- [1] Meyer H., Dietzel A.: Ber. Deut. Keram. Ges. 37, 136 (1960).
- [2] Bartuška M., Hlaváč J.: Silikáty 5, 59 (1961).
- [3] Nelson L. S., Skaggs S. R., Richardson N. L.: J. Am. Cer. Soc. 53, 115 (1970).
- [4] Rooksby H. P.: J. Appl. Chem. 8, 35 (1958).
- [5] Lippens B. C.: *Structure and texture of aluminas*. Delft 1961.
- [6] *Powder diffraction file*, Joint committee in powder diffraction standards.
- [7] Rao W. R., Cutler I. R.: J. Am. Cer. Soc. 55, 170 (1972).
- [8] Thornley R. F. M., Cartz L.: J. Am. Cer. Soc. 45, 425 (1962).
- [9] Tarte P.: Spectrochim. Acta: 123 A, 2127 (1967).
- [10] Vlasov A. G., Florinskaja V. A.: *Infrakrasnyje spektry neorganičeskich stekol i kristallov*. Izdatelstvo „Chimija“, leningradskoje otdelenije, Moskva 1972.

#### СФЕРОИДИЗАЦИЯ ПОРОШКОВОЙ $\alpha$ - $Al_2O_3$

Ладислав Штевула, Милослав Писарчик, Ярослав Чорба

*Институт неорганической химии САН, Братислава*

В пламени светильный газ-кислород специально приспособленной горелки приготовили из порошкового корунда сфериды. С помощью как рентгеновской дифракции, стереоэлектронной и электронной микроскопии, так и метода инфракрасной спектроскопии исследовалось изменение модификации и степень стекловидности продукта термической обработки кристаллической окиси алюминия. Особое внимание уделялось влиянию гидротермального процесса на микроструктуру сферидов. Было установлено, что сфериды,  $Al_2O_3$ , полученные посредством приведенной установки, представляют собой смесь модификаций окиси алюминия, причем поверхность сферидов имеет кристаллический характер, в то время как внутри сферидов имеется стекловидный характер. В гидротермальных условиях происходят резкие изменения микроструктуры сферидов, причем образуются алюминат-, или кальцийалюминатгидраты.

*Рис. 1. Горелка с загрузочной воронкой.*

*Рис. 2. Рентгеновская дифракционная запись сферидизированной и кристаллической окиси алюминия.*

*Рис. 3. Рентгеновская дифракционная запись сферидов  $Al_2O_3$  (1) после рекристаллизации при температуре 1150 °C (2).*

*Рис. 4. Стереозлектроннограмма сферидов  $Al_2O_3$  (отрезок на рисунке отвечает длине 10  $\mu$ м).*

*Рис. 5. Стереозлектроннограмма топографической детали сфероида  $Al_2O_3$  (отрезок на рисунке отвечает длине 10  $\mu$ м).*

*Рис. 6. Электроннограмма сфероида  $Al_2O_3$  до обработки в автоклаве.*

*Рис. 7. Электроннограмма сфероида  $Al_2O_3$ , обработанного в автоклаве в атмосфере насыщенного водяного пара.*

*Рис. 8. Электроннограмма сфероида  $Al_2O_3$ , обработанного в автоклаве в присутствии гидрата окиси кальция.*

*Рис. 9. Рентгеновская дифракционная запись сферидов  $Al_2O_3$ , подвергаемых гидротермальному процессу при температуре 200 °C в отсутствии гидрата окиси кальция (1), в присутствии гидрата окиси кальция (2).*

*Рис. 10. Запись инфракрасного спектра поглощения сферидизированной и кристаллической  $Al_2O_3$ .*

SPHEROIDIZATION OF POWDERED  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Ladislav Števíla, Miloslav Pisárčik, Jaroslav Čorba

*Institute of Inorganic Chemistry, Slovak Academy of Sciences, Bratislava*

The spheroids were prepared from powdered corundum in the town gas-oxygen flame of a specially adapted burner. X-ray diffraction, scanning electron and electron microscopy and infrared absorption spectroscopy were employed to follow the changes in modification and vitrification degree of heat treated alumina. Special attention was paid to the effect of hydrothermal treatment on the microstructure of the spheroids. The Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> spheroids prepared by the above method were found to be composed of a mixture of alumina modifications; the surface was crystalline and the interior was vitreous. Hydrothermal conditions bring about marked changes in the microstructure of the spheroids where aluminium hydrates or calcium—aluminium hydrates are formed.

*Fig. 1. The burner with a hopper.*

*Fig. 2. Rtg. diffraction diagram of spheroidized and crystalline alumina.*

*Fig. 3. X-ray diffraction diagram of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1) spheroids following recrystallization at 1150 °C (2).*

*Fig. 4. Scanning electron micrograph of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> spheroids (line segment corresponds to 10 μm).*

*Fig. 5. Scanning electron micrograph of a topographic detail of an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> spheroid (line segment corresponds to 10 μm).*

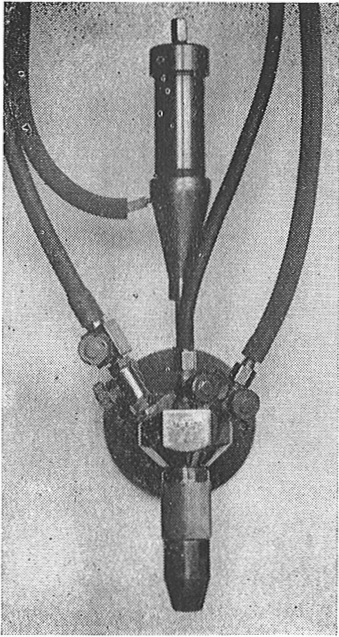
*Fig. 6. Electron micrograph of an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> spheroid before autoclave treatment.*

*Fig. 7. Electron micrograph of an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> spheroid autoclaved in saturated steam conditions.*

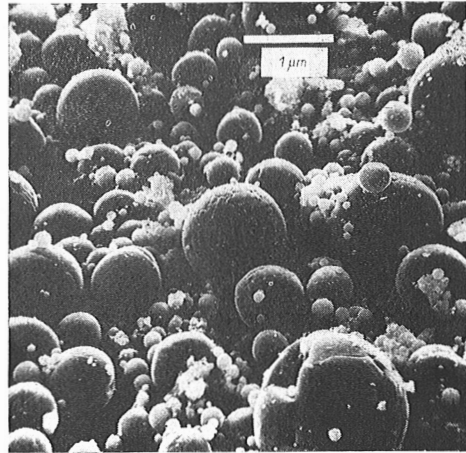
*Fig. 8. Electron micrograph of an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> spheroid autoclaved in the presence of calcium hydroxide.*

*Fig. 9. Rtg. diffraction diagram of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> spheroids following their hydrothermal treatment at 200 °C without (1), and in the presence of calcium hydroxide (2).*

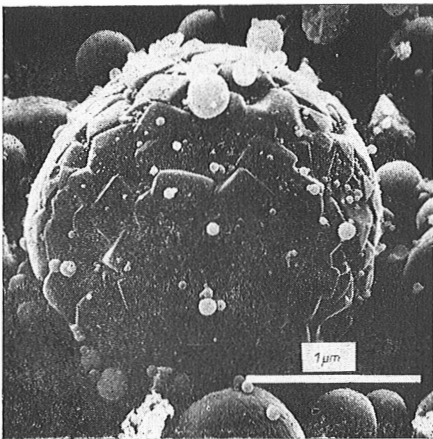
*Fig. 10. Infrared absorption spectrum record of spheroidized and crystalline Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.*



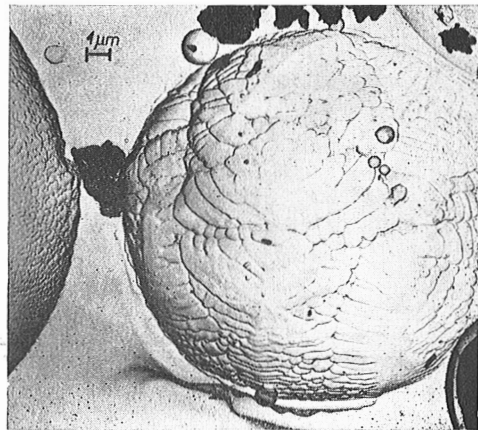
Obr. 1. Horák s násypkou.



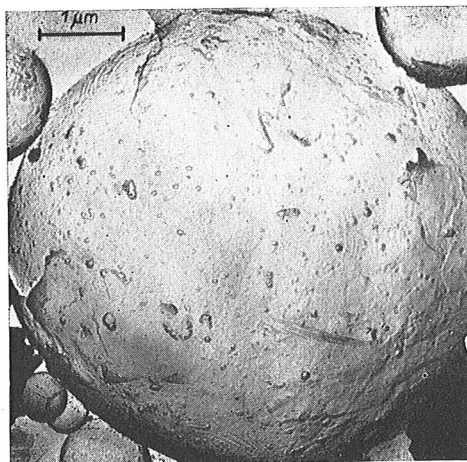
Obr. 4. Stereoelektronogram sféroidov  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (úsečka na obrázku odpovedá dĺžke  $10\ \mu\text{m}$ ).



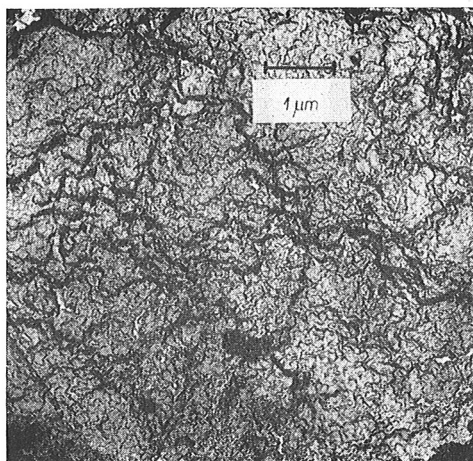
Obr. 5. Stereoelektronogram topografického detailu sféroidu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (úsečka na obrázku odpovedá dĺžke  $10\ \mu\text{m}$ ).



Obr. 6. Elektronogram sféroidu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pred autoklávovaním.



*Obr. 7. Elektronogram  $\text{Al}_2\text{O}_3$  autoklávovaného v prostredí nasýtenej vodnej pary.*



*Obr. 8. Elektronogram sféroиду  $\text{Al}_2\text{O}_3$  autoklávovaného za prítomnosti hydroxidu vápenatého (úsečky na elektronogramoch 6, 7, 8 odpovedajú dĺžke 1  $\mu\text{m}$ ).*