

PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF MODIFIED Al_2O_3 SURFACES

I. STUDY OF THE PROPERTIES OF Al_2O_3 AQUEOUS FILMS BY DIFFERENTIAL THERMIC ANALYSIS METHOD

P. STASHCHOUK, A. DOMBROWSKI, R. D. GAYBAKIAN, M. YARONETS
and G. G. GRIGORIAN

After modification of Al_2O_3 aqueous films by HNO_3 , $NaOH$ and CH_3COOH their surface properties have been studied by thermic analysis method and measuring porous sizes. It has been established that when Al_2O_3 is modified by HNO_3 or $NaOH$ the mean pore diameter and the specific surface (SS) are diminishing. In the case when CH_3COOH is used SS is increasing.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Kistelew A. W. — Disc. Faraday Soc., 1965, v. 40, p. 205.
2. Oscik J. — Adsorpcja, PWN, Warszawa, 1979.
3. Peri J. B. — J. Phys. Chem., 1965, v. 69, p. 211.
4. Folckhardt B. D., Leith I. R., Pinck R. C. — Trans Faraday Soc., 1969, v. 65, p. 542.
5. Borello E., Gatta G. D., Fubini B., Morterra C., Venturolo B. — J. of Catalysis, 1974, v. 35, p. 1.
6. Everett D. H., Podoll R. T. — Colloid Sci., 1979, v. 3, p. 63.
7. Staszczuk P. — J. Thermal Anal., 1984, v. 29, p. 217.
8. Гайбакян Д. С., Харито Е. Б., Гайбакян Р. Д. — Теория и практ. сорбция процессов. Воронеж, ВГУ, 1991, вып. 22, с. 119.
9. Гайбакян Р. С. — Уч. зап. ЕГУ, ХН, 1991, № 1, с. 76.
10. Гайбакян Д. С., Гайбакян Р. Д. — Арм. хим. ж., 1990, т. 43, № 11, с. 697.
11. Drost-Hansen W. — Chem. Phys. Lett., 1968, v. 2, p. 647.
12. Drost-Hansen W. — Ind. Eng. Chem., 1969, v. 61, p. 10.
13. Peschel G., Belouschek P. — IX-th European Chemistry of Interface Conference, Zakopane, 1986. Materials Science Forum.
14. Staszczuk P., Billinski B. — Thermochimica Acta, 1987, v. 122, p. 363.
15. Staszczuk P., Billinski B. — Thermal. Anal., 1987, v. 32, p. 1457.

Армянский химический журнал, т. XLV, № 3—4, стр. 168—173 (1992 г.)

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 548.5:666:183.7

ПЕРЕРАБОТКА АМОРФНОГО ДИОКСИДА КРЕМНИЯ В БРИКЕТЫ ДЛЯ ВЫРАЩИВАНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ КВАРЦА

А. А. ВАРУЖАНЯН, Г. Г. МАНУКЯН и М. Г. МАНВЕЛЯН

Институт общей и неорганической химии АН Республики Армения, Ереван

Поступило 25 XII 1991

Исследовано влияние механической и тепловой обработки на процесс получения брикетов из тонкодисперсного аморфного диоксида кремния. Показано, что

в процессе гидротермального синтеза с применением в качестве шихты брикетированного аморфного диоксида кремния получают монокристаллы кварца с нормальными поверхностями роста.

Табл. 1, библиографические ссылки 8.

Работа выполнена на основании экспериментальных исследований по выращиванию монокристаллов кварца в гидротермальных условиях с использованием затравочных пластин. Задача сводилась к выращиванию кристаллов из аморфной тонкодисперсной двуокиси кремния, получаемой при переработке горных пород по технологии, разработанной ИОНХ АН Республики Армения [1]. Подробнее вопросы, связанные с получением кристаллов кварца из минерального сырья гидротермальным методом кристаллизации, рассмотрены в работах [2, 3].

С целью использования аморфной двуокиси кремния (АДК) для получения монокристаллов кварца нами была разработана технология брикетирования этого тонкодисперсного порошка.

Надо отметить, что АДК, производимая на опытном заводе ИОНХ АН Республики Армения, представляет собой полидисперсный порошок с развитой микропористой структурой, что делает материал технологически непригодным. Удельная поверхность его составляет около 600—700 м²/г. Частицы АДК имеют округлые углы и овальную форму [4]. Содержание влаги колеблется в различных пределах. При влажности до 20% этот тонкодисперсный порошок очень подвижен и при слабом встряхивании принимает форму сосуда, в котором находится. Силы механического сцепления и заклинивания в материалах при округленных углах и овальной форме незначительны. Силы трения, скольжения уменьшены пленками воды, содержащейся в сырье. Под действием внешних усилий происходит уплотнение порошка, увеличивается плотность укладки сыпучего порошка без значительного деформирования его частиц. Была изучена зависимость объемного веса от влажности. Установлено, что с увеличением влажности до 40% насыпной вес порошка снижается до 550 г/л, а насыпной вес сухого порошка достигает 700 г/л. Если при этом учесть сравнительно большой удельный вес (1,9 г/см³) и небольшую объемную массу АДК, то станет ясно несовершенство укладки зернышек и необходимость дополнительного уплотнения.

Для установления границ необходимых усилий была определена зависимость усадки свободно насыпанного в форму порошка при статическом нагружении. Кривая зависимости уплотнения имела в начальной стадии нагружения крутой подъем. Надо предполагать, что на этом участке в основном удаляется воздух, находящийся между отдельными комочками, которые образуются в результате частичного уплотнения под действием нагрузок при вакуум-фильтрации. После фильтрации АДК содержит 40—46 масс. % влаги. При повышении давления разрушаются комочки, происходит перегруппировка частичек порошка в новой, более плотной упаковке. На данном этапе немаловажное значение имеет наличие так называемой «технологической связки», роль которой играет влага. При влажно-

сти 25—35% и нагрузке 19,6—34,3·10⁶ Па достигается критическая плотность, характеризующаяся сжатием системы до практически полного устранения свободных (воздушных) пор. Благодаря связке масса становится пластичной, текучей и при сравнительно низких давлениях достигается критическое уплотнение.

В этих условиях уменьшается та часть упругого расширения образца, которая связана с собственной упругой деформацией твердых частиц. При дальнейшем увеличении нагрузки уплотнение образца замедляется и, начиная с нагрузки 39,2·10⁶ Па, оно практически прекращается. Исходя из вышеизложенного в дальнейшем при уплотнении образцов в брикеты применялись нагрузки выше 34,3·10⁶ до 39,2·10⁶ Па с исходной влажностью порошка 30—35%. Необходимость предварительного уплотнения вытекает также из того, что попытка получить шихту для выращивания монокристаллов посредством только обжига порошка не дала ожидаемых результатов. Так, например, при нагреве в кварцевом сосуде свободно-засыпанных частиц АДК только при температуре 1400° и выше, выдержке 4 ч происходит заметное взаиморасплавление частиц. Образование расплавленной корки можно объяснить неравномерным спеканием порошка, т. е. происходит плавление по окружности засыпки, а ближе к центру идет точечное спекание или частицы остаются в исходном состоянии. Средняя насыпная масса спека составляет 1,2—1,3 г/см³.

Во время обжига при более низких температурах припекание происходит только по отдельным точкам соприкосновения зернышек порошка и «комков» легко рассыпается. Известно, что низкотемпературный прогрев недостаточен для спекания даже того количества ультрапор, которые имеются в исходном сырье [5]. Вопросы спекания ультрапористой структуры диоксида кремния, а также процессы, происходящие в результате тепловой обработки, рассмотрены в работе [6].

При использовании спека, полученного при температуре обжига 1400° и времени выдержки 4 ч, для выращивания кристаллов происходит быстрое растворение шихты в растворе щелочного состава при гидротермальном методе кристаллизации. Это объясняется тем, что благодаря большой контактной поверхности и сообщающимся порам, а также большой удельной поверхности, спеки АДК как более активный материал по сравнению с естественным сырьем легко растворяются в жидкой фазе. Причем быстрее всего растворяются места контакта соприкосновения частиц и наблюдается интенсивный перенос мелкодисперсных частиц в зону осаждения, т. е. отщепленные мелкие частицы хаотично с потоком жидкости переносятся в холодную пересыщенную зону осаждения в автоклаве, где ближе к решетке и стенкам сосуда они создают множество центров кристаллизации, что в конечном итоге приводит к спонтанной кристаллизации.

Такой же процесс протекает, по-видимому, из-за осаждения этих частиц на поверхности роста затравочных пластин, где они также, являясь новыми центрами кристаллизации, ведут к искажению гладкой поверхности роста затравки с образованием законченных игольчатых вершин кристаллов. Дальнейший рост кристаллов прекра-

шается. Следовательно, нужно было получить такую шихту из АДК, которая способствовала бы нормальному росту монокристаллов. С этой целью нами изучались процессы предварительного уплотнения и степень последующего спекания полидисперсного АДК.

Первоначально предварительное уплотнение сырья заключалось в том, что АДК с влажностью 25—35% пропускали через резиновые вальцы. Слоеный материал загружали в кварцевые тигли и обжигали при температурах 1200, 1250, 1300 и 1350°, в течение соответственно 1, 2 и 6 ч. Более прочные и плотные спеки получались при обжиге 1300—1350° и выше. Этот метод получения слоистого материала также оказался неэффективным, поскольку ему присущи такие же недостаточные условия равномерного спекания, как и при вышеизложенных способах.

Из дальнейших исследований был найден наиболее подходящий метод приготовления шихты из АДК—уплотнение порошка в виде прессовок—брикетов. При этом можно ожидать, что во время обжига теплопроводность прессовок увеличится и, следовательно, возрастет возможность равномерного спекания прессовок АДК. Была исследована глубина объемного спекания прессовок АДК при различных температурах (1450—1500°). Найдено, что оптимальная глубина объемного спекания не превышает 35 мм.

Для обеспечения вышеуказанных условий нами разработана новая конструкция пресс-формы с центральным отверстием, которая при общем диаметре прессовки создает условия равномерного спекания всего брикета [7]. Благодаря специфической конструкции пресс-формы при прессовании на порошок действуют одновременно усилия как механического, так и гидростатического прессования. Благодаря этому брикеты с достаточной плотностью получаются при сравнительно низких усилиях—9,8—15,7·10⁶ Па. При этом конструкция позволяет регулировать толщину стенок брикетов с центральным отверстием.

Известно, что процесс тепловой обработки АДК при различных режимах приводит к образованию АДК с кристаллической, аморфно-пористой и аморфно-стекловидной структурами [8]. При использовании брикетов, полученных низкотемпературным обогревом (1250—1300°), для выращивания монокристаллов наблюдается быстрое растворение (износ) кромок брикетов с образованием мелких частиц и их перенос в верхнюю зону осаждения. Как и в предыдущих способах, происходят спонтанная кристаллизация и искажение поверхности роста.

В результате исследований было найдено, что наиболее подходящими образцами для получения монокристаллов являются брикеты АДК остеклованные. В этом случае растворение идет по наружной поверхности, причем отсутствует отщепление мелких частиц и, следовательно, спонтанная кристаллизация. Опыты показали, что глубокого объемного равномерного спекания можно достичь при толщине брикетов не более 70—80 мм. В результате высокотемпературного обжига при 1450—1550° в течение 2—4 ч получаются брикеты, остеклованные с объемной массой в куске 2,1-2,2 г/см³.

Следует отметить, что получение брикетов из порошкообразного материала позволяет при необходимости легировать шихту до прессовки в порошок, что обеспечивает его равномерный переход из частиц в среду роста и постоянную концентрацию легирующей добавки в ней в течение всего процесса.

В крупнолабораторных условиях в виде отдельных прессовок или кусков из брикетов АДК размерами 50—70 мм была подготовлена шихта и отправлена во ВНИСИМС (г. Александров), где в отделе гидротермального синтеза были проведены опыты по выращиванию монокристаллов кварца.

В лабораторных автоклавах емкостью 0,4, 18, 24 и 30 л проводились опыты по гидротермальной кристаллизации кристаллов в интервале температур 280—500°, давлении 54,88—120,54·10⁶ Па и при температурном градиенте 0—30°. Выращивание проводилось на затравках, вырезанных по различным кристаллографическим направлениям, из водных растворов Na₂CO₃ и NaOH различных концентраций. При этом установлено, что наилучший рост кристаллов происходит в пинакоидальном направлении по грани 0001. Результаты некоторых опытов приведены в таблице, причем они получены при загрузке шихты 5 кг в сосуд емкостью 30 л.

Таблица

Влияние основных параметров на получение монокристаллов кварца

№ опытов	Температура кристаллизации, °С	Градиент температуры, °С	Давление, Па·10 ⁶	Продолжительность опыта, сутки
1	333	18	90,16	13,5
2	340	10	100,94	60,0
3	330	6	80,96	13,5

Наилучшие результаты роста монокристаллов были получены в опыте 1 (табл.). В этом случае получен материал с бездефектным нарастанием на затравку, характеризующийся невозрожденным рельефом поверхности (0001). В опыте 2 получены кристаллы, характеризующиеся начальными признаками вырождения пинакоида и прокальным ростом. Кристаллы с наиболее вырожденной поверхностью были получены также в опыте 3, что привело к значительному снижению роста процесса выращивания и практически его прекращения.

Таким образом, исследована и разработана технология брикетирования тонкодисперсного порошка диоксида кремния с целью получения монокристаллов кварца. Определены условия выращивания монокристаллов кварца с нормальными поверхностями роста в пинакоидальном направлении.

ԱՄՈՐՖ ՍԻԼԻՑԻՈՒՄԻ ԵՐԿՕՔՍԻՒԻ ՎԵՐԱՄՇԱԿՈՒՄԸ ԲՐԻԿԵՏՆԵՐԻ
ԿՎԱՐՑԻ ՄԻԱՐՑՈՒՐԵՂՆԵՐ ԱՃԵՑՆԵԼՈՒ ՀԱՄԱՐ

Ա. Ա. ՎԱՐՈՒԺԱՆՅԱՆ, Գ. Գ. ՄԱՆՈՒԿՅԱՆ և Մ. Գ. ՄԱՆՎԵԼՅԱՆ

Ուսումնասիրված է մեխանիկական և ջերմային մշակման ազդեցությունը նրբադիսպերս ամորֆ սիլիցիումի երկօքսիդի (ԱՍԵ) բրիկետների ըստացման ընթացքի վրա: Ցույց է տրված, որ բրիկետավորված ԱՍԵ-ն որպես բովախառնուրդ օդաազործելու դեպքում հիդրոթերմալ սինթեզի ընթացքում ստացվում են աճի նորմալ մակերեսներով կվարցի միաբյուրեղներ:

PROCESSING OF AMORPHOUS SILICON DIOXIDE INTO
BRIQUETTES FOR QUARTZ MONOCRYSTALLS GROWTH

A. A. VAROUZHANIAN, G. G. MANOUKIAN and M. G. MANVELIAN

The influence of mechanical and heat treatment on the obtaining process of briquettes fine dispersed amorphous silicon dioxide (ASD) has been studied. It has been shown that on using briquetted ASD as a charge quartz monocrystals with normal growth surfaces are obtained in the hydrothermal synthesis process.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Авт. свид. 381603 (1973), СССР/Манвелян М. Г., Абаджян К. С., Оганян А. М., Хачкаванкцян Ш. С. — Бюлл. изобр., 1973, № 22.
2. Кузнецов В. А., Лобачев А. Н. — Кристаллография, 1972, т. 17, вып. 4, с. 878.
3. Гордиенко Л. А., Мусков В. Ф., Хаджи В. Е., Цинобер Л. И. — Кристаллография, 1969, т. 14, вып. 2, с. 539.
4. Оганесян Э. Б., Арутюнян Б. С., Оганесян К. Б., Абрамян Р. Э. — Арм. хим. ж., 1976, т. 29, № 12, с. 1011.
5. Манвелян М. Г., Оганесян К. Б., Оганесян Э. Б., Варужанян А. А. — Арм. хим. ж., 1978, т. 31, № 2—3, с. 139.
6. Манвелян М. Г., Оганесян К. Б. — Арм. хим. ж., 1978, т. 31, № 4, с. 229.
7. Авт. свид. 776995 (1980), СССР/Варужанян А. А., Конская Л. В., Карлов Р. П., Оганесян Э. А. — Бюлл. изобр., 1980, № 41.
8. Kondo S., Muoroya M., Fujiwara F. — J. Coll. and Inter. Sciens. 1976, v. 55, p. 421.