

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ СОВЕРШЕНСТВА КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ГЛИНОЗЕМА НА РЕНТГЕНОВСКОМ ДИФРАКТОМЕТРЕ «ДИФРЕЙ»

Пьянкова Л.А., Богомазов А.В., Архипов С.Н., Величутин И.О., Елохин В.А.

АО «Научные приборы», Санкт-Петербург, Россия, e-mail: [sales@sinstr.ru](mailto:sales@sinstr.ru)

Методы структурной рентгенографии широко используются в различных областях науки для изучения тонкой структуры материалов. Особенно востребованным рентгеноструктурный анализ стал в связи с активным исследованием наноматериалов. Одним из таких материалов является глинозем ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), применяемый для производства корундовой керамики. Поскольку электроизоляционные, огнестойкие и прочностные характеристики напрямую зависят от качества исходного сырья, к чистоте исходного сырья, фазовому составу материала, плотности и микроструктуре керамики предъявляются жесткие технологические требования. Микроструктура керамики зависит от дисперсности исходных порошков, вида и уровня распределения добавок, механизма спекания и режима обжига [1-3]. Кроме плотности, равномерности структуры и размера кристаллов на функциональные свойства, в том числе корундовой керамики, существенное влияние оказывает состояние границ зерен при спекании и морфология зерен. Так «таблитчатый» и «пластинчатый» глинозем (размер зерен 0.5-25 мкм) имеет меньшую усадку и является более высокотемпературным, чем «глобулярный» глинозем (0.005-0.5 мкм). На рис. 1. приведены изображения типичных образцов альфа-глинозема, используемых для получения высокопрочной керамики, полученных на сканирующем электронном микроскопе MIRA TESCAN чешского производства.

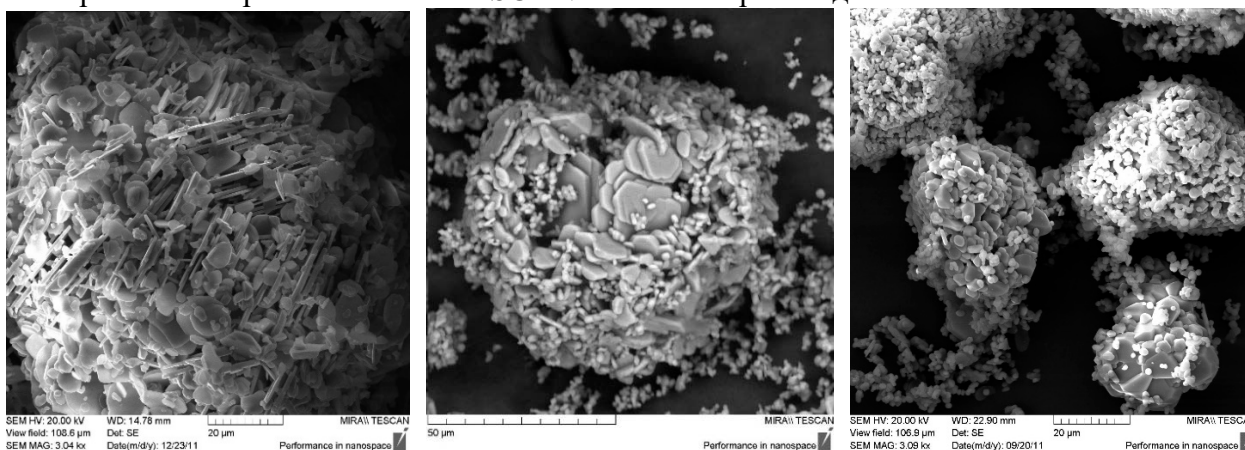


Рис. 1. Фотографии неметаллургического глинозема трех марок: (а) MDS (Германия), (б) ГН-873 (Россия, Бокситогорск), (в) СТ-700-2 (Германия, Алматис и Мартинс Верк)

Целью данной работы является выявление связи между кристаллографическими характеристиками глинозёмов и их морфологией с помощью рентгенодифракционного анализа.

Известно, что микронапряжения, малая величина областей когерентного рассеяния (ОКР) и наличие в кристаллах дефектов кристаллического строения приводят к уширению экспериментальных линий на дифрактограмме. Ширина каждого рентгеновского максимума определяется вкладом двух факторов: инструментальным (или геометрическим) уширением, зависящим от геометрии съёмки, расходимости пучка, размера фокуса трубки и других параметров неидеальности измерительного прибора, и физическим уширением, определяемым факторами несовершенства структуры, т. е. дисперсностью, микроискажениями и дефектами упаковки. Корректное определение физического уширения даёт возможность верного вычисления размеров и распределения ОКР, величины микроискажений решётки, характера распределения и плотности дислокаций.

Образцы глинозема (21 шт.) трех фирм-производителей (Германия, Алматис и Мартинс Верк; Россия, Пикалево) исследовались на дифрактометре «Дифрей-401» производства АО «Научные приборы». Съемка проводилась в рентгено-оптической схеме  $\theta-\theta$  (острофокусная трубка БСВ-33, напряжение на трубке 25 кВ, ток 3 мА, размер фокусного пятна 1,2×3 мм, анод Cr- $K\alpha$  (2.2897 Å)) с использованием изогнутого позиционно-чувствительного детектора (диапазон одновременной регистрации 55 градусов) с вращением образца. Калибровка детектора осуществлялась по внешнему стандарту. Для проверки воспроизводимости каждый образец снимали по 5 раз с перепрессовкой пробы.

Для решения поставленной задачи был проведен полуколичественный анализ кристаллических и аморфных фаз, а также сравнительный анализ с использованием метода корреляционных коэффициентов (МКК). По профилю дифракционного максимума был выполнен расчет размеров областей когерентного рассеяния рентгеновского излучения кристаллом.

Фазовый анализ показал, что в образцах помимо основной фазы  $Al_2O_3$  (гексагональная модификация, карточка #46-1212 из PDF-2) присутствует бета-глинозем ( $NaAl_{11}O_{17}$  ( $\beta$ -фаза), #21-1096) (рис. 2 а) в количестве не более 2%, аморфная составляющая альфа-глинозема и тетрагональная модификация  $Al_2O_3$  (#47-1770) в количестве до 1 % (на грани чувствительности метода).

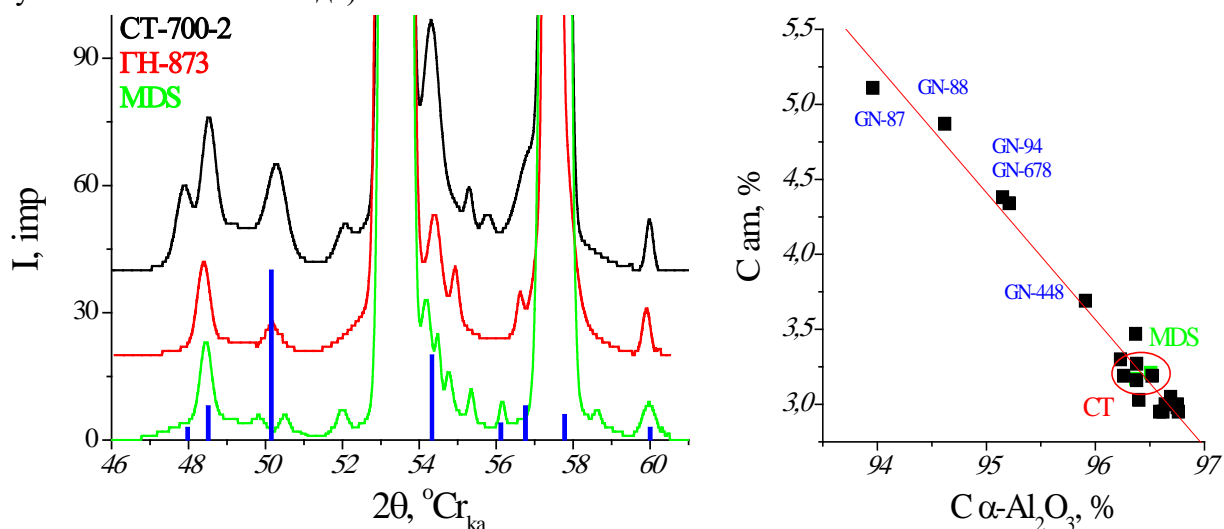


Рис. 2. Фрагменты дифрактограмм образцов глинозема трех марок и итрих-диаграмма  $\beta$ -глинозема (а); зависимость содержания аморфной составляющей от содержания альфа-фазы в неметаллургических глиноземах (б)

Разный гранулометрический состав и разная степень аморфизации существенно влияют на воспроизводимость результатов при пятикратном повторении съемки образца. Так, содержание фаз может меняться в пределах 0.7 %, при этом относительное стандартное отклонение для альфа-фазы составляет 0.17 %, для бета-фазы – 0.11 %, и для аморфной составляющей – 0.16 %. Содержание аморфной составляющей, рассчитанное по уширению подошвы дифракционных максимумов при моделировании линии фона методом наименьших квадратов, увеличивается от «пластинчатых» к «глобулярным» глиноземам на 12 %, содержание бета-глинозема – почти на 50 %.

Расчет параметров элементарной ячейки глинозема показал, что данный метод не чувствителен к содержанию примесей. При этом методы статистического анализа (метод отпечатка и метод главных компонент) хотя и требуют большого набора данных и эталонный образец сравнения, тем не менее позволяют разделить образцы одинакового состава по способу помола и по фирме-производителю.

Для выявления тонких особенностей структуры были рассчитаны размеры ОКР для двух порядков отражения максимума (012) по классической формуле Дебая-Шеррера с аппроксимацией дифракционного максимума функцией Гаусса. Оказалось, что от

«пластинчатых» до «глобулярных» глиноземов размер ОКР уменьшается почти в два раза – от 114 до 58 нм.

Параллельно с рентгенофазовым анализом проведено исследование гранулометрического состава неметаллургического глинозема на анализаторе частиц «Микросайзер-201С» [4]. Образцы измерялись в жидкости-носителе (H<sub>2</sub>O), диапазон измерений от 0.2 до 50 мкм, предварительная обработка суспензии осуществлялась ультразвуком (мощность 200 Вт, длительность 60 секунд). Результаты анализа показали, что средний размер частиц глиноземов марки MDS равен 5.09 мкм, марки ГН-872 – 3.8 мкм, марки СТ-700 – 3.41 мкм, т. е. уменьшается почти в два раза – так же, как и размер ОКР. Средний размер частиц глиноземов марок ГН (российского производства) находится в диапазоне 3.26-3.64 мкм.

Таким образом, исследование неметаллургических глиноземов методом рентгенодифракционного анализа позволяет на основании анализа ОКР и количественного определения концентраций фаз альфа-, бета- и аморфного Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> сделать выводы о принадлежности образцов к той или иной морфологической группе. Исследование гранулометрического состава позволяет выделить группы по среднему размеру частиц. Поскольку морфология и размерность частиц очень сильно влияют на физические свойства глинозема, разделение образцов на «хороший-плохой» при сортировке шихты в технологическом процессе должно основываться на многофакторном анализе.

[1] Прочная корундовая керамика с пониженной температурой спекания. Е.С. Лукин, М.Б. Аяди, Н.А. Попова, С.В. Верина // Огнеупоры и техническая керамика. - 1996 №10. С. 5 - 9.  
Durable corundum ceramics with low sintering temperature. Y.S. Lukin, M.B. Ayadi, N.A. Popov, S. Verin // Refractories and technical ceramics. - 1996 №10. С. 5 - 9.

[2] Smothers W.J. Reynolds H.J. Sintering and grain growth of alumina // Amer. Ceram. Soc. Bull. 1973. V. 52. №5.

[3] Павлушин Н.М. Спеченный корунд. - М.: Стройиздат, 1961, 208 с. Pavlushin N.M. Sintered corundum. - M: Stroiizdat, 1961, 208 S.

[4] The mechanical activation influence on the habit of alumina lattice. O.V. Yushkova, V.I. Anikina, A.A. Kovaleva // Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies 6 (2013 6) 665-673.