

## THERMISCHE UNTERSUCHUNGEN DER KRISTALLISATION VON KORUND

*J. Plewa<sup>1</sup>, M. Wojcik<sup>2</sup>, H. Uphoff<sup>1</sup>, N. Munser<sup>1</sup> und H. Altenburg<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Fachhochschule Münster/University of Applied Sciences, Stegerwaldstr. 39  
D-48565 Steinfurt, Germany

<sup>2</sup>University of Mining and Metallurgy, Al. Mickiewicza 30, Pl-30-059 Cracow, Poland

### Abstract

With thermal analysis (DTA/TG) the crystallisation behaviour of corundum with influence of the fluor compounds were investigated. The formation of aluminium fluoridhydroxide in the temperature range 400–600°C are observed. Through the influence of  $\text{AlF}_3$  or HF the strong exothermic effect increased and a rapid loss of mass were noticed. The particle of corundum grow more, when the exothermic effects are large

We supposed, that also these exothermic effect will be due to the decomposition of may be adsorbed AIOF gas molecules.

**Keywords:** aluminium fluoridehydroxide, aluminium oxide, crystallisation of corundum, thermal analysis

### Einleitung

Die Korund-Phase ist eine stabile Modifikation des Aluminiumoxids, die durch den Kristallisationsprozeß der Übergangsoxide bei Temperaturen oberhalb 1200°C gebildet wird [1]. Die Umwandlungen der Übergangsoxide ( $\kappa$ -,  $\delta$ -,  $\theta$ -,  $\gamma$ -Phasen) zu  $\alpha$ -Phase sind schwach exotherm und können mit Hilfe der DTA-Technik erfaßt werden. Die Peak-Temperaturen der Umwandlungen werden durch mehrere Parameter beeinflusst, die als Materialparameter ('chemische Biographie' von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Zugabe von Mineralisatoren und Keimen [2, 3]) und Parameter der Calcination z.B. Aufheizrate, ausgeübter Druck [4]) bekannt sind. In der industriellen Praxis wird durch Zugabe von Fluoriden [1], durch Pulver-Vermahlen [4] oder durch Pulver-Verpressen [5] die Kristallisationstemperatur bis etwa 1000°C herabgesetzt. Die zu dem Aluminiumhydroxid zugemischten Fluorsalze bringen bei der Kristallisation auch eine Verstärkung der exothermen Effekte [1–3]. Obwohl dieses Phänomen lange bekannt ist, wurde bisher die begleitende sprunghafte Massenabnahme noch nicht beschrieben. Direkt oberhalb der DTA-Peakonsettemperatur tritt eine charakteristische Massenverluststufe von ca. 0.1–0.3 % auf [6]. Statt den Tonerden Fluorsalze zuzumischen kann man ähnliche Effekte auch mit gasartigen Fluorverbindungen erreichen.

Dieser Prozeß wird mit Hilfe der TA-Methoden untersucht; zusätzlich wurde die Röntgenphasenanalyse und die REM-Aufnahmen gemacht.

## Experimentelles

### Materialien

Für die Untersuchungen wird hauptsächlich  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Nanopulver (KFZ Karlsruhe [6]) genommen und als das Vergleichsmaterial diente das technische Produkt von Aughinish (Tabelle 1).

**Tabelle 1** Ausgangsmaterialien für die Herstellung der  $\alpha$ -Phase

Material	Phasenzusammensetzung	Reinheit/%	d50/ $\mu\text{m}$
Nanopulver (KFZ Karlsruhe)	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	99.9	2*
AAI-TI2 (Aughinish Alumina Ltd Askeaton, Irland)	$\gamma$ und $\delta$ $\text{Al}_2\text{O}_3$	99.5	50

\*Die Agglomerate sind aus den Teilchen mit Krongrößen von ca. 200 nm gebildet [6]

Als Mineralisatoren werden  $\text{NH}_4\text{F}$  und  $\text{AlF}_3$  (Riedel) genommen, wobei  $\text{NH}_4\text{F}$  bereits oberhalb ca. 250°C zu einer Mischung aus HF und  $\text{NH}_3$  zerfällt.

### Untersuchungsmethoden

Es wurde die Thermowaage STA 409 (Netzsch) eingesetzt. Die Probeneinwaage betrug ca. 50 mg, die Heizrate 10 K  $\text{min}^{-1}$  und Durchfluß synthetischer Luft 100  $\text{ml min}^{-1}$ .  $\text{NH}_4\text{F}$  oder Hydroxide (als Quelle von  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$ ) wurden in getrennten Tiegel in den Reaktionsraum eingeführt und ihre Temperatur wurde immer unterhalb als die Temperatur der Probetemperatur gehalten.

Feste Stoffe wurden mit Hilfe eines Röntgendiffraktometers (Philips) auf die Phasenzusammensetzung untersucht. Die Pulvermorphologie wurde mit Hilfe eines Rastermikroskopes (Leo) bestimmt.

## Ergebnisse

### 1. Untersuchungsreihe

In der ersten Untersuchungsreihe wurde geprüft, welches Einfluß die Art der Fluor-Zugabe zum  $\text{Al}_2\text{O}_3$  auf die DTA/TG-Kurven hat. Es wurden die gleichen Mengen an Fluor durch  $\text{NH}_4\text{F}$  oder  $\text{AlF}_3$  zugegeben. Abbildung 1 zeigt den Vergleich dargestellt, wobei Fluor aus der Gasphase (durch Zerfall von  $\text{NH}_4\text{F}$ ), vom zugemischten  $\text{AlF}_3$  mit oder ohne Einfluss vom gasartigen  $\text{H}_2\text{O}$ . Man kann vollständig unterschiedliche Kurvenabläufe feststellen. Das gasartige HF reagiert mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und bringt eine Massenzunahme sowie exotherme Effekte zwischen ca. 450 und 800°C. Danach folgen schwache exotherme Effekte mit Peak-Temperaturen von 881 und 1001°C.

Das zugemischte feste  $\text{AlF}_3$  liegt neben des  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bis zu einer Temperatur von ca. 930°C vor und danach oberhalb den Temperatur verflüchtigt es sich. Dieses wird durch einen endothermen Effekt und eine Massenabnahme gekennzeichnet. Wenn in diesem System jedoch das  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$  mitwirkt, setzt der Massenverlust bereits bei 450°C anfangen und die DTA-Kurve zeigt eine Kombination des exothermen Ef-

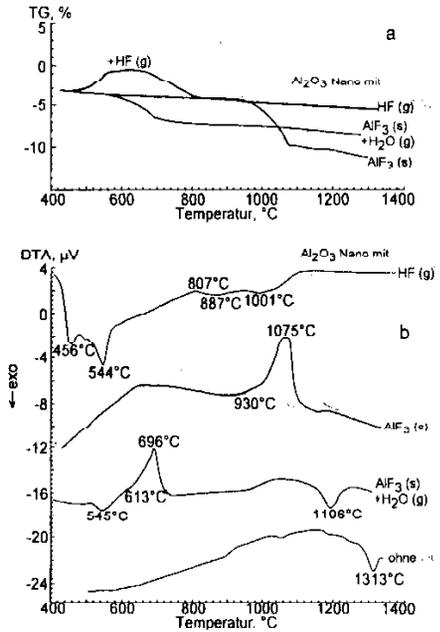


Abb. 1 Der Einfluß verschiedener Fluorverbindungen auf die TG (a) und DTA (b) Kurven von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nanopulver

festes mit einer Peak-Temperatur von 545°C, eines endothermen Effektes mit einer Peak-Temperatur von 696°C und eines weiteren exothermen Effektes mit einer Peak-Temperatur von 1196°C.

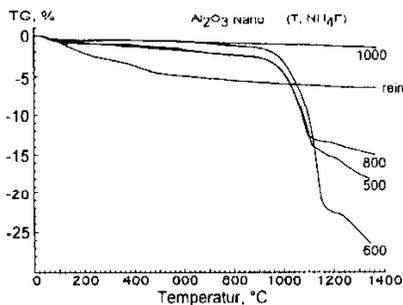
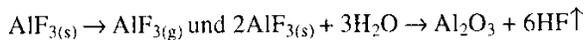
Für reines Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ohne Zusätze) weist der exotherme Peak die Temperatur von 1313°C auf.

## 2. Untersuchungsreihe

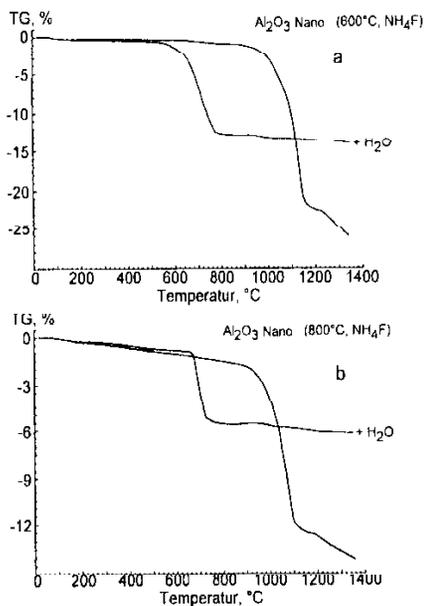
Zuerst wurden in einem Rohrofen Proben von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nanopulver bei der konstanten Temperaturen von 500, 600, 800 und 1000°C unter Einfluß von HF (aus der Zersetzung von NH<sub>4</sub>F) drei stunden lang behandelt und die entstehenden festen Produkte thermisch und röntgenographisch analysiert. Abbildung 2 zeigt der Ablauf der TG-Kurven dieser Proben in der trockenen Gasatmosphäre. Den höchsten Massenverlust oberhalb von ca. 950°C weist eine Probe auf, die bei 600°C behandelt wurde. Die Proben von 500 und 800°C zeigen kleinere Massenabnahmen und die Probe von 1000°C weist keinen Massenverlust auf. Die Röntgenuntersuchungen haben gezeigt, daß Proben die AlF<sub>3</sub>-Phase enthalten. Der Massenverlust wird durch das Verdampfungsverhalten von AlF<sub>3</sub> verursacht.

Abbildung 3 zeigt die TG-Kurven der zwei Proben von 600 und von 800°C noch einmal im Vergleich mit denen, die unter Einfluß von H<sub>2</sub>O<sub>(g)</sub> geblieben sind. Es ist

zu bemerken, daß der Massenverlust in der trockenen Atmosphäre größer ist als in der feuchten. Der Unterschied entspricht der Reaktion:



**Abb. 2** TG-Kurven der bei den konstanten Temperaturen 500, 600, 800 und 1000°C und in HF-Gasatmosphäre behandelten Proben von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nanopulvern



**Abb. 3** Der Einfluß von H<sub>2</sub>O<sub>(g)</sub> auf der Ablauf der TG-Kurven von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanopulver-Proben, die zuerst bei den konstanten Temperaturen von 600 und 800°C und in HF-Gasatmosphäre behandelt wurden

### 3. Untersuchungsreihe

Der Einfluß der Fluorkonzentration auf den exothermen Peak der Korund-Kristallisation in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Nanopulver ist in Abb. 4 gezeigt. Die sehr kleinen Mengen von  $\text{AlF}_3$  in der Gasphase vergrößern und verschieben den Peak. Die Peaktemperatur von 1313 wurde auf 1257°C herabgesetzt, wobei die Konzentration von  $\text{AlF}_3$  in der Gasphase steigt. Zu den DTA-Peaks gehören kleine Sprünge in den TG-Kurven, die durch Mitwirkung von Fluorid entstehen.

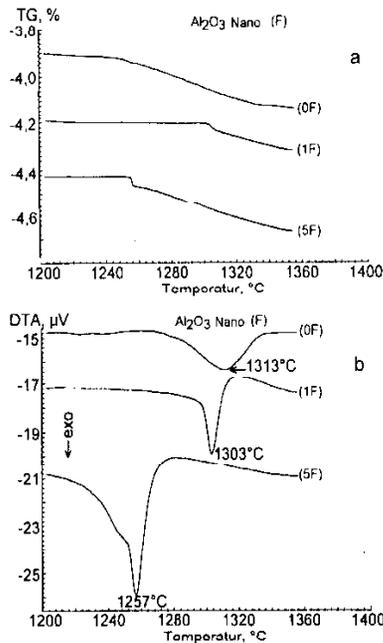


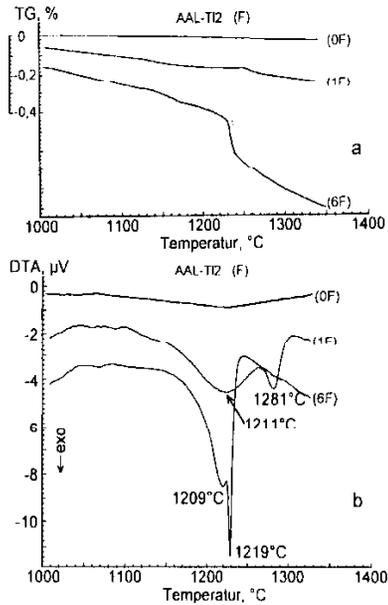
Abb. 4 TG (a) und DTA (b) Kurven für die Korund-Kristallisation bei unterschiedlichen Fluorkonzentration in der Gasphase für  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Nanopulver

### 4. Untersuchungsreihe

Wie weit dieses Effekt im Grobpulver (AAL-112) vorliegt, zeigt Abb. 5. Die sehr starken exothermen Peaks sind bei der Kristallisation von  $\alpha$ -Phase vorhanden und ihre Größe steigt mit der wachsenden Fluorkonzentration (mit den Ziffern willkürlich gekennzeichnet), verschmiert.

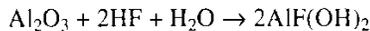
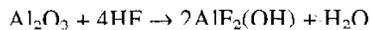
## Diskussion

Obwohl im Mittelpunkt der Untersuchungen das Verhalten von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  im Bereich der Korund-Kristallisation steht, sind noch andere Phänomene deutlich erkennbar.



**Abb. 5** TG (a) und DTA (b) Kurven der Kristallisation von Korund bei unterschiedlichen Fluorkonzentration in der Gasphase (von 0F bis 6F) für das technische Aluminiumoxid (Aughinish).

Bei Temperaturen oberhalb von 400°C kommt es zur Wechselwirkung zwischen dem gasartigen HF und dem festen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , welche zum Aufbau von Aluminiumhydroxyfluoriden  $\text{AlF}_k(\text{OH})_{3-k}$  führen. Diese Verbindungen (mit  $k=1$  und 2) können nach den folgenden Reaktionsgleichungen entstehen:

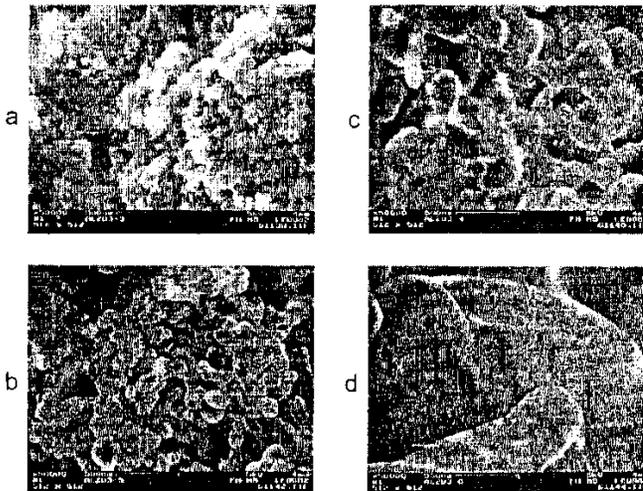


Beide Reaktionen sind exotherm und können den DTA-Peaks mit den Temperaturen 450 und 546°C entsprechen (Abb. 1b). Oberhalb von ca. 600°C zersetzen sich die Aluminiumhydroxyfluoride. Die Stabilität von Aluminiumhydroxyfluoriden ist bis ca. 600°C begrenzt [7–9]. Nach Moskvitin *et al.* [7] bilden sich dabei als feste Endprodukte  $\text{AlF}_3$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Menz *et al.* [8] haben festgestellt, daß der thermische Abbau von Aluminiumfluoridhydroxiden ein komplexer Vorgang ist. Er wird durch gasförmige Produkte bzw. durch das Wasserpartialdruck stark beeinflusst. Zuerst bilden sich die metastabilen Phasen:  $\beta\text{-AlF}_3$  und röntgenamorphe  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Danach folgen stabiles  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  und  $\alpha\text{-AlF}_3$ . Das feste  $\text{AlF}_3$  liegt als fremde Phase vor und sublimiert in trockener Luft oberhalb von 930°C. Bei den Einfluß von  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$  ändert sich die Lage und das durch die Hydrolyse von  $\text{AlF}_3$  entstehende HF kann teilweise Aluminiumhydroxyfluoride bilden (exothermer Peak bei 545°C); der Hauptteil ver-

flüchtig sich (endothermer Effekt bei 696°C). Es ist möglich, daß einige Gas-molekühlen von HF auf der  $Al_2O_3$ -Oberfläche adsorbiert bleiben. Über diese HF-Adsorption auf der  $Al_2O_3$ -Oberfläche wurde in den mehreren Arbeiten berichtet [10, 11]. Die genannten Prozesse treten mit Aluminiumübergangsoxiden auf und haben eine Wirkung auf den Übergang Aluminiumoxide–Korund. Diese exotherme Reaktion mit dem DTA-Peak findet bei 1313°C für reines  $Al_2O_3$ -Nanopulver (Abb. 1) und wird durch Fluorverbindungen zu den tieferen Temperaturen verschoben. Es ist zu bemerken, daß dieser exothermen Effekt nur bei Aluminiumoxid mit den zugemischtem  $AlF_3$  und der Anwesenheit von  $H_2O_{(g)}$  zu finden ist. In den anderen Fällen, bei denen das feste  $AlF_3$  (in wesentlichen Mengen; Abb.1) bei den hohen Temperaturen vorliegt, zeigt die DTA-Kurve kaum exotherme Effekte bei den Kristallisationstemperaturen von Korund. Zivkovic *et al.* [12] haben gezeigt, daß die Größe der exothermen Peaks mit den großen Zugaben von  $AlF_3$  sinkt.

Der Aufbau von  $AlF_3$  bei den konstanten Temperaturen, wenn das HF (als den Zersetzungsprodukt von  $NH_4F$ ) mit  $Al_2O_3$  durchreagiert, wurde in der zweiten Untersuchungsreihe festgestellt. Bei Aufheizen in der trockenen Gasatmosphäre wird  $AlF_3$  oberhalb 930°C sublimiert (Abb. 2) oder mit der Wirkung von  $H_2O_{(g)}$  hydrolysiert und oberhalb 600°C wird HF entfernt (Abb. 3). Obwohl einige Autoren [12] diese Reaktion thermodynamisch als unwahrscheinlich halten, läuft sie sicher ab.

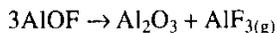
Der Einfluß der Fluormengen in der Gasphase auf die Korundkristallisation wurde deutlich in Abb. 4 und 5 gezeigt. Für alle Proben, mit den steigender  $AlF_3$ -Konzentration in der Gasphase, tritt die Umwandlung Aluminiumübergangsoxide - Korund bei den niedrigen Temperaturen und sind die begleitenden exothermen DTA-Peaks sowie die sprunghaftigen Massenverluste größer. Die beobachtete Ver-



**Abb. 6** REM-Aufnahmen von  $Al_2O_3$  Nanopulver (a) und von bis 1350°C geheizten Proben; an Luft (b), bei Mitwirkung von  $AlF_3$  und  $H_2O$  (c), bei Mitwirkung von trockenen  $AlF_3$  (d)

stärkung oder auch Verzweigung des exothermen DTA-Effektes hängt wahrscheinlich mit dem Wachstum von Korund-Kristallen zusammen. Abbildung 6 zeigt die Morphologie des Nanopulvers. Nach dem Aufheizen bis ca. 1350°C werden die Körner etwa 10 mal größer. Noch größere Teilchen mit der ähnlichen Form entstehen dann, wenn im System die gasartige  $\text{AlF}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}$  vorkommen. Bei dem Einfluß des trockenen  $\text{AlF}_3$  kommt es zu riesigen Kornwachstum.

Der starke exotherme Effekt mit begleitendem Massenverlust kann auch der Reaktion entsprechen



Der registrierte Massenverlust von ca. 0.1-0.3 % kann der Freisetzung der gebundenen Gasteilchen von AlOF in den Mengen von 0.2-0.6 % entsprechen.

Die Verbindung AlOF tritt in der Gasphase bei sehr hohen Temperaturen [13] auf und ist als adsorbierte  $\text{AlF}_3$  auf der Oberfläche von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zu vermuten. Auch das auf der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Oberfläche adsorbierte HF kann zu solchen Atomkonfiguration führen.

\* \* \*

Wir danken Dr. Böhme von KFZ Karlsruhe für die Zusendung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Nanopulvern und der Europäische Kommission in Brüssel für die Unterstützung.

## Literatur

- 1 K. Wefers and C. Misra, Oxides and Hydroxides of Aluminum, Alcoa Technical Paper No. 19, Alcoa Laboratories 1987.
- 2 K. Wefers, *Erzmetall*, 17 (1964) 583.
- 3 A. Shaklee and G. J. Messing, *J. Am. Ceramic. Soc.*, 77 (1994) 2977.
- 4 R. S. Misra, C. E. Lesker and A. K. Mukherjee, *J. Am. Ceramic. Soc.*, 79 (1996) 2899.
- 5 J. Plewa, C. Magerkurth, M. Wojcik, V. Figusch and H. Altenburg, XXII Jahrestagung der GEFTA, 24-26. Sept., Freiburg 1994.
- 6 G. Link, A. Weisenberger, R. Böhme and M. Thumm, CIMTEC 98, 14-19 June, Florence 1998.
- 7 V. J. Moskvitin and D. J. Ushakov, *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Tsetn. Metall.*, 5 (1977) 87.
- 8 D.-H. Menz, Ch. Mensing, W. Hönle and H.G. von Schnering, *Z. anorg. allg. Chem.*, 611 (1992) 107.
- 9 T. V. Antipina, O. V. Bulgakov and A. V. Uvarov, *Proc. Int. Congr. Catal.*, 4th, Vol. 2 (1971) 376.
- 10 R. G. Haverkamp, J. B. Metson, M. M. Hyland and B. J. Welch, *Surf. Interface Anal.*, 19 (1992) 139.
- 11 S. Hamano, T. Furubayashi, O. Yamanishi and K. Yamada, *Light Metals*, 1991, p. 125.
- 12 Z. Zivkovic, N. Strbac and J. Šesták, *Thermochim. Acta*, 266 (1995) 293.
- 13 M. Faber and R. D. Srivastava, *Combust. Flame*, 27 (1976) 99.