

УДК 548.54

Получение порошков мелкокристаллического корунда с заданными свойствами. Управление размером и формой кристаллов

Д-р хим. наук Г.П. Панасюк*, канд. хим. наук Л.А. Азарова, канд. хим. наук В.Н. Белан, Е.А. Семенов, канд. хим. наук М.Н. Данчевская, канд. хим. наук И.Л. Ворошилов, канд. хим. наук И.В. Козерожец, канд. техн. наук С.А. Першиков

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва

**E-mail: panasyuk@igic.ras.ru*

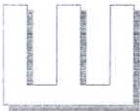
Поступила в редакцию 16.05.2017.

Рассмотрены процессы получения мелкокристаллического корунда с заданными размером и формой кристаллов. Показано, что термopаровая обработка в водном сверхкритическом флюиде позволяет получать из различных прекурсоров корунд в широком диапазоне размеров кристаллов (0,01—500 мк). Порошки с размером кристаллов в диапазоне 20—500 мк могут быть получены непосредственно из гидрагиллита Байеровского процесса. Размер и форма кристаллов определяются параметрами термopаровой обработки и свойствами используемых активаторов процесса. Порошки с размером кристаллов 30—1000 нм могут быть получены при использовании в качестве прекурсора термopаровой обработки синтезированного или продажного бемита. Форма кристаллов определяется габитусом используемых кристаллов бемита.

Разработаны новые методы синтеза бемита, позволяющие получать неагрегированные кристаллы с размером от 10 нм с узкой кривой распределения.

Ключевые слова: автоклавная обработка, корунд, оксид алюминия, лейкосапфир.

Введение

 широкое техническое применение мелкокристаллического корунда определяет необходимость его получения в виде неагрегированных кристаллов различной формы в широком диапазоне размеров (0,01—300 мк) [1—3]. Корунд с размером кристаллов в диапазоне 100—300 мк является универсальным абразивом, а после глубокой очистки и компактирования может быть использован

для получения лейкосапфира тигельными методами. Корунд с размером кристаллов менее одного микрона является абразивом для прецизионной полировки металлов, стекла и керамики, а после глубокой очистки может быть непосредственно использован для получения лейкосапфира методом Вернейля. Такой корунд может служить также для создания керамических заготовок из высокоплотной особо чистой керамики, используемой как для специальных целей, так и для получения сапфира методом Киропулоса без применения метода холодного тигля.

Мировое производство высоко чистых монокристаллов корунда достигает 10 тыс. т в год. Плавеный электрокорунд, получаемый методом дуговой плавки с последующим дроблением, производится сотнями тысяч тонн в год, содержит большое количество примесей и используется только как дешевый абразивный материал. Метод получения корунда из раствора в расплаве [4—6] дает возможность получать крупные кристаллы, но не позволяет получать порошки в широком диапазоне размеров и форм кристаллов. Для получения достаточно чистого корундового порошка сейчас существует два метода: метод высокотемпературной обработки гидроксидов или

оксидов в атмосфере, содержащей галогенид (хлор, бром или иод) или соответствующий галогеноводород [7, 8], патентуемый компанией *Sumitomo*, и термопаровой метод, заключающийся в обработке гидроксидов или оксидов алюминия в водном суперкритическом флюиде при температуре 390—410 °С [9—12]. Научные основы технологии термопаровой обработки созданы в ИОНХ РАН и МГУ. Пилотные опыты проведены в Германии в г. Хемниц в компании «Микрокристалл» и на заводе технического стекла в г. Гусь-Хрустальный. На основе полученных результатов технология реализована в США в компании *Sawyer Technical Materials*, которая сейчас выпускает абразивные порошки с размером кристаллов до 40 мк [13, 15].

Однако к настоящему времени задача получения мелкокристаллического корунда с заранее заданными свойствами (размером и габитусом кристаллов) не решена и исследование этого процесса является актуальным.

Настоящая работа посвящена исследованию изменения размеров и габитуса кристаллов гидроксида и оксида алюминия, полученных при гидротермальной автоклавной обработке гидраргиллита (150—200 °С) с последующей термопаровой обработкой в водном флюиде (380—410 °С) с целью получения порошков корунда с заданными свойствами.

Экспериментальная часть

В работе использовали: коммерческий гидраргиллит марки МДГА производства Пикалевского объединения «Глинозем», полученный струйным помолотом гидраргиллита Байеровского процесса; бемит, полученный при автоклавной обработке гидраргиллита МДГА; бемит, синтезированный в лаборатории на основе гидроксиацетата алюминия; а также бемит, полученный при автоклавной обработке золя гидроксида

алюминия, производства «НТЦ Комп Гидротермальную обработку проводили в лабораторных автоклавах объемом 15, 1 и 5 л. На пилотной установке проводили опыты в автоклаве объемом 125 л. Опытный цикл был проведен с использованием автоклава объемом 4 м³. Термическую обработку проводили на воздухе при температуре до 1200 °С и в вакууме при температуре до 1500 °С.

Полученные образцы исследовали различными методами: оптической микроскопии с использованием МИ-1000, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе *SCAN-S2*, свечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на приборе *Jem-1001*, рентгеновского анализа на дифрактометре ДФ-3, на CuK_α -излучении. Удельную поверхность определяли методом тепловой сорбции азота на приборе ГХ-1 (погрешность измерений прибора составляет 10%). Дисперсионный состав синтезированных порошков определяли по электронно-микроскопическим снимкам, полученным с помощью сканирующего электронного микроскопа.

Для проведения гидротермальной обработки исходный гидраргиллит помещали в тефлоновый вкладыш автоклава, в который заливали воду или соответствующий раствор. Вкладыш закрывали крышкой и помещали в автоклав, в который для создания противодавления заливали определенное количество воды. Автоклав с вкладышем помещали в печь и выдерживали при постоянной температуре. Для проведения термопаровой обработки исследуемый материал помещали во вкладыш из нержавеющей стали. Необходимое количество воды размещали в автоклаве без контакта с исследуемым образцом. После проведения опыта образец промывали, сушили при 100 °С и исследовали физико-химическими методами.

Результаты и их обсуждение

1. Получение корунда в диапазоне размеров кристаллов 20—300 мкм, совершенной структуры, классификация которого может быть осуществлена методами ситового отсева

Такой материал является перспективным в качестве свободного абразива, для создания абразивного инструмента, для стоматологии и в других областях техники. В этом случае большую роль играет стоимость материала. Оптимальным прекурсором для синтеза такого материала является гидраргиллит Байеровского процесса, в частности гидраргиллит марки МДГА.

В соответствии с результатами работы [11] было показано, что при обработке гидраргиллита в автоклаве в водном сверхкритическом флюиде при постоянной температуре в диапазоне 390—450 °С происходит изменение его структуры: тригидроксид алюминия первоначально переходит в мелкокристаллический бемит, кристаллы которого объединяются в сферические частицы (флоккулы). При дальнейшей изотермической выдержке влияние сверхкритического флюида приводит к повышенной подвижности находящихся внутри флоккул кристаллов бемита, что облегчает их взаимную ориентацию. Одинаково ориентированные кристаллы бемита в дальнейшем срачиваются с образованием наиболее устойчивой фазы — корунда. Образование корунда происходит в процессе дегидратации бемита, кинетика процесса лимитируется скоростью дегидратации. Размер получаемых кристаллов корунда определяется размером флоккул

и размером блоков одинаково ориентированных кристаллов бемита внутри каждой флоккулы. Вариация параметров процесса и предварительная химическая активация прекурсора позволяют получать порошки корунда в диапазоне размеров кристаллов от 20 до 500 мкм (рис. 1—3).

На рис. 1 представлены электронные микрофотографии и распределение по размерам частиц исходного гидраргиллита марки МДГА. На рис. 2 показаны электрон-

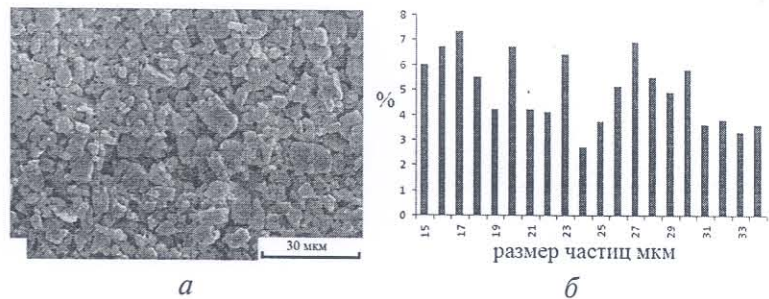


Рис. 1. СЭМ-изображение (а) и распределение по размерам (б) частиц исходного гидраргиллита марки МДГА

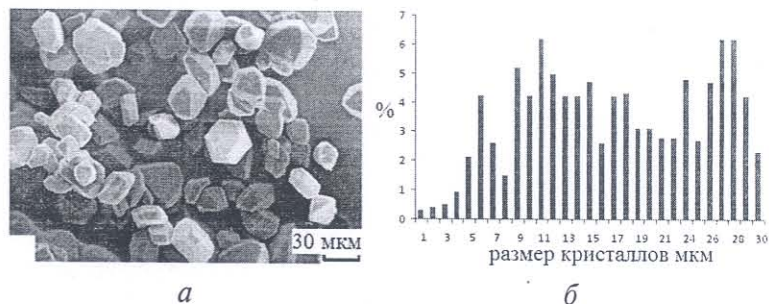


Рис. 2. СЭМ-изображение (а) и распределение по размерам (б) частиц корунда, полученного при гидротермальной обработке гидраргиллита марки МДГА при 410 °С и $P = 27,5$ МПа в течение 24 ч. Средний размер кристаллов 24 мкм

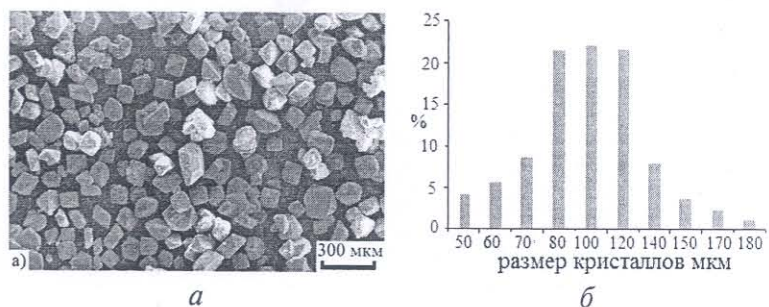


Рис. 3. СЭМ-изображение (а) и распределение по размерам (б) кристаллов корунда, полученного при гидротермальной обработке гидраргиллита марки МДГА с активатором — аммиачной солью карбоновой кислоты — при 410 °С и $P = 27,5$ МПа в течение 24 ч. Средний размер кристаллов 100 мкм

ные микрофотографии и распределение по размерам кристаллов корунда, полученных из этого гидраргиллита при термопаровой обработке в водном флюиде при 410 °С в течение 24 ч. Значение удельной поверхности гидраргиллита составляет 5 м²/г, для полученного из него корунда значение удельной поверхности составляет 1,5 м²/г. Термопаровая обработка неактивированного гидраргиллита позволила получить

кристаллы корунда с хорошо выраженным габитусом. Средний размер кристаллов составлял 24 мк.

Предварительная активация гидраргиллита путем вымачивания в различных растворах активаторов с последующей сушкой при 100 °С позволила при его термопаровой обработке существенно увеличить размер кристаллов корунда при сохранении габитуса. На рис. 3 представлены кристаллы корунда, полученные при активации гидраргиллита раствором аммиачной соли карбоновой кислоты. Средний размер кристаллов составлял 100 мк. Были подобраны активаторы, использование которых позволило получить порошок корунда со средним размером кристаллов до 300 мк (рис. 4, 5).

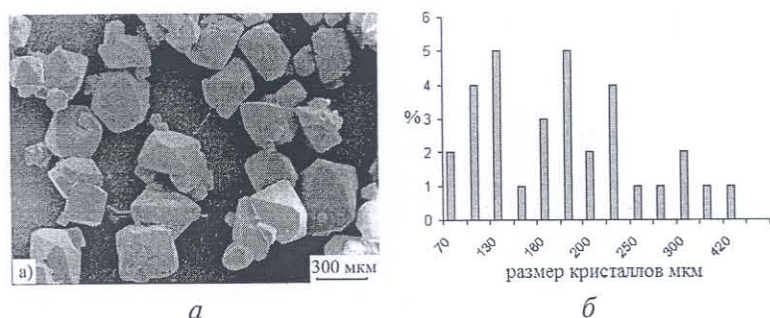


Рис. 4. СЭМ-изображение (а) и распределение по размерам (б) кристаллов корунда, полученного при гидротермальной обработке гидраргиллита марки МДГА с активатором — солью лантана — при 410 °С и $P = 27,5$ МПа в течение 24 ч. Средний размер кристаллов 100 мкм

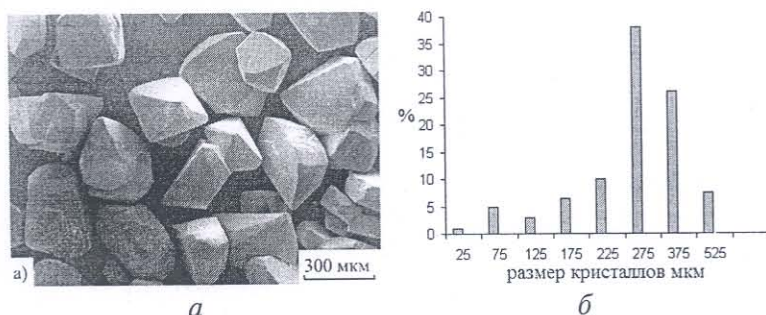


Рис. 5. СЭМ-изображение (а) и распределение по размерам (б) кристаллов корунда, полученного при гидротермальной обработке гидраргиллита марки МДГА с активатором — солью хрома — при 410 °С и $P = 27,5$ МПа в течение 24 ч. Средний размер кристаллов 300 мкм

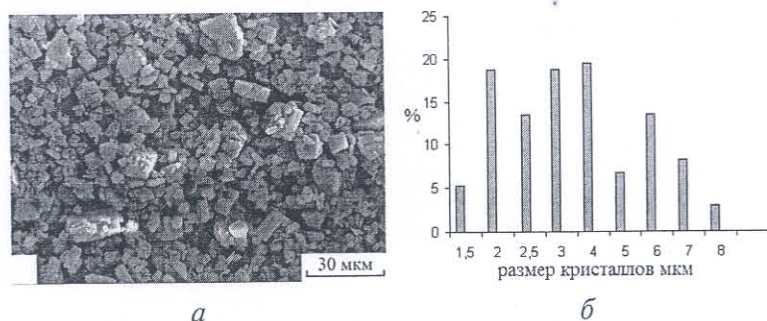


Рис. 6. СЭМ-изображение (а) и распределение по размерам (б) кристаллов гидраргиллита марки МДГА, пропеченного при 1200 °С в течение 30 ч

При термической обработке на воздухе или в вакууме процесс дегидратации гидраргиллита заканчивается при температуре 500 °С, при увеличении температуры обработки происходит образование переходных кристаллических модификаций оксида алюминия. Формирование фазы альфа-глинозема заканчивается при 1200—1300 °С. При этом габитус образовавшегося при этой температуре кристаллов альфа-глинозема идентичен габитусу исходных частиц гидраргиллита или бемита (рис. 6).

Свойства мелкокристаллического корунда, получаемого при термопаровой обработке, определяются видом и свойствами прекурсора (бемит, гамма-оксид алюминия), составом реакционной среды (флюида), параметрами процесса (временем изотермической выдержки на различных этапах термопаровой обработки), характером предварительной химической активации.

Использование комплекса оптимальных условий позволяет получать материал с требуемыми свойствами.

2. Получение мелкокристаллического корунда в диапазоне размеров 0,03—2 мк

Получение такого материала из гидраргиллита не может быть осуществлено путем изменения параметров термопаровой обработки или предварительной активации прекурсора. Данная цель может быть достигнута только при использовании другого прекурсора, в частности продажного или синтетического бемита. Получение бемита и корунда проводили в автоклавах объемом 15 см³, 1, 2 и 5 л. Были получены опытные партии бемита, из которого затем синтезировали микронный и субмикронный корунд. Бемит получали в гидротермальных условиях при температуре 150—200 °С. Из этого бемита синтезировали корунд в атмосфере водного флюида при температуре 380—450 °С. В качестве гидротермальных растворов использовали: воду, 1—3% (мас.) растворы гидроокиси аммония и гидроокиси натрия, 1—2% (мас.) растворы соляной, муравьиной и щавелевой кислот, а также мочевины и формиата аммония с различным значением рН. Во всех случаях при гидротермальной обработке получали хорошо сформированные кристаллы бемита. Кристаллы бемита, полученные в воде и растворах мочевины, гидроокиси аммония и формиата аммония имели размер 0,8—1,5 мк, с насыпным весом 0,65—0,75 г/см³ и удельной поверхностью 2,5—3,5 м²/г. Эти кристаллы имели форму ромбоэдров и прямоугольных параллелепипедов. При получении бемита в растворах перманганата калия (0,005—1% (мас.)), хромата

калия (0,05—1% (мас.)) и ацетата магния (0,25% (мас.)) размер кристаллов не превышал 2,5 мк.

На рис. 7—10 представлены электронные микрофотографии и распределения по размерам кристаллов бемита, полученных при обработке гидраргиллита в воде при 200 °С в течение 72 ч, и корунда, полученного при обработке этого бемита в автоклаве при 410 °С и 27,5 МПа в течение 24 ч. Удельная поверхность бемита — 150 м²/г. Объем пор — 0,350 см³/г. Кристаллы сильно агрегированы. Средний размер кристаллов равен 1,8 мк.

Свойства получаемых кристаллов бемита определяются параметрами процесса бемитизации — давлением, температурой и свойствами гидротермального раствора.

При прогреве полученного бемита на воздухе при температуре 1200—1300 °С происходит практически 100%-ный переход бемита в альфа-оксид алюминия, при этом форма кристаллов сохраняется.

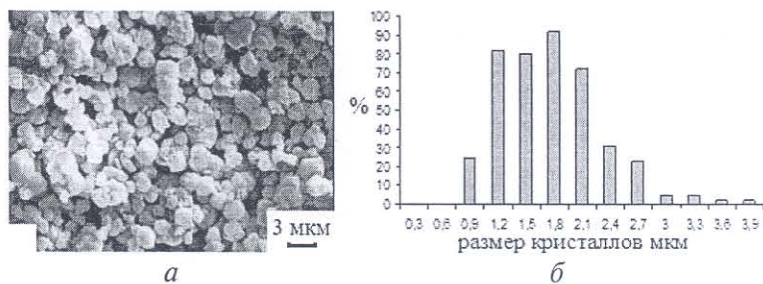


Рис. 7. СЭМ-изображение (а) и распределение по размерам (б) кристаллов бемита, полученного при гидротермальной обработке гидраргиллита марки МДГА в воде при 200 °С и $P = 1,6$ МПа в течение 72 ч

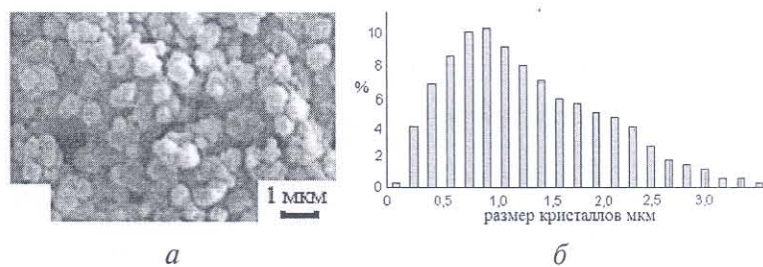


Рис. 8. СЭМ-изображение (а) и распределение по размерам (б) кристаллов корунда, полученного при гидротермальной обработке при 410 °С и $P = 27,5$ МПа в течение 24 ч бемита, синтезированного при гидротермальной обработке гидраргиллита марки МДГА в воде при 200 °С и $P = 1,6$ МПа в течение 72 ч

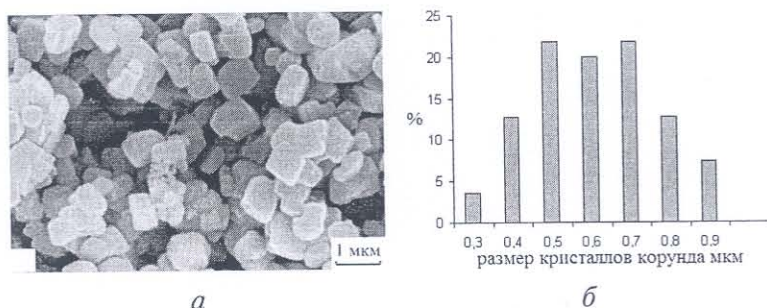


Рис. 9. СЭМ-изображение (а) и распределение по размерам (б) кристаллов корунда, полученного при гидротермальной обработке при 410 °С и $P = 27,5$ МПа в течение 24 ч бемита, синтезированного при гидротермальной обработке гидраргиллита марки МДГА в воде при 200 °С и $P = 1,6$ МПа в течение 72 ч и затем обработанного 1% (мас.) раствором HNO_3 в течение 10 мин

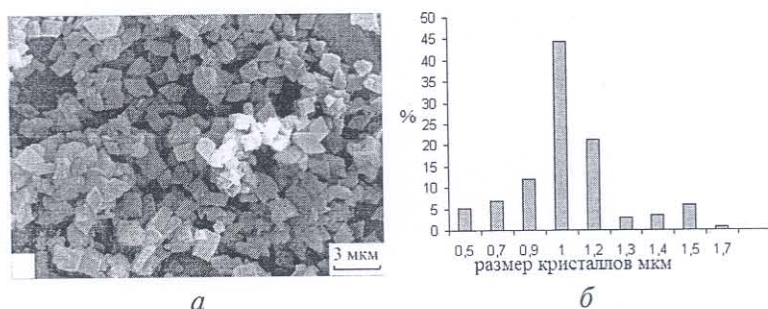


Рис. 10. СЭМ-изображение (а) и распределение по размерам (б) кристаллов бемита, синтезированного при гидротермальной обработке гидраргиллита марки МДГА в воде при 200 °С и $P = 1,6$ МПа в течение 72 ч и пропеготого при 1300 °С в течение 30 ч

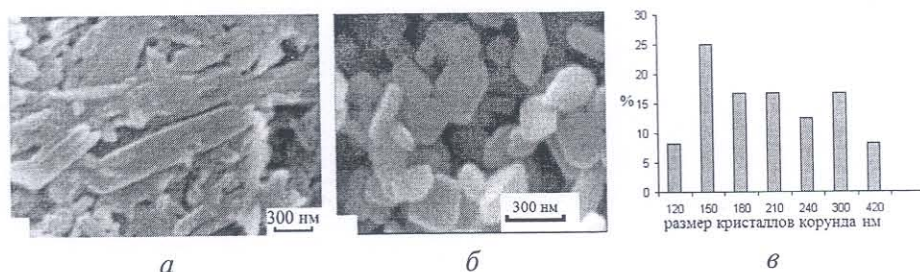


Рис. 11. СЭМ-изображения: бемита, полученного при гидротермальной обработке гидраргиллита марки МДГА в растворе 1,5% (мас.) HCl при 200 °С и $P = 1,6$ МПа в течение трех суток (а); корунда, полученного при термopаровой обработке этого бемита (б); кривая распределения размеров кристаллов этого корунда (в)

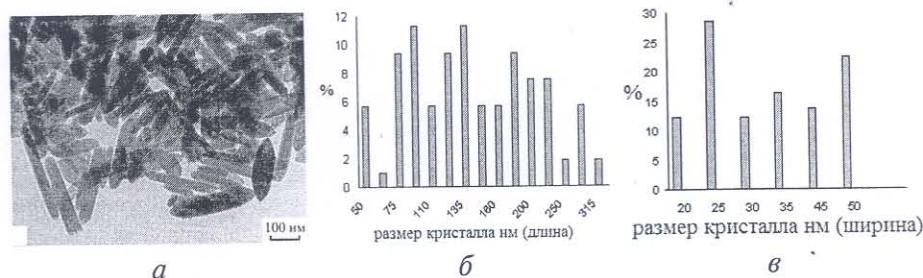


Рис. 12. ПЭМ-изображение бемита, полученного при гидротермальной обработке гидраргиллита марки МДГА в растворе 1,5% (мас.) HCl при 200 °С и $P = 1,6$ МПа в течение трех суток, который затем обработан в 10% (мас.) растворе цитрата аммония при комнатной температуре

При гидротермальной обработке гидраргиллита в 1,5% (мас.) растворе HCl при 200 °С в течение 72 ч формируются сильно агрегированные кристаллы бемита игольчатого габитуса, которые после промывки и сушки при 100 °С в результате термopаровой обработки образуют корунд со средним размером кристаллов 250 нм (рис. 11).

Для снижения агрегации кристаллов бемита их обрабатывали в 10% (мас.) растворе цитрата аммония при комнатной температуре, что позволило получить слабо агрегированные кристаллы (рис. 12), удельная поверхность которых равна $9 \text{ м}^2/\text{г}$, объем пор — $0,05 \text{ см}^3/\text{г}$, средний размер кристаллов — 0,3 мкм. Максимальный размер кристаллов — 1 мкм.

Для получения бемита с минимальной агрегацией и меньшим размером кристаллов был разработан метод с использованием ацетата алюминия, а также метод автоклавной коагуляции золя гидроокиси алюминия (рис. 13, 14).

В первом случае смешивали растворы ацетата алюминия и гидроксида аммония. После осаждения осадок промывали до нейтральной реакции. Отфильтрованный осадок в виде пасты помещали в автоклав. Обработку проводили при 200 °С в течение двух суток (рис. 13). Во втором случае алумозоль производства «НТЦ Компас» обрабатывали в автоклаве при

300 °С в течение 3 ч. Полученный осадок промывали, сушили при 100 °С (см. рис. 14). Размер кристаллов полученного бемита в пределах 80—240 нм. Удельный вес — 1,18 г/см³.

Заключение

Рассмотрены процессы получения корунда из гидраргиллита марки МДГА производства ООО «Глинозем». Показано, что из данного материала при автоклавной обработке в водном сверхкритическом флюиде образуется корунд изометрического габитуса с размером кристаллов в диапазоне 20—500 мк. Размер кристаллов определяется параметрами процесса и использованием активаторов, вводимых в структуру гидраргиллита перед автоклавной обработкой. В качестве активаторов могут использоваться растворы солей как неорганических, так и карбоновых кислот.

Показано, что из продажного гидроксида алюминия при гидротермальной обработке в водной среде при температуре 150—220 °С в зависимости от параметров процесса (состава гидротермальной среды, температуры и давления в автоклаве) может быть получен бемит с различным размером кристаллов (от 300 нм до нескольких микрон). Для различного состава реакционной среды температура обработки не превышает 200 °С. Время гидротермальной обработки, как правило, не превышает суток. При обработке в кислой среде образуется бемит игольчатого габитуса с размером частиц 400—600 нм, в нейтральной среде образуется бемит изометрического габитуса с размером кристаллов 1—3 мк, в щелочной среде образуется бемит пластинчатого габитуса с размером частиц в несколько микрон.

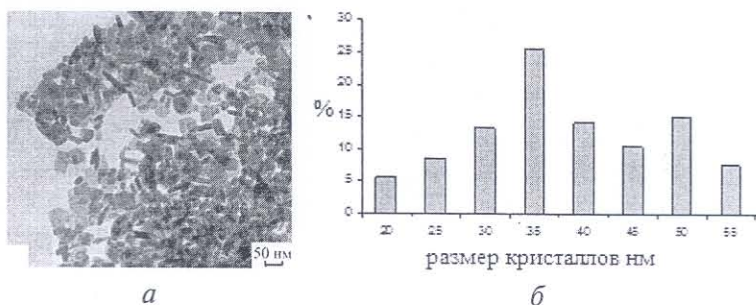


Рис. 13. Электронные микрофотографии и распределение по размерам кристаллов, полученных при автоклавной обработке пасты на основе ацетата алюминия

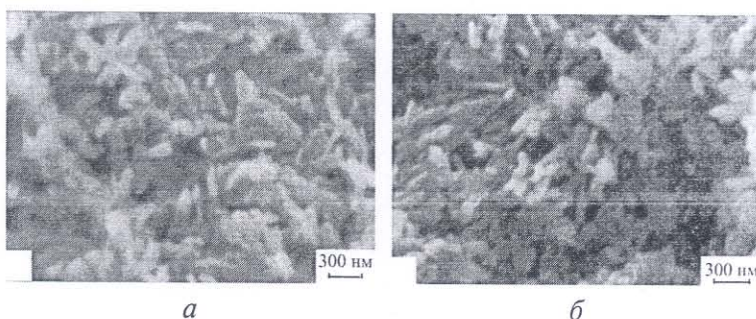


Рис. 14. Электронные микрофотографии бемита, полученного при автоклавной коагуляции золя гидроксида алюминия

При термодаровой обработке бемита в автоклаве в водном флюиде при температуре 400—420 °С образуется корунд с четко выраженными гранями. В зависимости от исходного материала (бемит, полученный в нейтральной, кислой или щелочной среде) образуется корунд с различным размером и габитусом кристаллов. Для бемита, полученного в кислой среде, размер кристаллов составляет менее одного микрона, в нейтральной среде 1—2 мк, в щелочной среде 2—10 мк.

Разработан новый метод быстрого получения наноразмерного бемита. При использовании коммерческого золя получали бемит с размером кристаллов 140—320 нм.

Разработан метод получения бемита с использованием в качестве прекурсора пасты на основе ацетата алюминия. Способ позволяет получать порошки из неагрегированных кристаллов бемита со средним размером 25 нм.



СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Молчанова Н.И., Мешкова О.П., Григорян Г.А., Яхнин С.Е. Зависимость качества корунда от свойств исходного сырья. Сб. Монокристаллы, их получение и свойства. Сб. научных трудов. Всес. НИИ монокристаллов, сцинтилляционных материалов и особо чистых хим. веществ. Харьков. 1982. № 8. С. 116—119.
2. Dobrovinskaya E.R., Lytvynov L.A., Pishchik V. Sapphire: Material, Manufacturing, Applications. Springer Science+Buisness Media, LLC N. Y. 2009. 492 p.
3. Sapphire: Materials, Manufacturing, Applications. Springer, 2009. P. 3. ISBN 0-387-85694-3.
4. Иванова Г.Н. Синтетические аналоги ювелирных камней: Учеб. пособие. Иркутск: Изд-во ИрГТУ, 2006. 115 с.
5. Воронкова В.И. Рост кристаллов корунда из раствора в расплаве вольфрамов. Дисс. ... канд. ф.-м. наук МГУ им. М.В. Ломоносова, Изд-во Моск. ун-та, Москва. 1969 г.
6. Балицкий В.С., Лисицина Е.С. Синтетические аналоги и имитация природных драгоценных камней. М.: Недра, 1981. 158 с.
7. US Patent № 5,538,709. Process for producing alpha- alumina powder Masahide Mohri; Yoshio Uchida; Yoshinari Sawabe, all of Ibaraki, Japan. Jul. 23, 1996.
8. US Patent № 5,935,550. α -alumina powder and process for producing the same. Masahide Mohri; Yoshio Uchida; Yoshinari SaWabe; Hisashi Watanabe, all of Ibaraki, Japan. Aug. 10, 1999.
9. Патент РФ № 2340557. Способ получения мелкокристаллического корунда. Данчевская М.Н., Ивакин Ю. Торбин С.Н., Панасюк Г.П. Приоритет изобретения 10 декабря 2008 г.
10. Патент РФ 2424189. Способ получения нанокристаллов оксида алюминия. Панасюк Г.П., Козерожец И. Ворошилов И.Л., Белан В.Н. Приоритет изобретения 26 января 2010 г.
11. Панасюк Г.П., Белан В.Н., Ворошилов И.Л., Шабалин Д. Превращение гидроксида алюминия при термической и т.м. паровой обработках // Неорганический материалы. 2010. Т. 44. № 1. С. 50—56.
12. Panasyuk G.P., Danchevskaya M.N., Belan V.N., Voroshilov I. Ivakin Yu.D. Phenomenology of corundum crystal formation in supercritical water fluid // Journal of Physics Condensed Matter Institute of Physics Publishing (United Kingdom). 2004. V. N 14. P. 1215—1221.
13. Suchanek W.L., Riman R.E. Hydrothermal Synthesis of Advanced Ceramic Powders // Advances in Science and Technology. 2004. V. 45. P. 184—193.
14. US Patent № 0280877. Alpha alumina supports for ethylene oxide catalysts and method of preparation thereof. Wojciech Suchanec S., Juan M., Gares M. Dec. 2007.
15. Powders for abrasive application. <http://www.SawyerLLC.com>.

РУКОВОДСТВО АВТОРУ НАУЧНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ*

Автор (или коллектив авторов) осознает, что несет первоначальную ответственность за новизну и достоверность результатов научного исследования, что предполагает соблюдение следующих принципов:

- Авторы статьи должны предоставлять достоверные результаты проведенных исследований. Заведомо ошибочные или сфальсифицированные утверждения неприемлемы.
- Авторы должны гарантировать, что результаты исследования, изложенные в предоставленной рукописи, полностью оригинальны. Заимствованные фрагменты или утверждения должны быть оформлены с обязательным указанием автора и первоисточника. Чрезмерные заимствования, а также плагиат в любых формах, включая неоформленные цитаты, перефразирование или присвоение прав на результаты чужих исследований, неэтичны и неприемлемы.
- Необходимо признавать вклад всех лиц, так или иначе повлиявших на ход исследования, в частности, в статье должны быть представлены ссылки на работы, которые имели значение при проведении исследования.
- Авторы не должны предоставлять в журнал рукопись, которая была отправлена в другой журнал и находится на рассмотрении, а также статью, уже опубликованную в другом журнале.
- Соавторами статьи должны быть указаны все лица, внесшие существенный вклад в проведение исследования. Среди соавторов недопустимо указывать лиц, не участвовавших в исследовании.
- Если автор обнаружит существенные ошибки или неточности в статье на этапе ее рассмотрения или после ее опубликования, он должен как можно скорее уведомить об этом редакцию журнала.

* Из Кодекса этики научных публикаций