УДК 669.712

В.М. Очинський, ст. викладач
Р.М. Воляр, доцент, канд. техн. наук
В.М. Косенко, доцент, канд. техн. наук
Г.В. Карпенко, асистент
М.С. Пилипко, магістрант

ПРО ОДЕРЖАННЯ МІКРОПОРОШКІВ КОРУНДУ, ЩО ЛЕГОВАНІ ХРОМОМ, ЗА УМОВ ГІДРОТЕРМАЛЬНОГО СИНТЕЗУ

Запорізька державна інженерна академія

Исследовано влияние повышенного давления паров воды на процесс дегидратации гидрата оксида алюминия в условиях неизотермической обработки. Определены граничные условия, обеспечивающие структурную перекристаллизацию гидроксида алюминия и внедрение ионов хрома в кристаллическую решетку кристаллов корунда.
Ключевые слова: корунд, микропорошок, повышенное давление, гидротермальный синтез, легирование хромом.

Досліджено вплив підвищеного тиску пари води на процеси дегідратації гідрату оксиду алюмінію за умов неізотермічної обробки. Визначено межові умови, які забезпечують структурну перекристалізацію гідроксиду алюмінію та проникання йонів хрому до кристалічної решітки кристалів корунду.
Ключові слова: корунд, мікропорошок, підвищений тиск, гідротермальний синтез, легування хромом

The influence of high pressure of water vapor on the processes of aluminum oxide hydrate dehydration for conditions of nonisothermal treatment is studied. The border conditions, which provided structural recrystallization for aluminium hydroxides and implantation of chrome ions in the crystalline grate of corundum crystals are defined.
Keywords: corundum, micropowder, high pressure, hydrothermal synthesis, alloying by chrome

Вступ. Створення прогресивних енергозбережних технологій і нових матеріалів є одним з найважливіших напрямів науково-технічного розвитку. До таких завдань слід віднести одержання металургійного глинозему із заданим фазовим складом, а також корунду (α-Al_2O_3), легованого хромом, які знаходять усе більш широке застосування у машинобудуванні, а також під час виготовлення спеціальної кераміки.

Головним чинником, який обмежує їх застосування, служить складність одержання легованих порошків монокорунду із розміром кристалів менше ніж $5 \cdot 10^{-6}$ м. Леговані порошки з близькими характеристиками одержують плавленням в електропечах, а також методом гідротермального синтезу [1,2]. Проте такі методи потребують виконання операції механічного подрібнення, яка негативно впливає на хімічну чистоту й абразивну спроможність одержаних продуктів.

У зв'язку з цим на особливу увагу заслуговує метод одержання різних модифікацій оксиду алюмінію шляхом термопарової та гідротермальної перекристалізації його гідроксидів. До термопарових методів відносять високотемпературну обробку матеріалів за невисокого тиску пари води, тобто за умов ненасиченої пари.ри.

Огляд експериментальних даних про поліморфні перетворення гідроксидів алюмінію під час їх термічної обробки свідчить про складний характер таких процесів [3,4]. Межі термічної стійкості гідроксидів та оксидів алюмінію значною мірою визначаються тиском пари води. Незважаючи на відмінність поглядів, встановлено, що до температури 130 °С в усьому діапазоні вивчення тиску пари води стабільною фазою є гібсит. Беміт утворюється в інтервалі температур 130...385 °С. Діаспор існує у вузькому інтервалі температур 275...415 °С і тиску пари води вище ніж 14,0 МПа. За вищої температури стабільною фазою сполук алюмінію є корунд.

Відомо, що перетворення γ-Al_2O_3 на α-Al_2O_3 також відбувається через проміжні метастабільні модифікації оксиду алюмінію, такі як χ-Al_2O_3, δ-Al_2O_3, θ-Al_2O_3 и γ-Al_2O_3, котрі характеризуються підвищеною каталітичною й адсорбційною активністю, що обумовлено їх структурою [5]. Окрім того, наявність пари води під час нагрівання шихти дозволяє регулювати фазовий склад оксиду алюмінію за температури нижче ніж 1000 °С [6].

Для одержання високодисперсних порошків монокорунду, легованого хромом, застосовано

© Очинський В.М., Воляр Р.М., Косенко В.М., Карпенко Г.В., Пилипко М.С., 2016

нову технологію одержання високодисперсного монокристалічного корунду [7,8] із зниженим тиском у реакційному автоклаві.

Постановка завдання. Метою дослідження є визначення фазового складу та межових умов, які забезпечують структурну перекристалізацію гідроксидів алюмінію та проникання йонів хрому до кристалічної решітки кристалів корунду, що утворюються, за тиском парогазової фази менше ніж 20,0 МПа та температури вище за 100 °С.

Головна частина досліджень. Для вирішення поставленого завдання було виконано комплекс експериментальних досліджень. Так, шихту, що складається з гідроксиду (чи оксиду) алюмінію та водних розчинів солей хрому, піддавали гідротермальній обробці. Зазначену шихту готували з гідроксиду алюмінію ВАТ «Запорізький алюмінієвий комбінат» і сполук $CrCl_3 \cdot 10H_2O$ або Na_2CrO_4 марки «ХЧ». Фракційний склад гідроксиду алюмінію наведено у табл. 1.

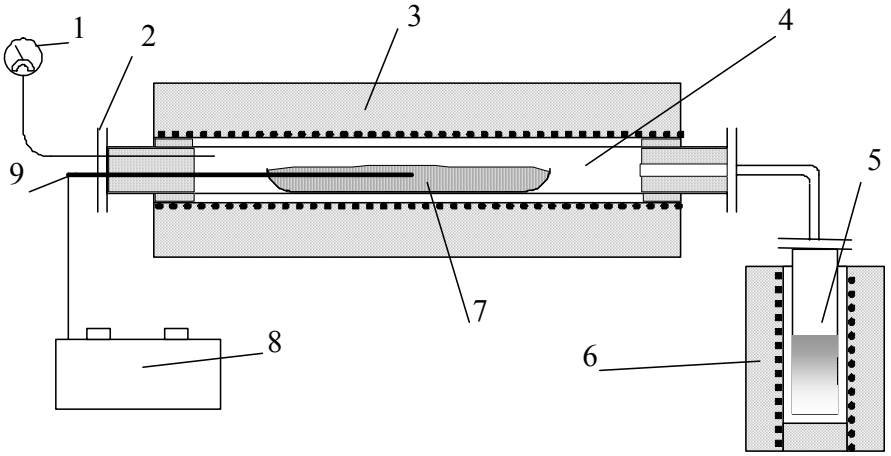
Для приготування шихти до гідроксиду (чи оксиду) алюмінію додавали водний розчин сполук хрому з концентрацією 100,0 г/дм^3. Таку суміш ретельно перемішували для рівномірного змочування поверхні оксиду алюмінію розчином сполук хрому.

Таблиця 1 – Фракційний склад гідроксиду алюмінію ВАТ «Запорізький алюмінієвий комбінат»

Фракція, 10^{-6} м	< 20·	20...30	20...30	20...30	> 80
Вміст, %	2,2	2,3	40,8	47,5	7,2

Дослідження виконували на лабораторній установці гідротермального синтезу (рис. 1) [9,10], що складається з гріючого автоклава, реакційного автоклава робочим обсягом 200 см^3 і шахтної електричної печі.

Зразки шихти піддавали термічній обробці на спеціальній установці з винесеним автоклавом, що дозволяло регулювати тиск парогазової суміші за заданим температурним режимом термічної обробки.



1 - манометр; 2 - фланець; 3 - електрична піч реакційного автоклава; 4 - реакційний автоклав; 5 - гріючий паровий автоклав; 6 - електрична піч гріючого автоклава; 7 - човник з шихтою; 8 - потенціометр ПП-63; 9 - контрольна ПП термопара

Рисунок 1 – Принципова схема експериментальної установки

Контроль температури у робочому об'ємі печей здійснювали за допомогою термоелектричних термометрів, закріплених на зовнішніх стінках гріючого 3 та реакційного 4 автоклавів. До робочого обсягу реакційного автоклава вводили контрольну ПП термопару 9 та за допомогою фланцевого затвора до нього приєднували показовий манометр 1 з діапазоном вимірювання 0…25,0 МПа.

Гріючий паровий автоклав 5 заповнювали водою (у кількості 150 мл) і після розміщення його в шахтній електричній печі 6 за допомогою паропроводу герметично під'єднували до реакційного автоклава 4. Наважки початкового матеріалу (шихти), що містить гідроксид алюмінію та розрахункову кількість сполуки хрому, розміщували в алундовому човнику 7 та завантажували до реакційного автоклава 4.

Після герметизації зазначеного автоклава включали шахтну електричну піч 6. Нагрівання реакційного автоклава 4 виконували зі швидкістю 5…8 град/хвил. до температури синтезу. Тривалість процесу синтезу за сталої температури в усіх дослідах складала 2,0 години. Тиск у реакційному автоклаві 4 створювали шляхом нагрівання гріючого парового автоклава 5 до температури 150…350 °С, що забезпечувало можливість регулювання значення тиску в інтервалі 0,5…16,5 МПа. Після завершення досліду реакційний 4 і гріючий 5 автоклави охолоджували.

Під час охолодження тиск в реакційному автоклаві 4 знижували до атмосферного значення та виймали човника з продуктами синтезу.

Фазовий склад кінцевого продукту, вміст у ньому корунду та хрому визначали методом рентгенофазового аналізу на установці «Дрон-2», а також методами стандартного хімічного аналізу. Діагностика фаз з використанням рентгенофазового аналізу було виконано відповідно до роботи [11] з використанням міжплощинних відстаней, визначених за рефлексами дифрактограм.

Дисперсний склад порошків і вміст у ньому зерен корунду з розмірами менше ніж $5 \cdot 10^{-6}$ м визначали кристаллооптичним методом за ГОСТ 25743-83.

Результати досліджень. Було одержано продукти синтезу у вигляді порошку рожевого кольору, що містить 41,6…100 % α-Al_2O_3, решта – беміт (γ-*AlOOH*). Хром спостерігали в кристалічній решітці корунду у вигляді твердого розчину кількістю від 0,05 до 4,8 %.

Умови виконання гідротермального синтезу та характеристики одержаних продуктів подано у табл. 2.

Таблиця 2 – Умови виконання гідротермального синтезу і характеристики його продуктів

Умови обробки			Характеристика продуктів синтезу		
Температура, °С	Тиск, МПа	Розрахункове дозування сполуки хрому, %	Вміст фази корунду (α-Al_2O_3), %	Вміст хрому, %	Вміст фракції із зерном менше ніж $5 \cdot 10^{-6}$ м, %
500	10,0	1,50*)	41,6	0,80	32,2
500	0,5	1,50	0	-	-
550	10,0	1,50*)	96,0	1,40	62,3
700	4,0	1,00	100,0	0,94	98,8
700	2,0	0,05	100,0	0,05	100,0
1000	0,5	5,00	97,3	4,30	100,0
1000	0,2	6,00*)	71,0	4,80	100,0

Примітка: *) сполуки хрому додавали у вигляді водного розчину Na_2CrO_4
у інших дослідах – у вигляді водного розчину $CrCl_3 \cdot 10H_2O$

Аналіз одержаних результатів показує, що за температури 500 °С і тиску парової фази менше ніж 10,0 МПа фазовий склад продуктів термопарової перекристалізації стає полімінеральним. При цьому повна перекристалізація гідроксиду алюмінію на корунд (α-Al_2O_3) не відбувається, та у продуктах синтезу знаходиться беміт (γ-*AlOOH*). З підвищенням тиску парової фази вище ніж 10,0 МПа спостерігають значне зростання розмірів кристалів корунду. Підвищення температури процесу до 550 °С та створення максимального тиску (10,0 МПа) забезпечує стабільне проходження процесу перекристалізації гідроксиду алюмінію на корунд з одночасним гальмуванням процесу зростання кристалів. За процесом перекристалізації забезпечується активне проникання йонів хрому до кристалічної решітки корунду.

Під час збільшення температури процесу синтезу до 1000 °С тиск парової фази, що є достатнім для проходження перекристалізації гідроксиду алюмінію на корунд, може бути пониженим до значення 0,5 МПа. За одночасним підвищенням температури процесу синтезу до 1000 °С і тиску до 10,0 МПа відбувається значне зростання розмірів часточок корунду.

Із збільшенням температури процесу синтезу вище ніж 1000 °С спостерігають підвищення енергетичних витрат, зниження терміну служби реакційного автоклава, а також підвищення забрудненості корунду продуктами корозії поверхні металу зазначеного автоклава. Подальше підвищення температури не супроводжується якісним поліпшенням процесу легування та підвищенням дисперсності порошку корунду.

Характерно, що для зразків, одержаних за умов термопарової перекристалізації, була відсутньою фаза γ-Al_2O_3, яка є характерною для умов прожарення гідроксиду алюмінію за атмосферним тиском.

Особливістю легування корунду сполученнями хрому в процесі його гідротермального синтезу є вбудовування йонів легуючого елементу до глиноземної матриці на стадії впорядкування кристалічної решітки проміжної сполуки – беміту. При цьому йони хрому, спочатку хаотично розподілені в невпорядкованій структурі беміту, частково розташовуються в дефектах структури беміту та взаємодіють з гідроксильними групами, частково вбудовуються в алюмокисневі октаедри, ізоморфно заміщаючи алюміній і змінюючи валентність від Cr^{6+} до Cr^{3+}.

Під час переходу беміту в корунд в процесі його дегідроксилірування у квазірівновазі з водним флюїдом і формуванні структури корунду ці йони (Cr^{3+}) гомогенно розподіляються у вузлах граток корунду. Розташовані в дефектах структури беміту йони Cr^{6+} за невеликої концентрації також ізоморфно вбудовуються у структуру корунду, що формується, із змінюванням валентності хрому від шести до трьох.

Експериментально встановлено, що вміст сполуки хрому, що додають до шихти, виходячи з його раціонального використання, повинен складати від 0,05 до 5,0 % у перерахунку на чистий хром. За вмістом хрому менше ніж 0,05 % не спостерігають поліпшення фізико-механічних характеристик мікропорошку порівняно із зразками, до яких легуючі додавання не вводили. За вмістом сполуки хрому більше ніж 5,0 % ступінь засвоювання зазначеного металу, що входить до кристалічної решітки корунду, знижується до 80 %.

Висновки. На підставі виконаних експериментальних досліджень видно, що процес гідротермальної обробки шихти слід виконувати в інтервалі температур 550…1000 °С і тиску парової фази 0,5…10,0 МПа. Температуру процесу та тиск парової фази під час реалізації синтезу необхідно вибирати у зазначених інтервалах з урахуванням зворотної залежності одного параметра від іншого. Так, мінімальному рівню температури процесу синтезу (550 °С) відповідає максимальне або близьке до нього значення тиску парової фази (8,0…10,0 МПа) та, навпаки, максимальному рівню температури процесу синтезу відповідає мінімальний тиск парової фази (0,5…1,0 МПа) або інше значення тиску в інтервалі 0,5…10,0 МПа. Тривалість обробки, за якої забезпечують проходження процесів фазових перетворень у шихті, в такому разі скорочується та, за результатами контрольних дослідів, становить від 0,3 до 0,5 годин.

Бібліографічний список

1. **Лайнер, А. И.** Производство глинозема [Текст] / А. И. Лайнер, Н. И. Еремин, Ю. А. Лайнер, И. З. Певзнер. – 2-е изд. перераб. и доп. – М. : Металлургия, 1978. – 344 с. – Библиогр.: с. 331-344. – 5400 экз.
2. **Вильке, К. Т.** Выращивание кристаллов [Текст] / К. Т. Вильке. – Л. : Недра, 1977. – 600 с. – Библиогр.: с. 541-582. – 2650 экз.
3. **Ханамирова, А. А.** Глинозем и пути уменьшения содержания в нем примесей [Текст] / А. А. Ханамирова. – Ереван : АН АрмССР, 1983. – 243 с. – Библиография в конце каждого раздела. – 650 экз.
4. **Брукхофф, Й. К.** Строение и свойства адсорбентов и катализаторов [Текст] / Й. К. Брукхофф, В. Г. Линсен, Р. Х. Ван Донген и др. : под ред. Б. Г. Линсен ; пер. с англ. З. З. Высоцкого. – М. : Мир, 1973. – 653 с. – Библиография в конце каждого раздела. – 3200 экз.
5. **ASTM**. Diffraction Data Cards and Alphabetical and Numerical Index of X-ray Diffraction Data [Текст] – Philadelphia, 1946/2-1969.
6. **Насекан, Ю. П.** Особенности термопаровой обработки гидроксида алюминия при температурах выше 100 °С [Текст] / Ю. П. Насекан, В. Н. Очинский // Теория и практика металлургии. – 2011. – № 3-4 (80-81). – С. 93-97. – Библиогр.: с. 97.
7. **Альмяшева, О. В.** Получение нанокристаллов оксида алюминия в гидротермальных условиях [Текст] / О. В. Альмяшева, Э .Н. Корыткова, А. В. Маслов, В. В. Гусаров // Неорганические материалы. – 2005. – Т. 41, № 5. – С. 1-8. – Библиогр.: с. 7-8.
8. **А. с. № 1817441 СССР**. Способ получения монокристаллического корунда [Текст] / Ю. П. Насекан, В. Н. Очинский, О. П. Москаленко (СССР). 1993.
9. **Насекан, Ю. П.** Термические превращения гидроксида алюминия при избыточных давлениях парогазовой фазы [Текст] / Ю. П. Насекан, В. Н. Очинский // Металлургия : труды Запорожской государственной инженерной академии. – Запорожье : РИО ЗГИА, 2001. – Вып. 4. – С. 64-67. – Библиогр.: с. 67.
10. **Очинский, В. Н.** Экологически чистый метод получения монокорунда [Текст] / В. Н**.** Очинский**,** Ю. П. Насекан // Экология и теплотехника : труды междунар. научно-техн. конф. – Днепропетровск, 02-07.07.1996. – С. 187. – Библиогр.: с. 187.
11. **Миркин, Л. И.** Рентгеноструктурный анализ: Индицирование рентгенограмм: Справочное руководство [Текст] / Л. И. Миркин. – М. : Наука. Главная редакция физико-математической литературы, 1981. – 896 с. – Библиогр. : с. 851-859. – 9000 экз.

Стаття надійшла до редакції 15.04.2016 р.
Рецензент, проф. Г.О. Колобов

Текст даної статті знаходиться на сайті ЗДІА в розділі Наука
http://www.zgia.zp.ua