

А. Ю. Наливайко¹ (✉), к. т. н. А. П. Лысенко¹, В. И. Пак², М. А. Иванов²

¹ ФГАОУ ВО «НИТУ «МИСИС», Москва, Россия

² Центр инжиниринга промышленных технологий
ФГАОУ ВО «НИТУ «МИСИС», Москва, Россия

УДК 661.862.22:544.653.23

ОЦЕНКА ПРИГОДНОСТИ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ, ПОЛУЧЕННОГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ ОКИСЛЕНИЕМ, ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ЛЕЙКОСАПФИРА

Разработана технология производства высокочистого Al_2O_3 — исходного сырья для получения лейкосапфира, широко применяемого в металлургических процессах. Высокочистый Al_2O_3 получали электрохимическим окислением алюминия. Приведены оптимальные режимы и параметры электрохимического процесса, химический, гранулометрический и фазовый составы, а также форма и размер частиц полученного Al_2O_3 . Показана принципиальная возможность использования образцов высокочистого Al_2O_3 для выращивания кристаллов лейкосапфира методами Вернейля, горизонтально направленной кристаллизации (ГНК) и зонной плавки.

Ключевые слова: оксид алюминия, лейкосапфир, анодное окисление, электролиз.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время лейкосапфиры (бесцветные монокристаллы Al_2O_3) нашли широкое применение в химической и металлургической отраслях промышленности. Они широко применяются для производства огнеупорной химической посуды, в частности, на их основе производят тигли, лодочки и капсулы. Помимо этого, лейкосапфиры используют для производства смотровых окон различных печей, изоляции термопреобразователей и прочих конструктивных элементов, предназначенных для эксплуатации в высокотемпературных условиях [1, 2]. Ключевой областью применения изделий из лейкосапфира являются химические и металлургические процессы, характеризующиеся получением особо чистых материалов, исключающих даже минимальную возможность взаимодействия получаемого продукта с материалом тигля. Лейкосапфировые прямоугольные кюветы не имеют аналогов при испытаниях методом спектроскопии горячих фторидных расплавов, дополнительно к этому лейкосапфир может служить альтернативой изделиям из редких металлов в ряде гидро- и пирометаллургических процессов [3]. Например, в работах [4,

5] проводились исследования по выращиванию кристаллов β - Ga_2O_3 в сапфировых тиглях. Молибденовые и вольфрамовые тигли, способные выдерживать температуру процесса 1800 °С и рассматриваемые в качестве альтернативы лейкосапфировым, не обеспечивали чистоту получаемого продукта ввиду взаимодействия с образующимся галлиевым расплавом.

Основным критерием оценки исходного сырья для производства лейкосапфира является содержание основного компонента [6]. Содержание Al_2O_3 в исходном сырье должно быть не менее 99,99 мас. % при условии выращивания кристаллов методами Вернейля или ГНК. В случае использования методов Чохральского или Киропулоса требование к содержанию основного компонента в исходном сырье увеличивается [7].

Настоящая работа посвящена оценке пригодности продукта, получаемого электрохимическим окислением алюминия, для производства лейкосапфира, исследованию изменения химического и гранулометрического состава получаемого продукта.

ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для эксперимента был получен Al_2O_3 высокой чистоты при помощи экспериментальной установки учебной научно-производственной базы «Теплый Стан» НИТУ «МИСИС». Технологи-



А. Ю. Наливайко
E-mail: nalivaiko@misis.ru

ческая схема электрохимического получения Al_2O_3 показана на рис. 1.

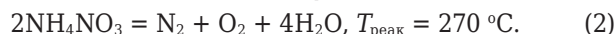
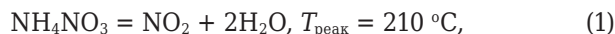
Электрохимическая технология получения Al_2O_3 основана на анодном растворении металлического алюминия с получением гидроксида алюминия и его последующей обработкой. Стоит отметить, что именно электрохимическая технология является одним из перспективных подходов к решению вопроса о создании отечественной технологии производства исходного сырья для получения лейкосапфира [8].

В качестве исходного использовали следующее сырье: металлический алюминий марки А99 [9], нитрат аммония (NH_4NO_3) квалификации х. ч. [10], деионизированная вода с удельным электросопротивлением 17,5 МОм·см. В процессе анодного растворения алюминия использовали оптимальные технологические параметры, представленные в работах [11, 12]. Плотность тока находилась в интервале 0,06–0,10 А/см², интервал смены полярности электродов был равен 1 мин, концентрация электролита составляла 25 мас. %.

Для удаления примесей, вносимых в электролит с нитратом аммония, проводили рафинирование электролита путем удаления первой партии гидроксида алюминия, полученной в процессе запуска электролизной ванны и выхода на рабочую температуру 40–45 °С (наработка первой партии велась 12 ч). После рафинирования электролита алюминий подвергали анодному растворению в течение 12 ч. Полученный гидроксид алюминия отстаивали в электролизной ванне в течение 24 ч, после чего производили его выгрузку.

Выгруженный гидроксид алюминия сушили в сушильном шкафу КВС G-100/250 (PREMEO) для удаления влаги при 150 °С в течение 12 ч, после чего определяли распределение частиц по размерам на лазерном анализаторе Микросайзер 201С (ВА Инсталт). Затем следовала двустадийная промывка гидроксида алюминия деионизированной водой с последующим опре-

делением распределения частиц по размерам в отмытом гидроксиде. После отмытки проводили повторное просушивание в сушильном шкафу при равной продолжительности (12 ч), но более высокой температуре 250 °С. В процессе просушивания гидроксида алюминия наблюдалось образование белого пара, который состоит из продуктов испарения несвязанной влаги и продуктов термического разложения нитрата аммония [13], протекающего по реакциям:



Высушенный гидроксид алюминия прокаливали с образованием целевого продукта — Al_2O_3 . Прокаливание осуществлялось в алундовых тиглях (88–99 мас. % Al_2O_3) с использованием электропечи SNOL 30/1100 (СНОЛ ТЕРМ), рабочая температура составляла 1100 °С, продолжительность процесса — 9 ч с момента выхода на рабочую температуру.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для контроля химического состава продуктов, получаемых на экспериментальной установке, использовали рентгенофлуоресцентный спектрометр ARL OPTIM'X (Thermo Fisher Scientific). Поскольку диапазон измерения данного спектрометра находится в границах фтор F — уран U, дополнительно контролировали убыль массы продукта Δm . Полученные значения представлены в таблице.

Полученные значения подтверждают предположение об увеличении дисперсности гидроксида алюминия с одновременным снижением содержания нитрата аммония в нем. При снижении содержания NH_4NO_3 в гидроксиде алюминия с 25,8 до 5,1 мас. % медианный диаметр частиц уменьшается втрое. Отдельно стоит отметить существенную убыль массы (30,7 %) при сушке гидроксида алюминия. Полу-

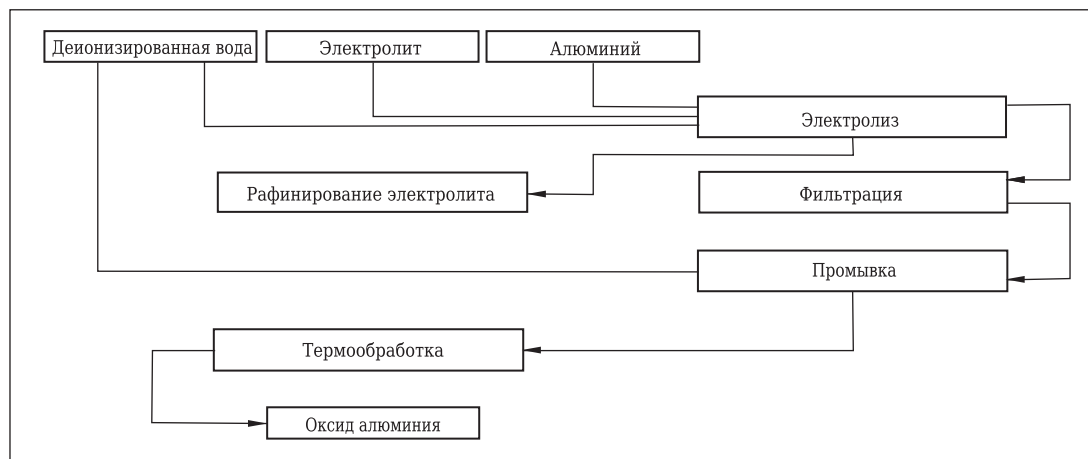


Рис. 1. Технологическая схема получения Al_2O_3 по электрохимической технологии

Характеристика гидроксида алюминия

Стадия обработки $\text{Al}(\text{OH})_3$	Измеренные значения		Расчетный состав, мас. %		Медианный диаметр, мкм
	Al, мас. %	Δm , %	$\text{Al}(\text{OH})_3$	NH_4NO_3	
Необработанный	25,68	0	74,2	25,8	72,3
Промытый	32,85	22,5	94,9	5,1	23,8
Промытый и просушенный	34,51	30,7	99,7	0,3	–

ченное значение характеризует степень очистки гидроксида алюминия от нежелательных примесей (нитрат аммония, свободная влага).

Микрофотографии $\text{Al}(\text{OH})_3$, полученные с помощью универсального микроскопа проходящего света Axio Imager A1 (Carl Zeiss Microscopy), показаны на рис. 2.

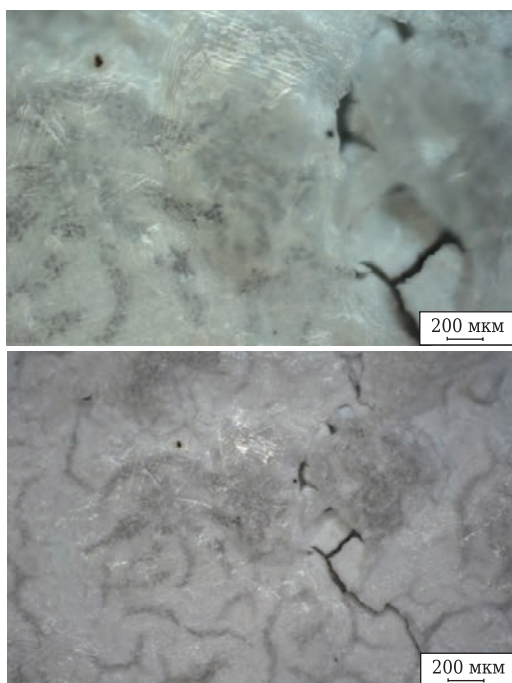


Рис. 2. Микрофотографии $\text{Al}(\text{OH})_3$

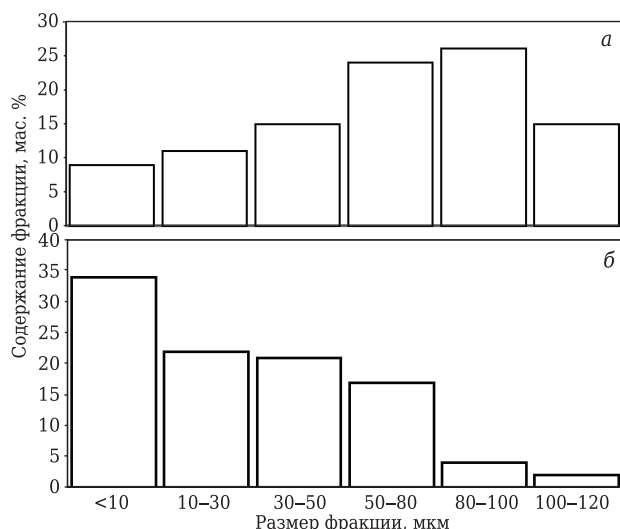


Рис. 3. Распределение частиц $\text{Al}(\text{OH})_3$ по фракциям: а — необработанный $\text{Al}(\text{OH})_3$; б — промытый $\text{Al}(\text{OH})_3$

Полученный гидроксид алюминия представляет собой гелеобразное вещество. В работах [12, 14, 15] установлено, что $\text{Al}(\text{OH})_3$, получаемый по электрохимической или золь-гель технологии, соответствует дисперсности коллоидных частиц (1–100 нм). Однако в процессе отстаивания в электролизной ванне частицы $\text{Al}(\text{OH})_3$ образуют более крупные агрегаты, и дисперсионная система из состояния золя переходит в состояние геля. Это подтверждается распределением по размерам частиц $\text{Al}(\text{OH})_3$ (рис. 3, а).

Более 50 мас. % $\text{Al}(\text{OH})_3$ соответствует крупности частиц 50–100 мкм, а медианный диаметр частиц составляет 72,3 мкм. Низкая дисперсность обусловлена высокой концентрацией NH_4NO_3 в электролите, который, в свою очередь, выступает в роли коагулянта для $\text{Al}(\text{OH})_3$ [12].

Снижение содержания NH_4NO_3 в $\text{Al}(\text{OH})_3$ приводит к увеличению его дисперсности. После двухстадийной промывки $\text{Al}(\text{OH})_3$ при отношении твердой фазы ($\text{Al}(\text{OH})_3$) к жидкой (промывная деионизированная вода), равном 1 : 2, медианный диаметр частиц уменьшился до 23,8 мкм. Распределение частиц по размерам промытого $\text{Al}(\text{OH})_3$ показано на рис. 3, б.

Наибольший вес (около 35 мас. %) соответствует фракции 0–10 мкм, что объясняется разрушением агрегатов при вымывании коагулянта.

Полученный $\text{Al}(\text{OH})_3$ прокаливали с образованием Al_2O_3 . Количественный состав полученного Al_2O_3 (рис. 4) определяли по трем параллельным измерениям при помощи масс-спектрометра XSeriesII (Thermo Elemental) с приставкой лазерной абляции UP226 MACRO (New Wave Research).

Фазовый состав Al_2O_3 был определен на аналитическом комплексе ARL 9900 Workstation (Thermo Scientific). Фазовый анализ выполнялся с использованием базы данных ICDD PDF-2 и программного пакета Crystallographica Search-Match (рис. 5).

Полученный продукт отвечает альфамодификации $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, другие фазы не обнаружены. Суммарное содержание примесей не превышает 50 ppm. При этом содержание примесей, влияющих на окраску и прозрачность лейкосапфира (Fe, Ni, Cr, Cu, Mn) [16] не превышает 1 ppm. На основании экспериментальных данных можно классифицировать полученный продукт как НРА (high purity alumina) категории 4N (международная классификация, в которой НРА 4N соответствует Al_2O_3 с содержанием основного компонента не менее 99,99 мас. %) [17]. Рас-

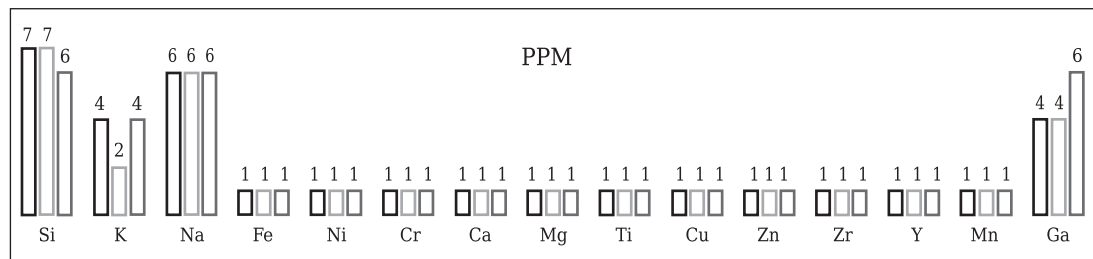


Рис. 4. Количественный состав полученного Al_2O_3

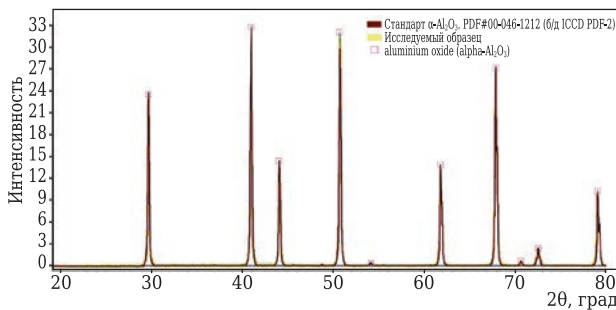


Рис. 5. Фазовый состав полученного Al_2O_3

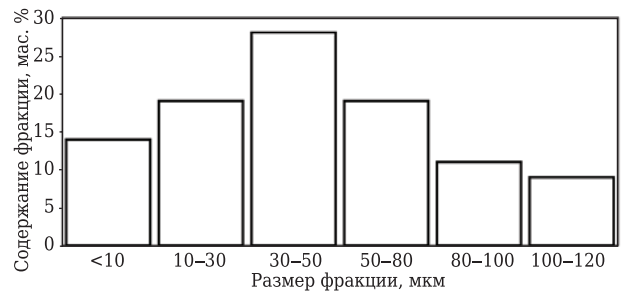


Рис. 6. Распределение частиц Al_2O_3 по фракциям

пределение по фракциям частиц полученного Al_2O_3 показано на рис. 6.

Наибольший вес (около 28 мас. %) соответствует фракции 30–50 мкм, а медианный диаметр частиц увеличился до 42,3 мкм, что связано с агломерацией частиц в процессе термической обработки $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Изменение химического и гранулометрического составов продукта в зависимости от стадии электрохимической технологии показано на рис. 7.

Форму частиц полученного Al_2O_3 изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа FEI Quanta 650 SEM (Thermo Fisher Scientific) (рис. 8).

Частицы Al_2O_3 представляют собой агломерированные агрегаты изометричной формы с

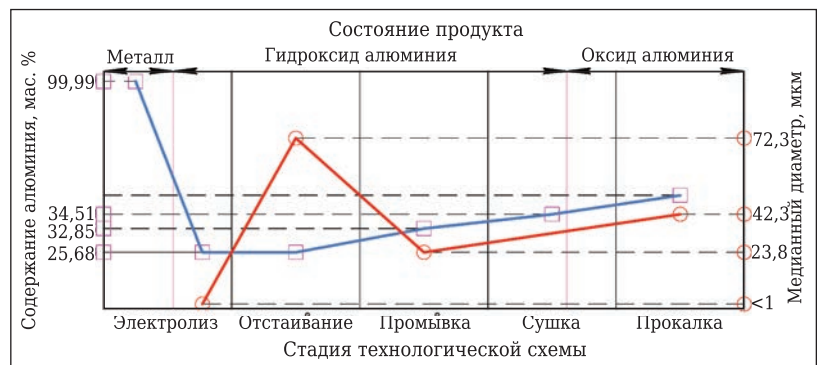


Рис. 7. Изменение химического и гранулометрического составов продукта

бугристой поверхностью. На наружных слоях агрегатов присутствуют трещины и следы усыхания. Средний размер агрегатов составляет 40–60 мкм, размер частиц варьируется от 3 до 20 мкм.

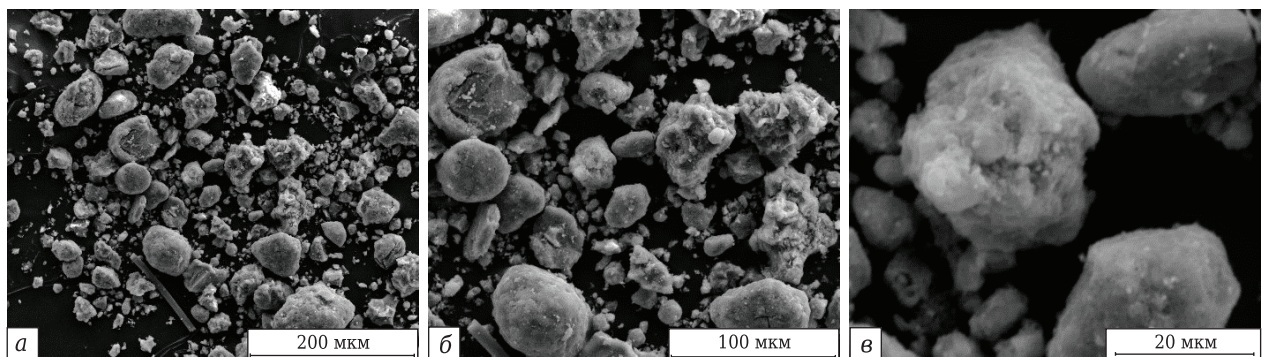


Рис. 8. Микрофотографии Al_2O_3 : а — $\times 600$; б — $\times 1200$; в — $\times 5000$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получен оксид алюминия альфа-модификации ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) с суммарным содержанием примесей не более 50 ppm. По критерию химического состава полученный оксид алюминия пригоден для получения лейкосапфира методами Вернейля, ГНК и зонной плавки. При дополнительном компактировании (гранулирование, спекание и пр.) полученный оксид алюминия может быть использован для роста кристаллов корунда методами Чохральского, Киропулоса и Степанова.

Исследовано изменение гранулометрического состава гидроксида и оксида алюминия, получаемых по электрохимической технологии. Образующийся в процессе анодного окисления алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$ имеет дисперсность от 1 до 100 нм. С увеличением продолжительности процесса электролиза и, как следствие, с увеличением продолжительности отстаивания гидроксида алюминия медианный диаметр частиц увеличивается до 72,3 мкм. В процессе промывки $\text{Al}(\text{OH})_3$ медианный диаметр частиц снижается до 23,8 мкм, что связано с вымыванием коагулянта, в роли которого выступают токонесущие добавки электролита. В процессе прокаливания медианный диаметр частиц увели-

чился до 42,3 мкм, что связано с агломерацией частиц под воздействием высоких температур.

Исследовано изменение химического состава гидроксида и оксида алюминия, получаемых по электрохимической технологии. В $\text{Al}(\text{OH})_3$, выгруженном из электролизной ванны, содержание токонесущих добавок электролита составляет 25,8 мас. %. При использовании в качестве токонесущих добавок солей аммония (в данной работе — NH_4NO_3), которые характеризуются высокой растворимостью в воде и низкой температурой термического разложения, их содержание в $\text{Al}(\text{OH})_3$ снижается на 80 % после процесса промывки деионизированной водой и на 98 % после процесса сушки при 250 °C. В процессе прокаливания Al_2O_3 остаточные примеси солей аммония удаляются полностью, что приводит к увеличению содержания основного компонента до 99,99 мас. % и более.

Работа проведена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках выполнения обязательств по Соглашению о предоставлении субсидии от 26 сентября 2017 г. № 14.578.21.0255 (уникальный идентификатор соглашения RFMEFI57817X0255).

Библиографический список

1. **Теплова, Т. Б.** Тенденция развития применения твердых высокопрочных материалов в микроэлектронике, медицине и ювелирных изделиях / Т. Б. Теплова, А. С. Самерханова // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). — 2006. — С. 339–347.
2. **Класен-Неклюдова, М. В.** Рубин и сапфир / М. В. Класен-Неклюдова. — М.: Наука, 1974. — 236 с.
3. **Добровинская, Е. Р.** Энциклопедия сапфира / Е. Р. Добровинская, Л. А. Литвинов, В. В. Пищик. — Харьков: Институт монокристаллов, 2004. — 508 с.
4. **Maslov, V. N.** $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ crystal growing from its own melt / V. N. Maslov, V. M. Krymov, M. N. Blashenkov [et al.] // Technical Physics Letters. — 2014. — Vol. 40. — P. 303–305.
5. **Schlom, D. G.** Reduction of gallium-related oval defects / D. G. Schlom, W. S. Lee, T. Ma [et al.] // J. Vac. Sci. Techn. B. — 1989. — Vol. 7. — P. 296–298.
6. **Середкин, Ю. Г.** Разработка электрохимической технологии получения оксида алюминия высокой чистоты — сырья для производства лейкосапфиров: дис. ... канд. техн. наук: 14.04.10. — Москва, 2010. — 131 с.
7. **Данчевская, М. Н.** Синтетический мелкокристаллический корунд — новое сырье для выращивания лейкосапфира / М. Н. Данчевская, Ю. Д. Ивакин, Х. С. Багдасаров [и др.] // Перспективные материалы. — 2009. — № 4. — С. 28–33.
8. **Наливайко, А. Ю.** Сравнительный анализ гидротермального и электрохимического способов получения Al_2O_3 высокой чистоты из алюминия марки «АВЧ» / А. Ю. Наливайко, А. П. Лысенко // Цветная металлургия. — 2015. — № 5. — С. 22, 23.
9. **ГОСТ 11069–2001.** Алюминий первичный. Марки. — Введ. 01.01.2003. — М.: Изд-во стандартов, 2003. — 6 с.
10. **ГОСТ 22867–77.** Аммоний азотнокислый. Технические условия (с Изменениями № 1, 2). — Введ. 01.01.1979. — М.: Изд-во стандартов, 1979. — 21 с.

11. **Лысенко, А. П.** Оптимизация процесса электролиза при получении оксида алюминия высокой чистоты с использованием электрохимического метода окисления алюминия / А. П. Лысенко, А. Ю. Наливайко // Цветные металлы. — 2017. — № 1. — С. 28–32.
12. **Лысенко, А. П.** Механизм получения гидроксида алюминия в электролизе и коагуляция мелких частиц во время седиментации в токопроводящих солевых растворах / А. П. Лысенко, А. Ю. Наливайко // Цветные металлы. — 2015. — № 1. — С. 49–53.
13. **Манелис, Г. Б.** Термическое разложение и горение взрывчатых веществ и порохов / Г. Б. Манелис, Г. М. Назин, Ю. И. Рубцов [и др.]. — М.: Наука, 1996. — 233 с.
14. **Петрова, Е. В.** Динамика характеристик дисперсности гидроксида алюминия, полученного электрохимическим методом, во времени / Е. В. Петрова, А. Ф. Дресвянников, А. И. Хайруллина // Вестник Казанского технологического университета. — 2013. — С. 196–198.
15. **Земцова, Е. Г.** Формирование и механические свойства алюмоокислородной керамики на основе микро- и наночастиц оксида алюминия / Е. Г. Земцова, А. В. Монин, В. М. Смирнов [и др.] // Физическая мезомеханика. — 2014. — С. 53–58.
16. **Сычева, О. А.** Использование алкогелятного оксида алюминия в качестве сырья для получения лейкосапфира / О. А. Сычева, С. А. Коньков, В. П. Букалов // Сборник докладов интернет-конференции «Бутлеровские чтения». — 2011. — № 15. — С. 49–64.
17. Institutional investor information pack // Company presentation «Meeting a sapphire future». January 2017 / Altech Chemicals Limited (ASX:ATC). — 2017. ■

Получено 30.11.17

© А. Ю. Наливайко, А. П. Лысенко, В. И. Пак, М. А. Иванов, 2018 г.