

Научная статья
УДК 54.057 + 666.3.016
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.023

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ И ИТТРИЯ ДЛЯ КЕРАМООБРАЗУЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ

Кирилл Андреевич Яковлев¹, Дмитрий Владимирович Майоров²

^{1, 2}*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева
Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия*

¹*k.iakovlev@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3338-1802>*

²*d.maiorov@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7787-7455>*

Аннотация

Представлены результаты исследований по изучению физико-химических основ синтеза керамообразующих материалов — оксидов алюминия и иттрия — с заданными формой, размером, примесным и фазовым составами методами гидротермального синтеза. Показано влияние прекурсора на физико-химические свойства получаемой шихты алюмооксидной керамики.

Ключевые слова:

гидратированный оксид алюминия, гидрокарбонат алюминия-аммония, NH_4 -давсонит, двойной карбонат иттрия-аммония, иттрий-алюминиевый гранат, слоистый двойной гидроксид магния и алюминия

Благодарности:

государственное задание по теме научно-исследовательской работы № FMEZ-2022-0015.

Для цитирования:

Яковлев К. Я., Майоров Д. В. Синтез и свойства оксидов алюминия и иттрия для керамообразующих материалов // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 4. С. 134–138.
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.023

Original article

SYNTHESIS AND CHARACTERISTICS OF ALUMINA AND YTTRIA FURNACE CHARGE

Kirill A. Yakovlev¹, Dmitriy V. Mayorov²

^{1, 2}*I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials
of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia*

¹*k.iakovlev@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3338-1802>*

²*d.maiorov@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7787-7455>*

Abstract

Effect of hydroxide precursor nature on the morphology of alumina derived by heat treatment of ammonium aluminium carbonate hydroxide $\text{NH}_4\text{AlCO}_3(\text{OH})_2$ was investigated. It was found that the use of aluminum hydroxide as the precursor leads to the formation of needle-like particles of the product, while during synthesis using hydrated alumina, alumina particles of isometric shape were obtained. The effect of ammonia sulfate $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ on the BET surface area of ammonium aluminium carbonate hydroxide powders was shown.

Keywords:

hydrated alumina, ammonium aluminium carbonate hydroxide, NH_4 -dawsonite, ammonium yttrium double carbonate, yttrium aluminium garnet, layered double hydroxide of magnesium and aluminum

Acknowledgments:

state task on the topic of research No. FMEZ-2022-0015.

For citation:

Yakovlev K. A., Mayorov D. V. Synthesis and characteristics of alumina and yttria furnace charge // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 4. P. 134–138.
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.023

Введение

Принято считать, что на сегодняшний день в России отсутствует промышленный выпуск высокочистого тонкодисперсного оксида алюминия, удовлетворяющего требованиям производства высокотехнологичной (электротехнической, конструкционной и т. д.) керамики [1, 2]. Вместе с тем,

монофазный оксид алюминия ($> 99\% \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) высокой химической чистоты (содержание $\text{Al}_2\text{O}_3 > 99,9\%$ мас.) с дисперсным составом в пределах $1\div 5$ мкм и насыпной плотностью $95\div 98\%$ от физической востребован в производстве оптической, электрической и конструкционной керамики [3, 4].

Одним из перспективных путей решения данной проблемы может быть вовлечение в переработку по ранее предложенной сернокислотной технологии нефелинового концентрата в качестве алюминиевого сырья [5]. Получаемые по данному методу алюмоаммониевые квасцы (ААК) могут быть использованы в качестве прекурсора оксида алюминия, однако такие физико-химические свойства последнего, как дисперсный состав и морфология, будут зависеть от условий кристаллизации ААК, а среди примесей всё ещё будет присутствовать значительное содержание щелочных элементов и сульфат-иона. В этом случае с точки зрения решения задачи получения высокочистого оксида алюминия рационально его получение через применение дополнительной стадии синтеза промежуточного соединения — гидроксокарбоната алюминия-аммония (ammonium aluminum carbonate hydroxide, ААСН) [6, 7], так как, помимо более глубокой очистки от примесей, в этом случае становится возможным регулирование дисперсного и морфологического составов продукта, что подтверждается данными работ [8–10].

Исследования, проведенные в данном направлении, показали, что синтез ААСН может быть выполнен из гидратированного оксида алюминия (ГОА) полученного методом твердофазной аммонизации ААК [11, 12]. Последующая термообработка ААСН, синтезированного из ГОА, при температуре 1000°C приводит к образованию субмикронных частиц $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ изометрического габитуса (рис. 1), в отличие от образцов, полученных в аналогичных условиях из гиббсита и байерита [13]. Методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААAnalyst 400) было установлено, что содержание суммы щелочных элементов (в пересчете на оксиды $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$) в получаемом $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ не превышает $0,02\%$ мас., что позволяет считать синтезированный корунд достаточно качественным для получения высокотехнологической керамики [14].

Подобным образом может быть получен и оксид иттрия: с помощью гидротермального синтеза и термообработки такого соединения, как двойной карбонат иттрия-аммония $\text{NH}_4\text{Y}(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [15]. Кроме того, поскольку синтез ААСН и $\text{NH}_4\text{Y}(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ происходит в схожих условиях, становится возможным получение прекурсоров шихты иттрий-алюминиевого граната ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, YAG), обладающей малым размером частиц (рис. 2) и температурой кристаллизации 929°C , протекающей исключительно по пути образования монофазного YAG (рис. 3) [16].

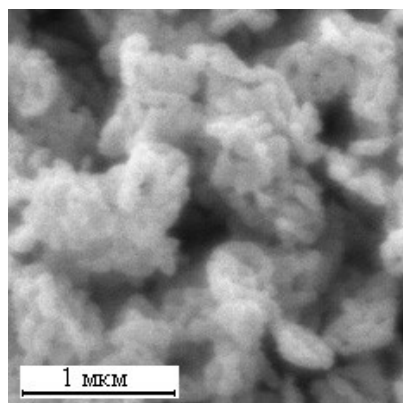


Рис. 1. СЭМ-изображение $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, полученного термообработкой ААСН [13]

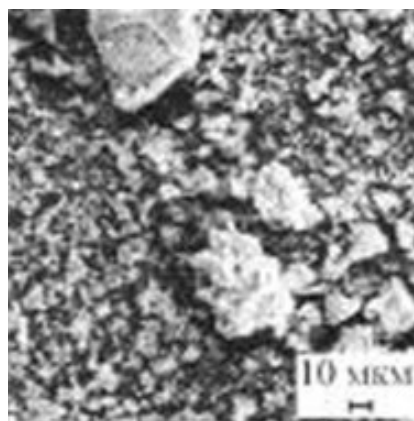


Рис. 2. СЭМ-изображение продуктов прокаливания смеси двойных аммониевых карбонатов алюминия и иттрия [16]

Выводы

Представленные результаты демонстрируют эффективность использования двойных карбонатных прекурсоров для получения как индивидуальных оксидов алюминия и иттрия, так и смеси благодаря

формированию последних в виде субмикронных частиц, совместная термообработка которых позволяет синтезировать монофазный YAG.

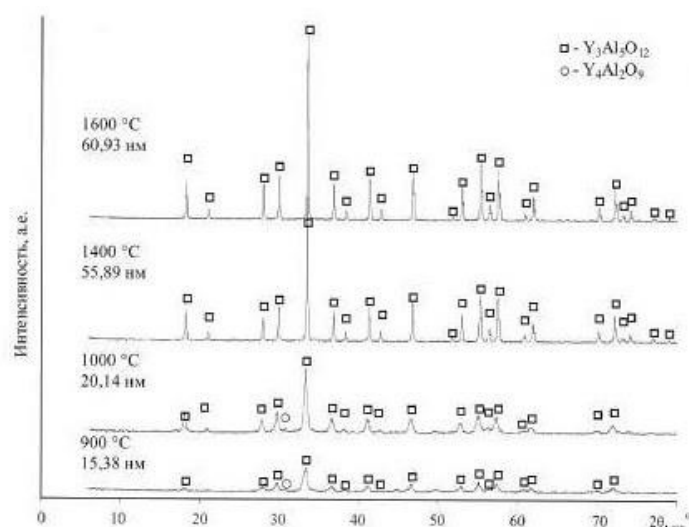


Рис. 3. Дифрактограмма продуктов прокаливания смеси двойных аммониевых карбонатов алюминия и иттрия [16]

Список источников

- Семенов Е. А. Разработка физико-химических основ получения наноразмерных порошков оксидов и гидроксида алюминия (бемита): дис. ... канд. хим. наук.: 02.00.04 / Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова. М., 2019. С. 194.
- Абызов А. М. Оксид алюминия и алюмооксидная керамика (Обзор). Ч. 3. Российские производители алюмооксидной керамики // Новые огнеупоры. 2019. № 4. С. 20–28.
- Мызь А. Л., Карагедов Г. Р., Ляхов Н. З. Оценка отечественных глиноземов в качестве сырья для конструкционной керамики // Стекло и керамика. 2016. Т. 89, № 2. С. 34–38.
- Бакунов В. С., Лукин Е. С. Особенности технологии высокоплотной технической керамики. Подготовка полуфабриката для спекания // Стекло и керамика. 2008. № 6. С. 18–23.
- Захаров В. И., Матвеев В. А., Майоров Д. В. Изучение влияния технологических параметров кислотного разложения нефелина на фильтруемость выделяющихся кремнеземных осадков // Журнал прикладной химии. 1996. Т. 69, вып. 3. С. 365–369.
- Матвеев В. А., Майоров Д. В. Получение оксида алюминия с низким содержанием примесей на основе переработки алюмоаммониевых квасцов, выделенных из нефелина // Цветные металлы. 2018. № 11. С. 45–50. doi: 10.17580/tsm.2018.11.06
- Матвеев В. А., Яковлев К. А. Получение мелкодисперсного оксида алюминия на основе продуктов сернокислотной переработки нефелина // Химическая технология. 2021. Т. 22, № 10. С. 434–443. doi:10.31044/1684-5811-2021-10-434-443
- Yadian Xie, Duygu Kocaefe, Yasar Kocaefe, Johnathan Cheng, Wei Liu. The Effect of Novel Synthetic Methods and Parameters Control on Morphology of Nano-alumina Particles // Nanoscale Research Letters. 2016. V. 11, No. 1. P. 1–11. doi: 10.1186/s11671-016-1472-z
- Robin Lafficher, Mathieu Digne, Fabien Salvatori, Malika Boualle, Didier Colson, Francois Puel. Ammonium aluminium carbonate hydroxide $\text{NH}_4\text{Al}(\text{OH})_2\text{CO}_3$ as an alternative route for alumina preparation: Comparison with the classical boehmite precursor // Powder Technology. 2017. V. 320. P. 565–573. doi: 10.1016/j.powtec.2017.07.080
- Xiao Fu Hu, Yun Qi Liu, Chen Guang Liu, Zhe Tang Effect of Anions during a Solid-state Reaction Preparation of Ammonium Aluminum Carbonate Hydroxide // Proceedings of 2012 International Conference on Mechanical Engineering and Material Science (MEMS 2012). 2012. Atlantis press. P. 557–559.
- Яковлев К. А., Майоров Д. В. Изучение фазообразования при гетерогенном синтезе гидрокарбоната алюминия-аммония // Труды Кольского научного центра. Химия и материаловедение. Вып. 5. 2021. Т. 11, № 2. С. 291–295. doi: 10.37614/2307-5252.2021.2.5.058
- Матвеев В. А. Особенности фазовых превращений аморфного гидроксида алюминия, полученного аммонизацией алюмокалиевых квасцов // Химическая технология. 2008. Т. 81, № 8. С. 1253–1257.

13. Яковлев К. А., Майоров Д. В. Влияние природы гидроксидного прекурсора на морфологию порошков Al_2O_3 // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. Вып. 6. 2022. Т. 13, № 1. С. 289–292.
14. Яковлев К. А., Майоров Д. В. Синтез Al_2O_3 с пониженным содержанием примесей щелочных элементов // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. Вып. 6. 2022. Т. 13, № 1. С. 293–297.
15. Матвеев В. А., Яковлев К. А., Кузнецов В. Я., Залкинд О. А. Синтез и свойства карбоната иттрия-аммония // Неорганические материалы. 2020. Т. 56, № 12. С. 1328–1335. doi: 10.31857/S0002337X20110081
16. Матвеев В. А., Яковлев К. А. Синтез иттрий-алюминиевого граната на основе двойных аммонийсодержащих карбонатных соединений иттрия и алюминия // Стекло и керамика. 2021. № 2. С. 37–42.

References

1. Semenov E. A. *Razrabotka fiziko-himicheskikh osnov poluchenija nanorazmernykh poroshkov oksidov i gidroksida aluminija (bemita): Dis. kand. him. nauk.: 02.00.04*. Institut obshhej i neorganicheskoy himii im. N. S. Kurnakova [Development of physico-chemical bases for obtaining nanoscale powders of aluminum oxides and hydroxide (boehmite): thesis of PhD of Chemical Sciences.: 02.00.04 N. S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry]. Moscow, 2019, 194 p. (In Russ.).
2. Abyzov A. M. Oksid aluminija i aljumooksidnaja keramika (Obzor). Ch. 3. Rossijskie proizvoditeli aljumooksidnoj keramiki [Aluminum oxide and aluminum oxide ceramics (Review). Part 3. Russian manufacturers of aluminum oxide ceramics]. *Novye ognepory* [New refractories], 2019, no. 4, pp. 20–28. (In Russ.).
3. Myz' A. L., Karagedov G. R., Ljahov N. Z. Ocenka otechestvennykh glinozemov v kachestve syr'ja dlja konstrukcionnoj keramiki [Evaluation of domestic alumina as a raw material for structural ceramics]. *Steklo i keramika* [Glass and ceramics], 2016, vol. 89, no. 2, pp. 34–38. (In Russ.).
4. Bakunov V. S., Lukin E. S. Osobennosti tehnologii vysokoplotnoj tehnicheskoy keramiki. Podgotovka polufabrikata dlja spekanija [Features of the technology of high-density technical ceramics. Preparation of semi-finished product for sintering]. *Steklo i keramika* [Glass and ceramics], 2008, no. 6, pp. 18–23. (In Russ.).
5. Zaharov V. I., Matveev V. A., Majorov D. V. Izuchenie vlijaniya tehnologicheskikh parametrov kislotnogo razlozhenija nefelina na fil'truemost' vydelyajushhihsja kremnezemnykh osadkov [Study of the influence of technological parameters of acid decomposition of nepheline on the filterability of released silica precipitates]. *Zhurnal prikladnoj himii* [Journal of Applied Chemistry], 1996, vol. 69, no. 3, pp. 365–369. (In Russ.).
6. Matveev V. A., Majorov D. V. Poluchenie oksida aluminija s nizkim soderzhanijem primesej na osnove pererabotki aljumoammonievych kvascov, vydelennykh iz nefelina [Production of aluminum oxide with a low content of impurities based on the processing of aluminum-ammonium alum isolated from nepheline]. *Cvetnye metally* [Non-ferrous metals], 2018, no. 11, pp. 45–50. doi: 10.17580/tsm.2018.11.06. (In Russ.).
7. Matveev V. A., Jakovlev K. A. Poluchenie melkodispersnogo oksida aluminija na osnove produktov sernokislotnoj pererabotki nefelina [Production of finely dispersed aluminum oxide based on products of sulfuric acid processing of nepheline]. *Himicheskaja tehnologija* [Chemical technology], 2021, vol. 22, no. 10, pp. 434–443. (In Russ.). doi: 10.31044/1684-5811-2021-22-10-434-443
8. Xie Ya., Kocaefe D., Kocaefe Y., Cheng J., Liu W. The Effect of Novel Synthetic Methods and Parameters Control on Morphology of Nano-alumina Particles. *Nanoscale Research Letters*. 2016, vol. 11, no. 1, pp. 1–11. doi: 10.1186/s11671-016-1472-z
9. Lafficher R., Digne M., Salvatori F., Boualle M., Colson D., Puel F. Ammonium aluminium carbonate hydroxide $\text{NH}_4\text{Al}(\text{OH})_2\text{CO}_3$ as an alternative route for alumina preparation: Comparison with the classical boehmite precursor. *Powder Technology*, 2017, vol. 320, pp. 565–573. doi: 10.1016/j.powtec.2017.07.080
10. Hu X., Liu Y., Liu C., Tang Z. Effect of Anions during a Solid-state Reaction Preparation of Ammonium Aluminum Carbonate Hydroxide. *Proceedings of 2012 International Conference on Mechanical Engineering and Material Science (MEMS 2012)*, 2012, Atlantis press, pp. 557–559.
11. Jakovlev K. A., Majorov D. V. Izuchenie fazoobrazovaniya pri geterogennom sinteze gidroksokarbonata aluminija-ammonija [Study of phase formation during heterogeneous synthesis of aluminum-ammonium hydroxocarbonate]. *Trudy Kol'skogo nauchnogo centra. Serija: Himija i materialovedenie* [Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Chemistry and Materials Science], 2021, vol. 11, no. 2, issue 5, pp. 291–295. (In Russ.). doi: 10.37614/2307-5252.2021.2.5.058
12. Matveev V. A. Osobennosti fazovykh prevrashchenij amorfnogo gidroksida aluminija, poluchennogo ammonizaciej aljumokaliyevykh kvascov [Features of phase transformations of amorphous aluminum hydroxide obtained by ammonization of aluminum-potassium alum]. *Himicheskaja tehnologija* [Chemical technology], 2008, vol. 81, no. 8, pp. 1253–1257. (In Russ.).
13. Jakovlev K. A., Majorov D. V. Vlijanie prirody gidroksidnogo prekursora na morfologiju poroshkov Al_2O_3 [Influence of the nature of the hydroxide precursor on the morphology of Al_2O_3 powders]. *Trudy Kol'skogo nauchnogo centra RAN. Serija: Tehnicheskie nauki. Vyp. 6*. [Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Technical Sciences. Issue 6], 2022, vol. 13, no. 1, pp. 289–292. (In Russ.).

14. Jakovlev K. A., Majorov D. V. Sintez Al_2O_3 s ponizhennym sodержaniem primesej shchelochnyh jelementov [Synthesis of Al_2O_3 with a reduced content of impurities of alkaline elements]. *Trudy Kol'skogo nauchnogo centra RAN. Serija: Tehnicheskie nauki. Vyp. 6*. [Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Technical Sciences. Issue 6], 2022, vol. 13, no. 1, pp. 293–297. (In Russ.).
15. Matveev V. A., Jakovlev K. A., Kuznecov V. Ja., Zalkind O. A. Sintez i svojstva karbonata ittriya-ammonija [Synthesis and properties of yttrium-ammonium carbonate]. *Neorganicheskie materialy* [Inorganic materials], 2020, vol. 56, no. 12, pp. 1328–1335. (In Russ.). doi: 10.31857/S0002337X20110081
16. Matveev V. A., Jakovlev K. A. Sintez ittrij-aljuminievogo granata na osnove dvojnyh ammonijsoderzhashchih karbonatnyh soedinenij ittriya i aljuminija [Synthesis of yttrium-aluminum garnet based on double ammonium-containing carbonate compounds of yttrium and aluminum]. *Steklo i keramika* [Glass and ceramics], 2021, no. 2, pp. 37–42. (In Russ.).

Информация об авторах

К. А. Яковлев — ведущий инженер;

Д. В. Майоров — кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник.

Information about the authors

K. A. Yakovlev — lead engineer;

D. V. Mayorov — Candidate of Technical Sciences, leading researcher.

Статья поступила в редакцию 09.11.2022; одобрена после рецензирования 31.01.2023; принята к публикации 01.02.2023.
The article was submitted 09.11.2023; approved after reviewing 31.01.2023; accepted for publication 01.02.2023.