

DOI: 10.12737/article_5a27cb9d8c6fa3.01008426

*Коробанова Е.В., аспирант,
Онищук В.И., канд. техн. наук, доц.,
Дороганов В.А., канд. техн. наук, доц.,
Евтушенко Е.И., д-р техн. наук, проф.*

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГРАНУЛИРОВАНИЯ ИСКУССТВЕННОГО КЕРАМИЧЕСКОГО ВЯЖУЩЕГО НА ОСНОВЕ ГЛИНОЗЕМА*

viktor_onishchuk@mail.ru

Искусственные монокристаллы лейкосапфира давно нашли широкое применение в электронной, оптической, военной и других отраслях промышленности. Одно из перспективных направлений применения лейкосапфира – использование в качестве эффективной подложки для производства светодиодной техники и микроэлектроники, значение которых в жизни человека трудно переоценить. Несмотря на достаточную изученность процессов синтеза лейкосапфира, совершенствование технологии этого материала интенсивно ведется по различным направлениям, среди которых важным до сих пор остается проблема подготовки сырья, используемого для синтеза этого уникального материала.

Ключевые слова: *глинозем, способы и проблемы гранулирования, искусственное керамическое вяжущее на основе γ -глинозема, гранулирование окатыванием, термообработка гранул.*

В настоящее время наиболее распространенными промышленными методами выращивания различных монокристаллов являются методы Вернейля и Чохральского, которые реализуются на большинстве предприятий отрасли. Данные методы осуществляются в высокотехнологичных установках при температурах 2050–2100 °С с использованием особо чистого глиноземистого сырья (содержание Al_2O_3 не менее 99,998 %) и сопровождаются большими ресурсо- и энергозатратами. Наиболее существенным недостатком метода Чохральского является значительная химическая неоднородность выращиваемых кристаллов, выражающаяся в монотонном изменении состава последовательных слоев кристалла вдоль направления роста. Метод Вернейля в основном используется для синтеза драгоценных ювелирных и технических камней небольших размеров [1–3].

Высококачественные монокристаллы синтетического сапфира больших размеров и массы (до 120 кг) можно вырастить различными методами, среди которых наиболее предпочтительным является метод Киропулоса, при которых кристаллах выращиваются путем плавного и медленного охлаждения расплава и изменения теплоотвода от кристалла с помощью охлаждаемого штока. Длительность выращивания кристаллов по этому методу может составлять до 1 месяца, но основным достоинством этого способа является возможность получения особо чистых монокристаллов, используемых в микроэлектронике [4–5]. Для этого способа важным условием является необходимость загрузки в

установку строго определенного количества шихты и обеспечение ее высокой химической чистоты.

Сырьём для производства монокристаллов сапфира является шихта, представляющая порошок или микрогранулы особо чистой окиси алюминия α - или γ -модификаций. Следует отметить, что насыпная плотность данных материалов колеблется в интервале 400–1600 кг/м³ [6, 7], а плотность выращенного монокристалла достигает 4000 кг/м³ [8]. В связи с этим, возникает проблема загрузки в рабочую камеру установки по выращиванию лейкосапфира строго определенного количества шихты, которой требуется в несколько раз больше по объему по сравнению с конечным продуктом. Для решения данной задачи используется уплотнение порошков с получением гранул, таблеток или спеченных в брикеты сырьевых материалов.

Техника уплотнения порошков известна человеку давно, и в этой области уже накоплен достаточно большой опыт. Выбор способа уплотнения и оборудования зависит от ряда факторов: компонентного и гранулометрического состава сырьевой смеси, способа увлажнения и количества вводимой жидкости, ее поверхностного натяжения, параметров работы оборудования, а также от требований, предъявляемых к качеству продукта [9–12]. В ряду перечисленных факторов особое место занимает склонность определенных порошков взаимодействовать с жидкостью, в роли которой чаще всего используется вода.

Известно, что увлажнение порошков многих материалов сопровождается сложными физико-

химическими процессами (диспергирование, растворение, кристаллизация, рекристаллизация и др.), приводящими к изменению фазового состава. При контакте воды с частицами химически активных компонентов происходит их частичное или полное растворение, что приводит к уменьшению отношения количества твердой фазы к жидкой за счет перехода в раствор преимущественно тонкодисперсной составляющей твердой фазы. В момент увлажнения гигроскопичные материалы приобретают коагуляционную структуру, прочность которой определяется прочностью жидкостных мостиков [11, 12]. Такое поведение присуще гигроскопичным или растворяющимся в воде материалам. В отличие от таковых, порошкообразный глинозем негигроскопичен, поэтому наиболее эффективным способом гранулирования этого материала можно было бы считать таблетирование – прессование в форме при помощи пуансона брикетов определенных размеров. Однако данный способ неизбежно приведет к загрязнению получаемых гранул металлом формы и пуансона, который будет «нарабатываться» в процессе грануляции вследствие высоких абразивных свойств порошка глинозема.

В практике гранулирования порошков корунда известно решение [13] формования гранул из смеси тонкоизмельченного глинозема с добавками фторида щелочноземельного металла и летучего пластификатора. Есть и другие решения, но все они связаны с введением в порошки либо связующих, либо поверхностно-активных веществ и минерализаторов, что не позволяет обеспечить отсутствие в составе лейкосапфиров различных примесей, резко снижающих их качество. Поэтому главной задачей исследований было исследование возможности получения гранулированного глинозема без применения дополнительных связующих.

В практике производства огнеупоров и специальной технической керамики давно используются искусственные керамические вяжущие (ИКВ), получаемые на основе природного или синтетического сырья [14, 15]. ИКВ обладают высокой седиментационной устойчивостью и склонностью к самостоятельному отверждению (набору прочности) во времени, связанному с удалением из их объема влаги.

Для получения ИКВ использовали γ -модификацию глинозема (γ - Al_2O_3). Эта модификация характеризуется дефектной, «разрыхленной» структурой (рис. 1), которая способствует более эффективному процессу диспергации в жидкой фазе, приводящей к формированию ИКВ.

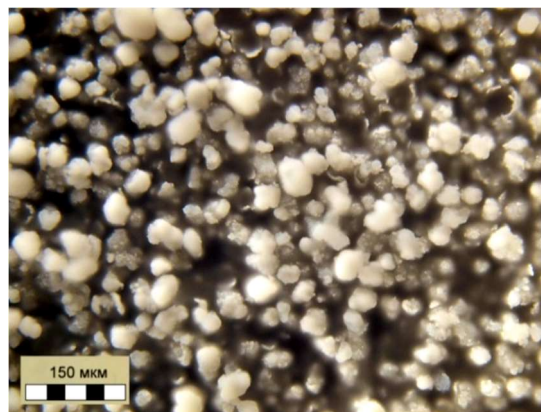


Рис. 1. Микрофотография использованного при проведении исследований порошка γ - Al_2O_3 ,

Известно [14, 15], что большинство свойств ИКВ определяется особенностями их получения, связанными с созданием полидисперсного распределения твердых частиц материала, которое обеспечивает высокую седиментационную устойчивость. Одновременно с этим параметром при формировании структуры стремятся достичь минимально возможных значений размеров частиц, а также определенного количества в ИКВ т.н. коллоидной составляющей – частично гидратированных с поверхности частиц наноразмерного уровня. Этот параметр во многом определяет склонность к стабилизации структуры, быстрому набору вязкости ИКВ и началу процесса отверждения [16]. Именно эти параметры во многом определяют и процесс гранулирования окатыванием пластично-вязких сред, какой является ИКВ на основе глинозема.

Получение заданного полидисперсного распределения частиц, обеспечивающее максимально возможное значение концентрации в ИКВ твердой фазы возможно в случае реализации управляемого процесса помола, т.е. выполнения определенного числа догрузок определенных порций материала при постоянном контроле основных параметров ИКВ – плотности, времени истечения, содержания твердой фазы и влажности. После помола высокоглиноземистые ИКВ, полученные по различным режимам, подвергались стабилизации путем гравитационного перемешивания в течении 2-3 ч с целью усреднения свойств в объеме материала и удаления захваченного в процессе получения воздуха. После стабилизации определялись их основные свойства. В результате нескольких помолов был разработан «быстрый» (160 мин) режим помола, при котором достигнуты приемлемые для грануляции ИКВ значения свойств: плотность – $2,09 \text{ г/см}^3$, время истечения – 65 с, концентрация твердой фазы (C_v) – 0,45, влажность – 25%.

Следует отметить, что приведенные значения свойств ИКВ установлены в результате исследования процесса грануляции на лабораторной установке, включающей следующие конструктивные элементы (рис. 2):

- лабораторный тарельчатый гранулятор с плоским днищем и определенной высотой бортов;
- дозатор ИКВ, представляющий собой емкость конической формы с фильерой в узкой части;

- вибрационный механизм, обеспечивающий равномерное дозирование ИКВ на тарель гранулятора;

- дозатор порошка γ -глинозема на поверхность тарели с вибрационным питателем;
- приемный лоток сформированных гранул.

Для упрочнения свежотформованных гранул производился их обдув холодным воздухом, в последствие производилась конвективная сушка теплым воздухом с температурой 120 °С.

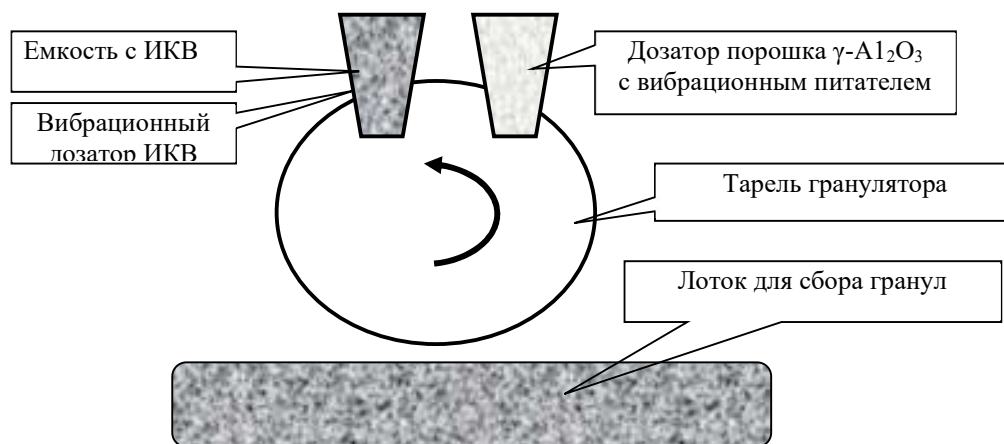


Рис. 2. Принципиальная схема экспериментальной установки

Как видно из принципиальной схемы установки (рис. 2) при вращении тарели на слой порошкообразного $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ толщиной 1...3 мм поступало ИКВ с определенным расходом в единицу времени.

Под воздействием удара о слой порошка на поверхности тарели гранулятора, капли ИКВ уплотнялись, при этом часть влаги инжектировалась на поверхность гранулы. Вместе с тем, центробежная сила, возникающая при вращении тарели, заставляла гранулы окатываться по этому слою, что приводило к уплотнению их поверхности.

В ходе экспериментов исследовались различные режимы работы гранулятора, при которых варьировались наиболее значимые для процесса параметры – скорость вращения и угол наклона тарели. В результате было установлено, что формирование гранул с необходимым диаметром эффективно осуществляется в диапазоне значений скорости вращения тарели от 10 до 15 об/мин, при вариациях угла ее наклона к горизонту – 40...50°. При уменьшении угла наклона менее 40° разгрузка сформированных гранул была затруднена – они задерживались бортом, накапливаясь в тарели. При большем 50° угле наклона нарушался равномерный слой порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ на поверхности тарели, частицы порошка скатывались с поверхности, накапливаясь

в нижней части, что приводило к нарушению режима окатывания и резкому сокращению выхода качественных гранул. Необходимо отметить, что средний диаметр гранул составил 3 мм, отклонения от среднего размера составило $\pm 0,3$ мм.

Для повышения прочности отформованные гранулы обдувались холодным воздухом, а затем подвергались сушке в сушильном шкафу при температуре 120 °С.

Внешний вид гранул, полученных в лабораторных условиях, представлен на рис. 3.



Рис. 3. Внешний вид гранул, полученных в экспериментальных условиях

Полученная таким образом партия гранул массой 30 кг подвергалась спеканию в индукционной печи в условиях промышленного производства заготовок из лейкосапфира. При проведении эксперимента было отмечено интенсивное

растрескивание значительного количества гранул за счет интенсивного термоудара, что в результате было связано с содержанием в гранулах 1...2 мас.% структурно связанной воды.

Для устранения этого технологически важного недостатка было решено термообработать

гранулы при температурах 1000 °С и 1200 °С. Значение температуры было выбрано на основании сведений [6] о полиморфных превращениях глинозема в процессе термообработки (рис. 4).

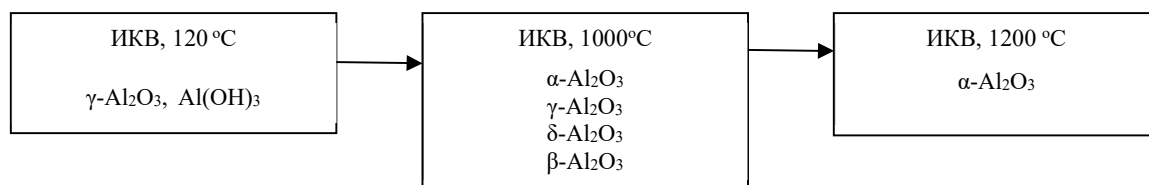


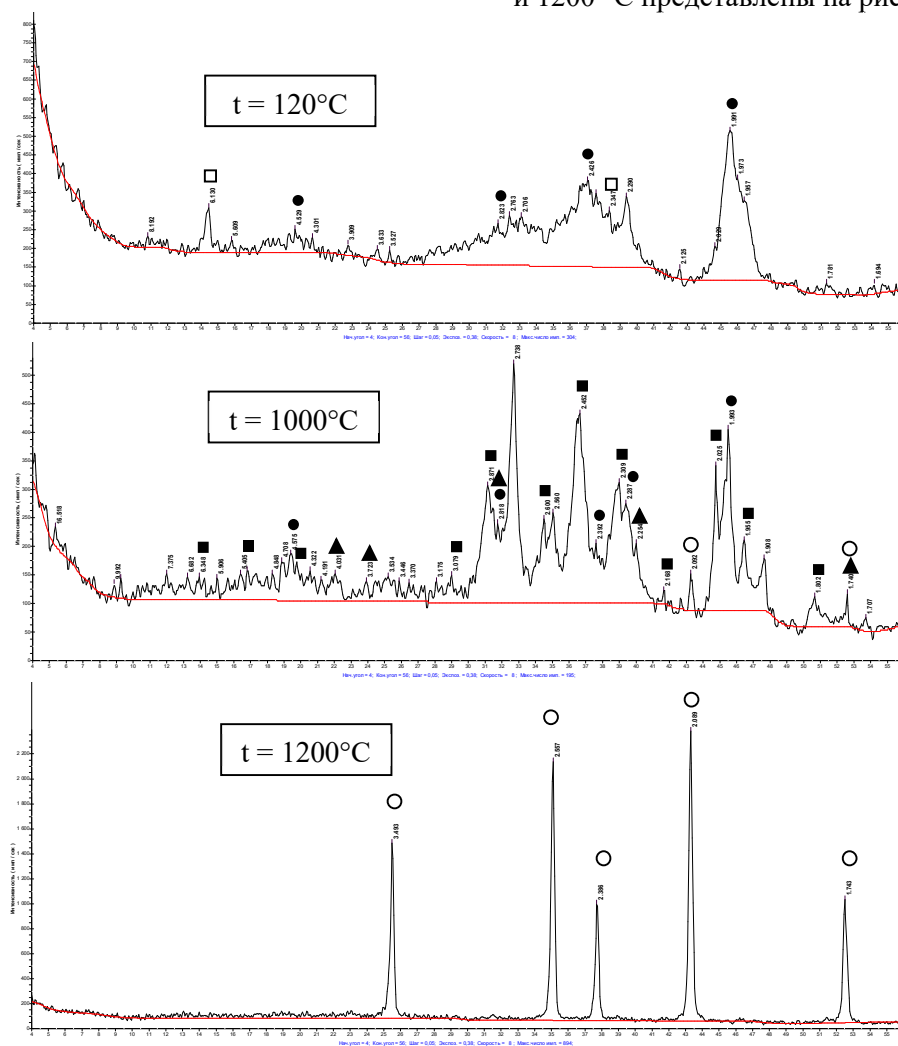
Рис. 4. Упрощенная схема полиморфных превращений Al₂O₃ в процессе нагрева

Термообработку лабораторной партии гранул проводили в муфельной электрической печи сопротивления с карбидкремниевыми электронагревателями при температуре 1200 °С.

Время термообработки изменялось в диапазоне от 0,5 до 2 часов.

Проверка завершения процесса модификации структуры гранул, сопровождающаяся полным переходом γ-Al₂O₃ в α-Al₂O₃, осуществля-

лась посредством рентгенофазового анализа, в результате которого был подтвержден факт протекания полиморфных модификаций, а по виду дифрактограмм (максимальной интенсивности рефлексов) было установлено оптимальное время процесса, необходимого для протекания полиморфных превращений в объеме каждой гранулы. Дифрактограммы гранул ИКВ после сушки при 120 °С и после спекания при 1000 °С и 1200 °С представлены на рис. 5.



■ – δ-Al₂O₃, ● – γ-Al₂O₃, ○ – α-Al₂O₃, ▲ – β-Al₂O₃, □ – Al(OH)₃.

Рис. 5. Дифрактограммы гранул ИКВ после термообработки при различных температурах

Из данных, представленных на рис. 4, следует, что при получении ИКВ на основе порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в ходе мокрого помола происходит частичное образование бемита $\text{Al}(\text{OH})_3$, что подтверждается рентгенограммой образцов высушенных при 120 °С. После термообработки при 1000 °С в материале наблюдается наличие γ -модификации, а также образуются промежуточные минеральные фазы $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ и начинает формироваться $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. При повышении температуры обжига до 1200 °С фазовый состав материала переходит в стабильное состояние, представленное $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Выполненные экспериментальные и исследования позволяют сделать вывод о возможности производства гранулированного $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ путем получения ИКВ из порошкообразного глинозема с последующей его грануляцией и двухступенчатой термообработкой. Несомненно, что перспективность описанного процесса получения гранулированного сырья для производства лейкосапфиров необходимо проверять в промышленных условиях при получении булей и определении их качественных характеристик, что позволит выявить необходимость корректировки параметров процесса и определить его оптимальные параметры.

**Работа выполнена в рамках Программы развития опорного университета на базе БГТУ им. В.Г. Шухова.*

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Вильке К.-Т. Выращивание кристаллов. Л., Недра. 1977. 600 с.
2. Метод Чохральского [электронный ресурс]. Режим доступа: https://ru.wikipedia.org/wiki/Метод_Чохральского (дата обращения 25.10.2017).
3. Метод Вернейля. [электронный ресурс]. Режим доступа: https://ru.wikipedia.org/wiki/Метод_Вернейля (дата обращения 25.10.2017).
4. Малюков С.П., Клуникова Ю.В. Оптимизация производства отечественного сапфира // Современная электроника. 2015. №6. С.24-32.
5. Метод Киропулоса [электронный ресурс]. Режим доступа: <https://sites.google.com/site/nanotehnologiiananomaterialy/metod-kiropulosa> (дата обращения 25.10.2017).
6. Оксид алюминия [электронный ресурс]/Режим доступа: <http://www.xumuk.ru/encyklopedia/181.html> (дата обращения 22.11.2017).
7. Оксид алюминия [электронный ресурс]/Режим доступа: http://www.chemport.ru/data/chemipedia/article_144.html (дата обращения 22.11.2017).
8. Оптический сапфир (лейкосапфир) [электронный ресурс]/Режим доступа: www.elektrosteklo.ru. ООО «Электростекло» - Материал сапфир оптический (лейкосапфир Al_2O_3) (дата обращения 27.11.2017)
9. Классен П.В., Гришаев И.Г. Основы техники гранулирования. М.: Химия, 1982 г. 272 с.
10. Классен П.В., Гришаев И.Г., Шомин И.П. Гранулирование. М.: Химия, 1991. 240 с.
11. Назаров В.И., Мелконян Р.Г., Калыгин В.Г. Техника уплотнения стекольных шихт. М.: Легпромбытиздат, 1985. 121 с.
12. Крашенинникова Н.С., Беломестнова Э.Н., Верещагин В.И. Критерии оценки формуемости стекольных шихт // Стекло и керамика. 1991. № 3. С. 15–17.
13. Способ получения гранул корунда. Патент SU 667527. Опубликовано 15.06.1979. Бюллетень М 22. Дата опубликования описания 15.06.79. С 04 В 35/10. Государственный комитет СССР по делам изобретений и открытий. УДК 666.762 (088. 8). Авторы изобретения Э. В. Дегтярева, И. Г. Орлова, И.И. Кабакова, Л.В. Рябко и И.Н. Рудяк. Заявитель Украинский научно-исследовательский институт огнеупоров.
14. Пивинский Ю. Е. Реология дисперсных систем, ВКВС и керамобетоны. Элементы нанотехнологий в силикатном материаловедении. Избранные труды: Том 3. СПб.: Политехника, 2012. 682 с.
15. Пивинский Ю.Е. Неформованные огнеупоры: Справочное издание в 2-х томах. Т.1. Книга 1. Общие вопросы технологии. 2-е изд. М.: Теплотехник, 2004. 448 с.
16. Пивинский Ю.Е., Онищук В.И., Дороганов В.А., Коробанова Е.В., Гливуц А.С., Евтушенко Е.И. Зависимость технологических параметров высококонцентрированных керамических и стекольных вяжущих суспензий сложных составов от химической природы твердой фазы // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2016. № 9. С. 175–182.

Информация об авторах

Коробанова Елена Викторовна, аспирант кафедры «Технология стекла и керамики».

E-mail: elvion@mail.ru

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.

Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

Онищук Виктор Иванович, кандидат технических наук, доцент кафедры «Технология стекла и керамики».

E-mail: viktor_onishchuk@mail.ru

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.

Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

Дороганов Владимир Анатольевич, кандидат технических наук, доцент кафедры «Технология стекла и керамики»

E-mail: dva_vadjik1975@mail.ru

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.

Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

Евтушенко Евгений Иванович, доктор технических наук, профессор, зав. кафедрой «Технология стекла и керамики».

E-mail: naukaei@mail.ru

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.

Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

Поступила в октябре 2017 г.

© Коробанова Е.В., Онищук В.И., Дороганов В.А., Евтушенко Е.И., 2017

Korobanova E.V., Onishchuk V. I., Doroganov V.A., Evtushenko E.I.
THE STUDY OF THE PROCESS OF GRANULATION ARTIFICIAL CERAMIC BINDER BASED ON ALUMINA

Artificial sapphire single-crystals have found wide application in electronic, optical, military and other industries. One of the promising areas of application of sapphire is used as the effective substrate for the production of led technology and microelectronics technology, the importance of which in human life is difficult to overestimate. Despite sufficient knowledge of the processes of synthesis of sapphire, the improvement of technology this material is being developed in various areas, among which important is still the problem of preparation of the raw materials used for the synthesis of this unique material.

Keywords: *alumina, methods and problems of granulation, artificial ceramic binder on the basis of γ -alumina granulation through pelletizing, thermal treatment of the granules.*

Information about the authors

Korobanova Elena Viktorovna, Postgraduate student

E-mail: elvion@mail.ru

Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov.

Russia, 308012, Belgorod, st. Kostyukova, 46.

Onishchuk Viktor Ivanovich, PhD, Assistant professor.

E-mail: viktor_onishchuk@mail.ru

Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov.

Russia, 308012, Belgorod, st. Kostyukova, 46.

Doroganov Vladimir Anatol'yevich, PhD, Assistant professor.

E-mail: dva_vadjik1975@mail.ru

Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov.

Russia, 308012, Belgorod, st. Kostyukova, 46.

Evtushenko Evgeniy Ivanovich, PhD, Professor.

E-mail: naukaei@mail.ru

Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov.

Russia, 308012, Belgorod, st. Kostyukova, 46.

Received in October 2017

© Korobanova E.V., Onishchuk V.I., Doroganov V.A., Evtushenko E.I., 2017