

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК
C01F 7/02 (2025.01)

(21)(22) Заявка: 2025101627, 27.01.2025

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
27.01.2025Дата регистрации:
18.07.2025

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 27.01.2025

(45) Опубликовано: 18.07.2025 Бюл. № 20

Адрес для переписки:

308015, г. Белгород, ул. Победы, 85, НИУ
"БелГУ", Шевцова Ирина Владимировна

(72) Автор(ы):

Трубицын Михаил Александрович (RU),
Воловичева Наталья Александровна (RU),
Лисняк Виктория Владимировна (RU),
Морозова Наталья Александровна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
образования "Белгородский государственный
национальный исследовательский
университет" (НИУ "БелГУ") (RU)(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: RU 2791045 C1, 01.03.2023. RU
2015105 C1, 30.06.1994. RU 2766630 C1,
15.03.2022. RU 2126364 C1, 20.02.1999. CN
104229844 B, 25.01.2017.

(54) Способ получения реактивного альфа-оксида алюминия

(57) Реферат:

Изобретение относится к области химической технологии, а именно к способам получения реактивного альфа-оксида алюминия (α -Al₂O₃). Способ получения реактивного α -Al₂O₃ включает сухой помол глинозема в шаровой мельнице. В качестве исходного сырья используют металлургический оксид алюминия с медианным размером частиц D₅₀ 9-22 мкм, содержащий кристаллические фазы γ -Al₂O₃ и θ -Al₂O₃. В полученную шихту вводят добавку, включающую оксид хрома (Cr₂O₃) в количестве 5 мол. % в пересчете на ион Cr³⁺ и фторид аммония (NH₄F) в количестве 0,5-1,5 мол. % в пересчете на ион F⁻. Далее добавляют воду до получения

пастообразного состояния. Готовят брикеты путем укладки в формы и высушивают до постоянной массы при температуре 110±15°C. Брикеты подвергают кальцинации при температуре 1200-1450°C в течение 2 часов. Далее продукты обжига дробят, а затем измельчают в шаровой мельнице в течение 2-6 часов. К продуктам обжига перед началом измельчения сверх массы добавляют 0,05 % полиэтиленгликоля. Обеспечивается снижение температуры синтеза реактивного альфа-оксида алюминия и повышение шлакоустойчивости корундовой керамики, изготовленной с использованием высокодисперсных порошков реактивного альфа-оксида алюминия. 1 ил., 2 табл., 3 пр.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC
C01F 7/02 (2025.01)

(21)(22) Application: **2025101627, 27.01.2025**

(24) Effective date for property rights:
27.01.2025

Registration date:
18.07.2025

Priority:

(22) Date of filing: **27.01.2025**

(45) Date of publication: **18.07.2025** Bull. № 20

Mail address:

**308015, g. Belgorod, ul. Pobedy, 85, NIU "BelGU",
Shevtsova Irina Vladimirovna**

(72) Inventor(s):

**Trubitsyn Mikhail Aleksandrovich (RU),
Volovicheva Natalia Aleksandrovna (RU),
Lisniak Viktoriia Vladimirovna (RU),
Morozova Nataliia Aleksandrovna (RU)**

(73) Proprietor(s):

**federalnoe gosudarstvennoe avtonomnoe
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego
obrazovaniia "Belgorodskii gosudarstvennyi
natsionalnyi issledovatel'skii universitet" (NIU
"BelGU") (RU)**

(54) **METHOD OF PRODUCING REACTIVE ALPHA-ALUMINIUM OXIDE**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to chemical engineering, specifically to methods of producing reactive alpha-aluminium oxide (α -Al₂O₃). Method of producing a reactive α -Al₂O₃ includes dry grinding of alumina in a ball mill. Raw material used is metallurgical aluminium oxide with median particle size D₅₀ 9-22 mcm, containing crystalline phase γ -Al₂O₃ and θ -Al₂O₃. Into obtained charge additive is added, including chromium oxide (Cr₂O₃) in amount of 5 mol. % in terms of Cr³⁺ ion and ammonium fluoride (NH₄F) in amount of 0.5-1.5 mol. % in terms

of F⁻ ion. Then one adds water till paste-like condition is obtained. Briquettes are prepared by laying into moulds and dried to constant mass at temperature 110±15 °C. Briquettes are subjected to calcination at temperature 1200-1450 °C for 2 hours. Further, the roasting products are crushed and then ground in a ball mill for 2-6 hours. Before grinding, 0.05 % polyethylene glycol is added to the roasting products.

EFFECT: low synthesis temperature of reactive alpha-aluminium oxide and high slag resistance of corundum ceramic made using finely dispersed powder of reactive alpha-aluminium oxide.

1 cl, 1 dwg, 2 tbl, 3 ex

Изобретение относится к области химической технологии, а именно к способам получения реактивного альфа-оксида алюминия (α - Al_2O_3), который используется как высокодисперсный компонент при производстве биосовместимой, конструкционной и технической корундовой керамики, как компонент матричных систем в технологии

низкоцементных огнеупорных литевых масс, а также в качестве катализатора, адсорбента, абразивного материала.

Высокодисперсные порошки α - Al_2O_3 в англоязычной технической терминологии известны как реактивный глинозем (Reactive alumina). В реактивном глиноземе материал диспергирован до размера первичных кристаллов (0,5 - 2 мкм). Для многотоннажного производства тонко- и ультрадисперсного активированного α - Al_2O_3 в качестве исходного сырья в настоящее время используют, как правило, кальцинированный глинозем. Такой реактивный глинозем получают термообработкой (кальцинацией) байеровского гидроксида алюминия от 1300 до 2000°C. На размеры образующихся кристаллов α -оксида алюминия влияют как температура, так и скорость кальцинации. Чем выше температура кальцинации, тем больше размер плотных первичных кристаллов и содержание Al_2O_3 в α -форме. Это в свою очередь существенно влияет на

размолоспособность материала и медианный размер частиц D_{50} реактивного глинозема. Далее кальцинированный глинозем подвергают сухому или мокрому измельчению до размера первичных кристаллов в вибрационных, струйных и шаровых мельницах [Воробьев Н.Д. Моделирование процесса измельчения в шаровых мельницах // Горный журнал. 2004. №5. С. 65 - 68].

Известно, что при синтезе α - Al_2O_3 из разных прекурсоров (байеровского гидроксида алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$, низкотемпературных модификаций Al_2O_3) используют минерализующие добавки разного состава, существенно влияющие на процессы полиморфных превращений, морфологию и размер частиц готового продукта.

Авторами статьи Effect of AlF_3 seed concentrations and calcination temperatures on the crystal growth of hexagonally shaped α -alumina powders [H. S. Kim, N. Park, T. J. Lee, M. Kang / Ceram. Int. 2015. - Vol. 40. - P. 3813-3818] исследовано влияние фторид-ионов на размер образующихся кристаллов α - Al_2O_3 . Показано, что добавка приводит к снижению температуры образования α -фазы, а также влияет на размер и морфологию частиц и обеспечивает интенсификацию процессов роста первичных кристаллов α - Al_2O_3 и низкую температуру кальцинации.

Влияние введения хромсодержащей добавки (Cr_2O_3) на микроструктуру и физико-механические свойства корундовых образцов, полученных методом горячего прессования при 1500°C, представлено в научной статье Effect of Cr_2O_3 addition on microstructural evolution and mechanical properties of Al_2O_3 [D. Riu, Y. Kong, H. Kim // J. Eur. Ceram. - 2000. - Vol. 10. - P. 1475-1481]. При введении небольших количеств Cr_2O_3 (2 и 5 мол. %) зерна α - Al_2O_3 становились крупнее и характеризовались бимодальным распределением. Отмечено, что вязкость разрушения, трещиностойкость, твердость и модуль упругости таких образцов были значительно повышены при введении менее 5 мол. % Cr_2O_3 . Однако механическая прочность всех изученных образцов, содержащих Cr_2O_3 , снижалась. При увеличении концентрации вводимого оксида хрома до 10 мол. % принципиальных изменений структурно-морфологических характеристик зерен α -глинозема не наблюдалось.

Известен патент KR1020040077294, в котором представлен Способ приготовления сверхтонкого порошка оксида алюминия путем введения полимерных материалов в раствор, содержащий ионы алюминия, или гидроксид алюминия, или суспензию гамма-оксида алюминия. Наноразмерный порошок α -оксида алюминия (α - Al_2O_3) получают с помощью следующих этапов: добавление полимерных материалов или полимеризованных органических соединений к раствору $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, AlCl_3 или $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, либо к свежесозданному $\text{Al}(\text{OH})_3$, либо к суспензии гамма- Al_2O_3 . В качестве органических добавок используют низкомолекулярные органические вещества, такие как этиленгликоль и глицин; далее проводят измельчение затвердевшей карбидной смолы, содержащей ионы алюминия и осуществляют последующую кальцинацию карбидного порошка при температуре 1000 - 1200°C для перехода аморфного оксида алюминия в α -форму. Оставшиеся карбиды удаляют из полученного продукта путем термообработки прокаленного порошка при 600°C на воздухе. Предлагаемый способ предусматривает большое количество технологических операций, необходимость введения различных органических веществ и не может быть использован для организации многотоннажного производства.

Наиболее близким к предлагаемому техническому решению, взятому за прототип, является патент RU 2791045 (опубл. 01.03.2024), где описан Способ получения реактивного альфа-оксида алюминия, включающий сухой помол глинозема в шаровой мельнице при использовании мелющих тел цилиндрической формы объемом $6,3 \text{ см}^3$ каждое и объемной загрузке барабана мелющими телами 35%. В качестве исходного сырья используется металлургический оксид алюминия с медианным размером частиц D_{50} , составляющим 9 - 22 мкм , содержащий кристаллические фазы γ - Al_2O_3 и θ - Al_2O_3 , в который вводят комплексную добавку-минерализатор - дихромат аммония в количестве $0,005$ - $0,5 \text{ мол.}\%$ в пересчете на хром, далее в полученную шихту добавляют воду до получения пастообразного состояния, готовят брикеты путем укладки в формы и высушивают до постоянной массы при температуре $110 \pm 15^\circ\text{C}$, после чего брикеты подвергают кальцинации при температуре 1350 - 1550°C в течение 3 ч , далее продукты обжига дробят, к кальцинированному глинозему сверх массы добавляют $0,05 \%$ полиэтиленгликоля, а затем измельчают в шаровой мельнице при использовании мелющих тел цилиндрической формы объемом $6,3 \text{ см}^3$ каждое и объемной загрузке барабана мелющими телами 35% в течение 2 - 8 ч . В результате сухого помола получают порошки реактивного альфа-оксида алюминия со средним размером первичных кристаллов $0,5$ - 1 мкм и удельной поверхностью более $27000 \text{ см}^2/\text{г}$.

Технической задачей предлагаемого технического решения является расширение арсенала средств путем разработки способа получения реактивного альфа-оксида алюминия.

Техническим результатом предлагаемого технического решения является снижение температуры синтеза хромсодержащего реактивного альфа-оксида алюминия до 1200°C .

Второй технический результат - повышение шлакоустойчивости корундовой керамики, изготовленной с использованием высокодисперсных порошков реактивного альфа-оксида алюминия

Для реализации поставленных задач предложен способ получения реактивного альфа-оксида алюминия, который осуществляют следующим способом:

В качестве исходного сырья используют коммерчески доступный металлургический оксид алюминия с медианным размером частиц $D_{50} \sim 9$ - 22 мкм , содержащий

кристаллические фазы γ - Al_2O_3 и θ - Al_2O_3 . Для приготовления шихты металлургический оксид алюминия смешивают с комплексной минерализующей добавкой, включающей оксид хрома (Cr_2O_3) в количестве 5 мол. % в пересчете на ион Cr^{3+} и фторид аммония

(NH_4F) в количестве 0,5-1,5 мол. % в пересчете на ион F^- . К полученной шихте добавляют воду до получения пастообразного состояния, затем готовят брикеты путем укладки в формы и высушивают до постоянной массы при температуре $110 \pm 15^\circ\text{C}$. Далее брикеты подвергают кальцинации при температуре 1200 - 1450 $^\circ\text{C}$ в течение 2 часов. В указанном интервале температур происходит переход γ - Al_2O_3 и θ - Al_2O_3 в α - Al_2O_3 . Продукты обжига дробят, а затем подвергают измельчению в шаровой мельнице в течение 2 - 6 часов при использовании мелющих тел цилиндрической формы объемом 6,3 см³ каждое, и объемной загрузке барабана мелющими телами 35 %, при скорости вращения барабана, равной 100 об/мин. Скорость вращения барабана шаровой мельницы зависит от технических характеристик оборудования и не влияет на осуществление предлагаемого способа получения реактивного альфа-оксида алюминия. Коэффициент К, характеризующий соотношение объема измельчаемого материала к объему пустот между мелющими телами во всех случаях принимают равным 1. К кальцинированному глинозему перед началом измельчения сверх массы добавляют 0,05 %

полиэтиленгликоля.

Отличительной особенностью предлагаемого способа получения реактивного альфа-оксида алюминия является введение в исходную шихту комплексной минерализующей добавки - оксида хрома (Cr_2O_3) и фторида аммония (NH_4F), а также снижение температуры синтеза до 1200-1450 $^\circ\text{C}$. Синергетическое действие вводимой комплексной минерализующей добавки, содержащей фторид-ион и катион хрома (III), обеспечивает формирование твердого раствора Cr^{3+} в поверхностном слое частиц α - Al_2O_3 и оптимальную дисперсность при температурах 1200-1350 $^\circ\text{C}$. Наличие такого поверхностного хромсодержащего твердого раствора существенно улучшает размолоспособность материала после кальцинации, а также обеспечивает повышение шлакоустойчивости корундовой керамики, изготовленной из высокодисперсных порошков хромсодержащего реактивного альфа-оксида алюминия.

Примеры реализации изобретения.

Пример 1

К металлургическому оксиду алюминия с медианным размером частиц $D_{50} \sim 9 - 22$ мкм, содержащему кристаллические фазы γ - Al_2O_3 и θ - Al_2O_3 , добавляют комплексную минерализующую добавку, содержащую оксид хрома (Cr_2O_3) в количестве 5 мол. % в пересчете на ион Cr^{3+} и фторид аммония (NH_4F) в количестве 0,5-1,5 мол. % в пересчете на ион F^- . К полученной шихте добавляют воду до получения пастообразного состояния, затем готовят брикеты путем укладки в формы и высушивают до постоянной массы при температуре $110 \pm 15^\circ\text{C}$. Далее брикеты подвергают кальцинации при температуре 1200 - 1450 $^\circ\text{C}$ в течение 2 часов. Далее продукты обжига дробят, а затем проводят измельчение в шаровой мельнице в течение 2-6 часов при использовании мелющих тел цилиндрической формы объемом 6,3 см³ каждое, и объемной загрузке барабана мелющими телами 35 %, при скорости вращения барабана, равной 100 об/мин., при этом к продуктам кальцинации перед началом измельчения сверх массы добавляют 0,05 % полиэтиленгликоля.

На фиг. 1 отображены результаты определения фазового состава продуктов кальцинации исходного металлургического глинозема (контроль), металлургического глинозема с предварительным введением добавки Cr_2O_3 в количестве 5 мол. % в пересчете на Cr^{3+} и металлургического глинозема с предварительным введением комплексной минерализующей добавки, включающей Cr_2O_3 в количестве 5 мол. % в пересчете на Cr^{3+} и NH_4F в количестве 0,5-1,5 мол. % в пересчете на ион F^- .

Данными, приведенными на фиг. 1 подтверждается, что получаемые продукты кальцинации представляют собой глинозем в альфа-модификации. Содержание фазы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ достигает 100 %. При изоморфном замещении катионов Al^{3+} в кристаллической решетке оксида алюминия на катионы Cr^{3+} происходит смещение максимума дифракционных пиков в сторону меньших углов 2θ по сравнению с контрольным образцом α -оксида алюминия, синтезированным без введения добавок-минерализаторов. Это является подтверждением образования твердого раствора в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$. Также подтверждается, что температура кальцинации, равная 1200°C , является достаточной для образования твердого раствора при синтезе реактивного альфа-оксида алюминия в присутствии комплексной минерализующей добавки, включающей Cr_2O_3 и NH_4F . Максимальная температура присутствия фторид-ионов в системе составляет 1300°C . Выше указанной температуры происходит разложение фторсодержащей минерализующей добавки и полное удаление F^- из системы. При температуре 1450°C процессы образования поверхностного твердого раствора остаются без изменений.

Пример 2

В примере 2 к металлургическому оксиду алюминия с медианным размером частиц $D_{50} \sim 9\text{-}22$ мкм, содержащему кристаллические фазы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, добавляют комплексную минерализующую добавку, содержащую оксид хрома (Cr_2O_3) в количестве 5 мол. % в пересчете на ион Cr^{3+} и фторид аммония (NH_4F) в количестве 0,5-1,5 мол. % в пересчете на ион F^- . К полученной шихте добавляют воду до получения пастообразного состояния, затем готовят брикеты путем укладки в формы и высушивают до постоянной массы при температуре $110 \pm 15^\circ\text{C}$. Далее брикеты подвергают кальцинации при температуре 1200°C в течение 2 часов. Далее продукты обжига дробят, а затем проводят измельчение в шаровой мельнице в течение 2-6 часов при использовании мелющих тел цилиндрической формы объемом $6,3 \text{ см}^3$ каждое, и объемной загрузке барабана мелющими телами 35 %, при скорости вращения барабана, равной 100 об/мин., при этом к продуктам кальцинации перед началом измельчения сверх массы добавляют 0,05 % полиэтиленгликоля. Влияние состава вводимой минерализующей добавки на гранулометрический состав полученных порошков реактивного альфа-оксида алюминия, приведены в таблице 1.

Таблица 1

Количество вводимой добавки, мол. %	Медианный размер частиц в порошках после 6 ч измельчения, мкм	Среднее содержание субмикронной фракции (≥ 1 мкм), %
0 (контроль)	1,68	34,0
1,0 мол. % F^-	2,48	23,5
5 мол. % Cr^{3+} + 0,5 мол. % F^-	1,14	37,8

5 мол.% Cr^{3+} + 1,0 мол.% F^-	1,77	32,0
5 мол.% Cr^{3+} + 1,5 мол.% F^-	1,82	30,5

Данными, приведенными в таблице, подтверждается, что без введения комплексной минерализующей добавки получить отдельные первичные кристаллы альфа-оксида алюминия путем измельчения в шаровой мельнице невозможно, контрольный образец реактивного альфа-оксида алюминия представлен преимущественного агломератами частиц с медианным размером 1,68 мкм. При введении в качестве минерализующей добавки только F^- в количестве 1,0 мол. % медианный размер отдельных первичных кристаллов альфа-оксида алюминия составляет 2,48 мкм на ряду с невысоким содержанием субмикронной фракции - 23,5%. При введении комплексной минерализующей добавки, предполагающей наличие 5 мол % Cr^{3+} и 1 мол. % F^- , медианный размер кристаллитов альфа-оксида алюминия составляет 1,77 мкм, содержание субмикронной фракции - 32 %. Это объясняется низкотемпературным энергос затратным процессом образования твердого раствора Cr^{3+} в решетке Al_2O_3 (см. пример 1). Поэтому присутствие 1 мол % фторид-ионов не приводит к чрезмерному росту первичных кристаллов, а обеспечивает оптимальную дисперсность реактивного альфа-оксида алюминия. Увеличение концентрации фторид-ионов до 1,5 мол.% в комплексной минерализующей добавке приводит к активному зародышеобразованию, т.е. возникновению большого количества центров кристаллизации, что в свою очередь препятствует росту кристаллов альфа-оксида алюминия.

Пример 3

Влияние вводимой при синтезе реактивного альфа-оксида алюминия комплексной минерализующей добавки на шлакоустойчивость получаемой корундовой керамики оценивали статическим методом. Для испытания методом одноосного прессования были изготовлены полуфабрикаты размером 50×50 мм из порошков реактивного альфа-оксида алюминия, синтезированных без использования добавки-минерализатора (контроль), с использованием добавки NH_4F в концентрации 1 мол. % в пересчете на F^- и комплексной добавки, содержащей Cr_2O_3 и NH_4F в концентрациях, соответствующих 5 мол. % Cr^{3+} и 1 мол.% F^- . Полученные прессованные полуфабрикаты подвергали обжигу при 1550°C. Далее для исследования шлакоустойчивости в заранее отформованные углубления (диаметром и глубиной 20мм) на поверхности спеченных образцов засыпали навеску металлургического шлака весом 3г. После этого подготовленные образцы выдерживали в течение 2 ч при температуре 1450°C в высокотемпературной печи. По окончании выдержки образцы охлаждали и распиливали на две части алмазным инструментом по оси симметрии. Далее на распиле для каждого образца измеряли степень пропитки и степень разъедания. В таблице 2 приведены средние значения для 5 образцов каждого состава.

Таблица 2

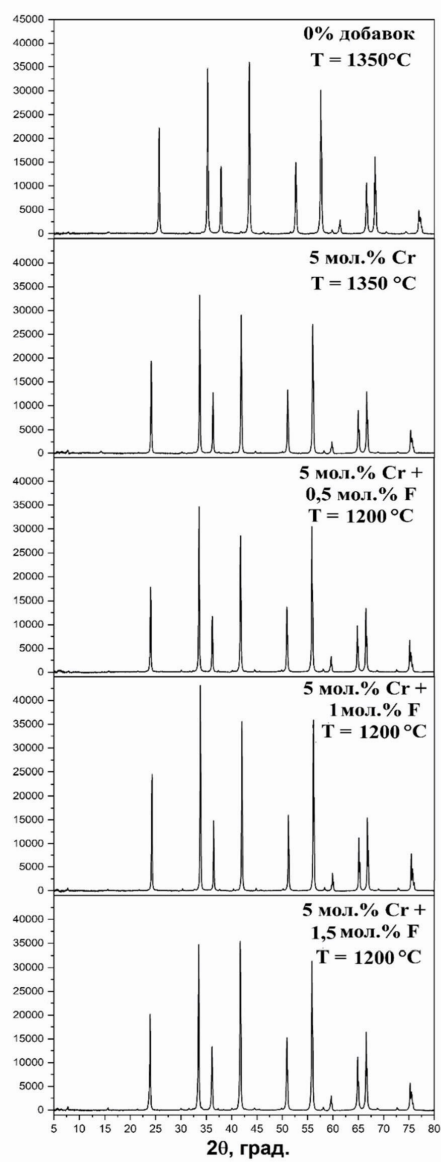
Образец	Степень пропитки, %	Степень разъедания, %
Контроль	10	5
0 мол.% Cr^{3+} + 1,0 мол.% F^-	12	6
5 мол.% Cr^{3+} + 1,0 мол.% F^-	5	2

Данными, приведенными в таблице 2 подтверждается, что образцы на основе реактивного альфа-оксида алюминия, синтезированного в присутствии комплексной минерализующей добавки, включающей 5 мол.% Cr^{3+} + 1,0 мол.% F^- обладает наибольшей величиной шлакоустойчивости.

В результате приведенных примеров подтверждено решение поставленных технических задач: снижение температуры синтеза хромсодержащего реактивного альфа-оксида алюминия до 1200°C и повышение шлакоустойчивости корундовой керамики, изготовленной с использованием высокодисперсных порошков реактивного альфа-оксида алюминия.

(57) Формула изобретения

Способ получения реактивного альфа-оксида алюминия, включающий сухой помол глинозема в шаровой мельнице при использовании мелющих тел цилиндрической формы объемом $6,3 \text{ см}^3$ каждое, и объемной загрузке барабана мелющими телами 35 %, при этом в качестве исходного сырья используют металлургический оксид алюминия с медианным размером частиц D_{50} , составляющим 9–22 мкм, содержащий кристаллические фазы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, затем в полученную шихту вводят добавку, далее добавляют воду до получения пастообразного состояния, готовят брикеты путем укладки в формы и высушивают до постоянной массы при температуре $110 \pm 15^\circ\text{C}$, после чего брикеты подвергают кальцинации, далее продукты обжига дробят, а затем измельчают в шаровой мельнице при указанных технологических параметрах, при этом к продуктам обжига перед началом измельчения сверх массы добавляют 0,05 % полиэтиленгликоля, отличающийся тем, что в полученную шихту вводят комплексную минерализующую добавку, включающую оксид хрома (Cr_2O_3) в количестве 5 мол. % в пересчете на ион Cr^{3+} и фторид аммония (NH_4F) в количестве 0,5–1,5 мол. % в пересчете на ион F^- , а брикеты подвергают кальцинации при температуре 1200–1450 $^\circ\text{C}$ в течение 2 часов, при этом продукты обжига измельчают в шаровой мельнице в течение 2–6 часов при указанных технологических параметрах.



Фиг. 1