Изследване влиянието на добавки при синтеза на магнезиален шпинел

Снежана Корудерлиева, Иван Чомаков , Златка Великова, Ганка Колчакова

Investigation on the influence of additives on the formation of alumina-magnesia spinel: *The influence of additives on formation alumina – magnesia spinel from chemical obtained batch are studied. The date received by a X-ray analysis, show that B_2O_3, V_2O_5 and LiF decrease the temperature of spinel synthesis up to 300-400^{0}C.*

Key words: *dopped alumina-magnesia spinel,reactivity,spinel formation kinetics*

ВЪВЕДЕНИЕ

Алумомагнезиевият шпинел по физико-химични свойства се явява понастоящем един от най-перспективните конструкционни материали. Високите температури на синтеза му от механични смеси на MgO и Al_2O_3, както и високите температури на изпичане на готовите изделия (1700-1750^{0}C), ограничават широкото му приложение. Получаването на плътна керамика от шпинела е трудно, независимо от направените многобройни опити за синтиз на шпинела с използване на минерализатори, разпрашителен пиролиз, термична обработка и др.[1-2]. Проведени са редица изследвания за получаване на алумомагнезиев шпинел по методите на финия химичен синтез на основа метода на съутаяване [3-5]. Използването на такива методи е особено целесъобразно за синтез на много труднотопими съединения, към които се отнасят ред практически важни материали шпинелен тип.

ИЗЛОЖЕНИЕ

Цел на настоящия експеримент е изследване влиянието на добавки при синтеза на основната кристална фаза на благороден шпинел чрез използване на химичен метод и термично разлагане на соли.

Изследванията са проведени със 7 работни маси. За изготвяне на маси A-A_2 като суровини са използвани алуминиево-амониева стипца $(NH_4)_2SO_4.Al_2(SO_4)_3.24H_2O$ и магнезиа алба $4MgCO_3.Mg(OH)_2.4H_2O$. Добавките се внасят под формата на H_3BO_3 и NH_4VO_3. За получаване на маси B-B_3 е проведено утаяване на металните йони с водоразтворим полимер. Като утаяващ агент е използван полифункционален водоразтворим полимер - „Лаксин”, който е обработен допълнително с NH_4OH и притежава над 70% лесно заместими функционални групи в полимерната верига. При прибавяне на водни разтвори на $AlCl_3.6H_2O$ и $MgCl_2.6H_2O$ към разтвора на водоразтворимия, полимер Al^{3+} и Mg^{2+}, омрежват две или повече вериги, като се образува водонеразтворима органична сол. Към получената бяла пихтиеста маса се внасят добавките - LiF ,разтворен в HNO_3 и B_2O_3 под формата на H_3BO_3. Химичният състав на масите е представен в Табл.1

Таблица 1 Химичен състав на масите

Маса ,№	MgO, mass.%	Al_2O_3, mass.%	B_2O_3, mass.%	V_2O_3, mass.%	LiF, mass.%
A	28,30	71,70			
A_1	27,75	70,25	2,0	-	-
A_2	27,75	70,25	-	2,0	-
B	28,30	71,70			
B_1	27,80	71,20			1,0
B_2	27,55	70,95			1,5
B_3	27,75	70,25	1,0		1,0

За проследяване синтеза на шпинелната фаза, опитните маси са накалени в кварцови тигли при температури 800,900 и 1000^{0}C за маси B-B_3 и 900,1000 и 1100^{0}C за маси A-A_2. ДТА анализът на накалените маси показва, че при състави A-A_3 загубата на маса за състава без добавка при температура на накаляване 1100^{0}C е 2,86%, при 1000^{0}C – 6,53%, докато за съставите с добавки още при 1000^{0}C се наблюдава по-малка загуба на маса (1,62;1,97%). За съставите от серията B при 900^{0}C не се наблюдават загуби на маса, което показва, че разлагането е протекло напълно. Незавършилият процес на термично разлагане при състави A може да се отрази върху спичането на шпинела. Вероятно непълното разлагане е в резултат на използването като изходна суровина на алуминеаво-амониева стипца, разлагането на която протича при по-високи температури. Установено е, че за активиране на твърдофазните реагенти, голяма роля играят и собствените микродобавки, т.е. примеси, обусловени от химичната предистория. Типичен пример е γ- Al_2O_3, получен от алуминиево- амониева стипца. Той свързва структурно сярата, координацията на която в сулфатния йон е много сходна с координацията на катиона в тетраедричните възли на кубичната опаковка на γ- алумооксидния шпинел. Присъствието на структурно свързана сяра, в тетраедричните възли на шпинелната структура, силно затруднява превръщането на последната и е свързано с изменение порядъка на анионните слоеве при прехода от кубична структура към хексагонална. В това се крие аномално високата стабилност на γ- Al_2O_3, получен от алуминиево – амониева стипца. В резултат на това, алуминиевият оксид, получен от алуминиево-амониева стипца, съхранява активното си състояние при високи температури (ефект на Хедвал).

Шпинелообразуването е проследено чрез РФА. За съставите от серия A процесът на шпинелообразуване започва при 900^{0}C. За стехиометричния състав наличие само на шпинелни пикове се регистрира при 1000^{0}C, като при 1100^{0}C шпинелообразуването завършва напълно. Внасянето на добавките от B_2O_3 и V_2O_5 понижава температурата на пълен синтез със 100^{0}C (в сравнение със стехиометричния състав) – на дифрактограмите на тези състави се откриват характерните само за шпинела отражения, след накаляване при 900^{0}C и пълен синтез при 1000^{0}C. Внесените добавки понижават температурата на синтез с 200-300^{0}C в сравнение с шпинел получен от изходни суровини – оксиди[6].

За съставите от серия B, масата със стехиометричен състав, накалена при 800^{0}C на дифрактограмите се наблюдават характерни пикове за свободни MgO и γ-Al_2O_3. При 900^{0}C се наблюдават първите пикове характерни за шпинела, като процесът завършва напълно при 1000^{0}C. При масите с добавка LiF още при 800^{0}C се регистрират характерни пикове за шпинела. При 900^{0}C има само пикове характерни на шпинела. Интензивността на пиковете, за двата състава с добавка от LiF – 1 и1,5 mass.% е почти еднаква при всички температури на накаляване. При комбинираната добавка, пълният синтез завършва също при 900^{0}C. Добавките от 1 и1,5 mass.% LiF и комбинирана добавка от 2 mass.% (LiF и B_2O_3) благоприятстват синтеза на шпинел, вследствие образуването на дефекти в кристалната решетка, в резултат на което температурата на завършване на процеса с 300-400^{0}C, в сравнение с методите на синтез от чисти оксиди.

Степента на синтез е проследена и чрез комплексонометрично определяне съдържанието на свободен MgO(Табл.2). Вижда се, че при масите с добавки протича по-интензивно шпинелообразуване. При тях се открива по-малко непрореагирал MgO, което съответства на по-висок процент реагирал MgO, спрямо внесеното количество. За състави A реагиралият MgO нараства от 89% за стехиометричния състав до 94% за съставите с добавки. За състави от серия B той нараства от 91,8% до 97,5%. Данните от Табл. 2 за състави от серия A са в съответствие с резултатите от ДТА, което предполага, че поради непълното разлагане на стипцата, MgO не реагира напълно. Добавката от 1 mass.% LiF най-силно интензифицира процеса на

шпинелообразуване. Много вероятно е увеличаването съдържанието на добавка на 2 mass.% да затруднява шпинелообразуването, тъй като за състави A_1 , A_2 и B_3 процентът реагирал MgO е приблизително еднакъв.

Таблица 2 Количеството на свободен MgO

Маса,№	Свободен MgO, %	Реагирал MgO, % от внесения
A	3,08	89,12
A_1	1,79	93,55
A_2	1,99	92,83
B	2,31	91,80
B_1	0,70	97,50
B_2	1,41	94,90
B_3	1,52	93,70

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1.Установено е, че магнезия алба и амониево-алуминиева стипца (термично разлагане на соли), могат да бъдат използвани за синтез на алуминиево магнезиев шпинел

2.Добавки от 2mass.%B_2O_3 и 2mass.%V_2O_5 понижават температурата на синтез на шпинела с 200-300^{0}C.

3.При използване метода на съутаяване на металните катиони с водоразтворим полимер и добавки от LiF – 1 и1,5 mass.% и комбинирана добавка 2 mass.% (LiF и B_2O_3) началото на шпинелообразуване е при температури по-ниски от 800^{0}C.

4.Използването на добавки от 1 и1,5 mass.% LiF и комбинирана добавка (1 mass.% LiF + 1mass.%B_2O_3) понижава температурата на синтез на шпинела с 300-400^{0}C, в сравнение със състави при изходни суровини оксиди (1300-1400^{0}C)

ЛИТЕРАТУРА

[1] Pasquier J.F., Komarneni S., Ray R. Sinthesis of $MgAl_2O_4$ spinel: seeding effects on the formation temperature,J.Mater.Sci.,1991,26,3797-3802

[2] Zhang Zh., Li N, Effect of polymorphism of Al_2O_3 on the synthesis of magnesium aluminate spinel, Ceram.Intern., 2005, 31, 583-589

[3] Бобкова Н.М., Радион Е.В., Поповская Н.Ф., Получение керамики на основе химически осажденной алюмомагниевой шпинели, Огнеупоры и техническая керамика, 2004,7, 29-33

[4] Ледовская Е.Г., Габелков С.В., Литвиненко Л.М., Низкотемпературый синтез магний-алюминиевой шпинели, вопросы атомной науки и техники-Серия:Вакуум чистые материалы, сверхпроводники, 2006,15,1,160-162

[5] Burtan N.q Vlaicu S. Spinellpulver durch eine neue Variante der Koprezipitation, Keram.Z., 1994,46,2,85-88

[6] Корудерлиева С., Т. Гавраилова, Синтез и спичане магнезиев шпинел, Шести международен симпозиум “Техномат`2004”,2004, том 2, 95-102.

За контакти:

Доц. д-р Снежана Корудерлиева, Катедра “Технология на водата, неорганичните вещества и силикати”, Университет „Проф. д-р Асен Златаров” Бургас”, тел.: 056-858 262, e-mail:sneko@abv.bg

Докладът е рецензиран.