

Изследвания върху интензифициране синтеза на магнезиев шпинел

Златка Великова, Ганка Колчакова, Снежана Корудерлиева, Иван Чомаков

Study on the intensification of magnesium spinel synthesis: *The impact of magnesium-rich oxide in the process of spinel synthesis was studied. The composition tested were 3,6, and 9 mass% MgO above the required stoichiometric level. It was found that the spinel sinters at 300°C lower temperature than the one mixed in the synthesis of output raw oxides. The ceramics prepared has small granule composition and high density.*

Key words: *alumina- magnesnia spinel, synthesis, sintering, spinel formation kinetics, reaktivty*

ВЪВЕДЕНИЕ

Магнезиалният шпинел притежава комплекс от ценни технически свойства – висока температура на топене 2105⁰С ;добра химическа устойчивост към минерални киселини, алкалии и много метали; шлаки и др.; високи еластично-механични свойства до 1600⁰С /1/. Те правят шпинела и съставите на негова основа привлекателни за разработване на съвременни материали с повишени експлоатационни характеристики, в това число керамика и огнеупори. Една от сложните, трудоемки задачи, стоящи пред технолозите, използващи алумомагнезиален шпинел /3-4/ е снижаване на температурата му на синтез, достигаща 1500⁰С. Понижаване на температурата на синтез може да се постигне чрез въвеждане на добавки /4/, внасяне на оксидите на магнезия и алуминия чрез различни изходни суровини /5/. Да се повиши реакционната способност на изходните материали е възможно също така по пътя на специално дефектиране на структурата. За целта се използват се различни методи за активация, например, механохимична обработка, въвеждане на летливи добавки . Измененията водят до неравновесия в структурата и се свеждат до точкови дефекти или повишаване дефектността на структурата на кристалите по пътя на генериране на ваканции, вследствие на отделяне на летливия компонент от шихтата /6-7/. Едно от направленията в усъвършенстване на технологията е използването на метода на химично утаяване за предварителен синтез на шпинелната фаза /8-10/. Последната се получава във високодисперсно състояние и с дефектна кристална, което обезпечават възможност за рязко понижаване температурата на спичане на изделята.

ИЗЛОЖЕНИЕ

Недостигът на магнезиални суровини от една страна и необходимостта от интензифициране синтеза на шпинела, както и получаването на високоплътна керамика, правят актуални настоящите изследвания. Целта на работата е получаване на благороден шпинел - MgAl₂O₄ и изследване влиянието на излишъка на MgO върху синтеза на шпинелната кристална фаза и спичането на керамиката.

За провеждане на експеримента са подготвени четири пробни маси- M₀, M₃, M₆ и M₉ .Състав M₀ е стехиометричен шпинел, който ще служи за сравнение. Останалите маси- M₃, M₆ и M₉ съдържат съответно 3,6 и 9 % MgO над стехиометрията. Химичният състав на четирите маси, след преизчисляване до 100% е посочен в Табл.1.

Таблица 1 Химичен състав на масите, mass%

Маси	Al ₂ O ₃	MgO
M ₀ - стехиометричен	71,7	28,3
M ₃	69,6	30,4
M ₆	67,6	32,4
M ₉	65,8	34,2

Определено количество от посочените маси се накалява в кварцово блюдо в електросъпротивителна муфелна пещ М-12. Режимът на накаляване на пробните маси е: температурен интервал 800-1000⁰ С, изотермична задръжка – 1h, скорост на нагриване – 100 С/min, скорост на охлаждане – свободно.

За основната маса M₀ със стехиометричен състав при 800⁰ С на дифрактограмите се регистрират само характерните отражения за свободни оксиди – MgO (d = 0,234nm ; d = 0,210nm) и за Al₂O₃ (d = 0,198nm ; d = 0,139nm). С повишаване на температурата, при 900⁰ С се появяват първите отражения, характерни за шпинела (d = 0,243nm ; d = 0,202nm ; d = 0,142nm), като все още има наличие на непрореагирал MgO (d = 0,234nm).

При температура на накаляване 1000⁰ С все още се наблюдава отражение характерно за MgO, но с по-малък интензитет. Това е в съответствие с намереното чрез комплексонометрично определяне съдържание на свободен MgO – 2,31%, отговарящо на 91,8% реагирал MgO спрямо внесения. Интензитетът на характерните пикове на шпинелната фаза е по-голям в сравнение с този за температура на накаляване 900⁰ С, което показва увеличаване количеството на синтезираната шпинелна фаза.

За масите с излишък от MgO при 800⁰ С се регистрира начало на синтез на шпинелна фаза. Едновременно със започването на шпинелообразуването (d = 0,243nm) се открива свободен γ – Al₂O₃ (d = 0,198). На дифрактограмите на маси с 3,6 и 9 % излишък на MgO, накалени при 1000⁰ С за време 1h, се регистрират характерни отражения само за шпинел (d = 0,46nm ; d = 0,285nm ; d = 0,243nm ; d = 0,155nm).

Интензивността на характерните отражения на шпинела расте с увеличаване на температурата на накаляване. Отсъствието на пикове на свободен MgO при 3 и 6% излишък може да се обясни с образуването на твърд разтвор с шпинела. Mg²⁺ има малък йонен радиус (0,72Å⁰) и може да се внедри в кристалната решетка на шпинела, което води до нейното дефектиране и има като следствие активиране на процеса спичане при синтеза на керамика. При маса M₉ (9 % излишек на MgO) се регистрира пик за MgO (d = 0,234nm) с относителен интензитет 33 %, което е в съответствие с диаграмата на състоянието MgO – Al₂O₃.

Накалените шпинелни маси се хомогенизират и пластифицират с 8%-ен воден разтвор на поливинилов алкохол в количество 3 mass.% . Следва гранулиране и пресуване във вид на таблетки. Изпичането на образците се извършва в камерна суперканталова пещ с програмен регулатор за контролируемо водене на процеса.

Режимът на изпичане е : температурен интервал 1450-1600⁰С; скорост на нагриване – 60 С/min; скорост на охлаждане – свободно

В Табл. 2, 3, 4 и 5 са представени резултатите от спичането на образци в температурен интервал 1450-1600⁰С и изотермична задръжка 2h (за четирите състава шпинелната фаза е синтезирана при 1000⁰С).

Таблица 2 Физикохимични характеристика на образци от маса M_0

Температура на изпичане, °C	Свиваемост, %	Водопогълщаемост, %	Привидна плътност, $\rho \cdot 10^{-3} \text{ kg/m}^3$
1450	23,4	7,56	2,78
1500	24,9	5,04	3,00
1550	25,4	4,20	3,11
1600	25,8	3,68	3,11

Таблица 3 Физикохимични характеристики на образци от маса M_3

Температура на изпичане, °C	Свиваемост, %	Водопогълщаемост, %	Привидна плътност, $\rho \cdot 10^{-3} \text{ kg/m}^3$
1450	21,0	8,49	2,73
1500	23,4	9,14	3,02
1550	24,4	3,63	3,15
1600	24,4	3,13	3,17

Таблица 4 Физикохимични характеристики на образци от маса M_6

Температура на изпичане, °C	Свиваемост, %	Водопогълщаемост, %	Привидна плътност, $\rho \cdot 10^{-3} \text{ kg/m}^3$	Привидна порестост, %
1450	20,10	5,61	2,96	19,90
1500	21,50	3,62	3,20	11,40
1550	22,90	2,05	3,32	7,28
1600	23,40	0,91	3,35	3,07

Таблица 5 Физикохимични характеристики на образци от маса M_9

Температура на изпичане, °C	Свиваемост, %	Водопогълщаемост, %	Привидна плътност, $\rho \cdot 10^{-3} \text{ kg/m}^3$
1450	17,20	9,37	2,67
1500	19,10	6,50	2,97
1550	22,00	3,85	3,14
1600	23,00	1,33	3,25

При спичане на стехиометричен състав M_0 , се наблюдава намаление на водопоглъщаемостта и нарастване на плътността с увеличаване на температурата на изпичане (до $3,11 \cdot 10^{-3} \text{ kg/m}^3$) при 1550°C , която се запазва при 1600°C . За маса M_3 (Табл.3) е характерно същото изменение в показателите. Максималната плътност е по-висока от тази на стехиометричния състав и има стойност $3,17 \cdot 10^{-3} \text{ kg/m}^3$ при 3% водопоглъщаемост.

При спичане на маса M_6 (Табл.4) се отбелязва значително по-висока степен на уплътнение в сравнение с маса M_0 и M_3 , при всички температури на изпичане. Стойностите достигат до максимална плътност $3,35 \cdot 10^{-3} \text{ kg/m}^3$, което е 93,6 % от теоретичната плътност. Едновременно с това откритата порестост намалява до под 1 %.

Характерът на изменение на водопоглъщаемостта и привидната плътност за маса M_9 (Табл.5) е аналогичен на този при другите маси. Водопоглъщаемостта намалява, а нараства привидната плътност с повишаване на температурата на синтеза. Но максималното уплътнение ($3,25 \cdot 10^{-3} \text{ kg/m}^3$) е по-малко в сравнение с 6% MgO над стехиометрията. Данните сочат, че излишъкът от MgO определено влияе върху повишаване на плътността. Максимално влияние се наблюдава при маса M_6 , която е с 6 % MgO над стехиометрията.

От съставите накалени при 900 и 1000°C са формувани образци, които са изпечени при температура 1600°C и задръжка 4h. Резултатите са представени в Табл.6.

Таблица 6 Спичане при температура 1600°C , задръжка 4h

Маса	Температура на накаляване, $^\circ \text{C}$	Свиваемост, %	Водопоглъщаемост, %	Привидна плътност, $\rho \cdot 10^{-3} \text{ kg/m}^3$	Относителна плътност, %
M_0	900	25,4	2,74	3,18	88,83
	1000	25,4	3,78	3,13	87,43
M_3	900	23,9	6,57	2,83	79,05
	1000	24,9	2,24	3,23	90,22
M_6	900	25,8	0,70	3,39	94,96
	1000	27,7	0,30	3,40	94,97
M_9	900	27,0	0,40	3,40	94,97
	1000	27,4	0,50	3,40	94,97

В Табл.7 са представени свойствата на образци от маса M_6 , накалена при 1000°C и изпечена при 1600°C със задръжка 4h.

Таблица 7 Свойства на шпинелната керамика

Свойства	Стойности
Водопоглъщаемост, %	0,30
Плътност, $\rho \cdot 10^{-3} \text{ kg/m}^3$	3,40
Относителна плътност, %	95
Термична устойчивост, $^\circ \text{C}$	1000
Микротвърдост, kg/mm^2	1920
Микроструктура	дребно зърнеста структура 1,5-среден размер на кристалите

При изотермична задръжка от 4h след наляване при 1000⁰ С се наблюдава слабо увеличение на плътността при стехиометрична маса M₀. Масите с добавка по-интензивно се спичат при по-голямата изотермична задръжка.

При двучасова задръжка стойностите на привидната плътност са: 3,17; 3,35; 3,25.10³ kg/m³ съответно за маси M₃, M₆ и M₉. Тези стойности нарастват при задръжка 4h на: 3,23 ; 3,40 ; 3,40.10³ kg/m³. За масите съдържащи 6 и 9 % MgO над стехиометрията и спичащи се до най-висока плътност, температурата на предварителен синтез не оказва влияние върху стойностите на плътността.

Структурата на керамиката с оптимално количество MgO – излишък от 6 % - е дребнозърнеста с размер на кристалите 1,5µm, който е няколкократно по – малък от оптималния за този вид керамика (10 - 20µm) и е предпоставка за повишаване на плътността чрез увеличаване на изотермичната задръжка на изпичане. Шпинелната керамика с посочения състав притежава много добри свойства – голяма термична устойчивост и микротвърдост, които са съпоставими с тези на промишлени състави.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изследвано е влиянието на MgO над стехиометрично необходимото върху синтеза на шпинелната фаза. Установено е, че при излишък от 3-9% MgO, още при 800⁰С, се регистрира начало на шпинелообразуване. Твърдофазовият синтез на MgAl₂O₄ практически завършва при 1000⁰С, която е с 300-400⁰С по-ниска от тази, при синтез от оксиди в стехиометрично отношение (1400-1500⁰С). Полученият шпинел е с повишена дефектност на структурата, респ. висока реактивоспособност, което интензифицира спичането на керамиката.

Получена е шпинелна керамика при температура на изпичане 1600⁰С с плътност 3,4.10³ kg/m³ (относителна плътност 96%). Установено е, че излишък 6 mass.% MgO благоприятства спичането на шпинелната керамика с високи технически характеристики.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Стрелов К.К., И.Д. Кашеев, Теоретическии основы технологии огнеупорных материалов. М., Металлургия, 1996, 608.
- [2] Балкевич В.Л., Техническая керамика, М. Стройиздат, 1984, 256.
- [3]Кашеев И.,Оксидноуглеродистые огнеупоры, М., Интермет Инженеринг, 2000
- [4] Хорошавин Л.Б. Магнезиальные огнеупоры: Справ, М., Интермет Ионженеринг, 2001, 576.
- [5] Косенко Н.Ф., М.А.Смирнова, Синтез магнезиальноалюминатной шпинели из оксидов с различной предысторией, Огнеупоры и техническая керамика, 9, 2011, 3
- [6] Новиков Н.Н., Структура и структурночувствительные свойства реальных кристаллов, Киев, Вища школа, 1983, 264.
- [7] Бражник Д.А., Г.Д.Семченко, К.П. Вернигора, Влияние минерализующего действия MgCl₂ на синтез алюмомагнезиальной шпинели, Огнеупоры и техническая керамика, 10 ,2009, 14-18.
- [8] Бобкова Н.М., Е.В. Радион, А.Е. Соколовский, Получение исходных веществ для шпинелидной керамики методом химического осаждения, Стекло и керамика,9, 2002, 16-17.
- [9] Tripathi H.S., B.Mukherjee et.al., Synthesis and densification of magnesium aluminate spinel: effect of MgO reactivity, Ceram. Intern., 2003, 29, 8, 915-918.

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 ренцензиран