

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ХИМИЧЕСКИ ОСАЖДЕННЫХ СМЕСЯХ ДЛЯ АЛЮМОМАГНИЕВОЙ ШПИНЕЛИ

Н. М. Бобкова, Е. В. Радион, А. Е. Соколовский, Н. Ф. Поповская

Белорусский государственный технологический университет (г. Минск)

Алюмомagneзиевая шпинель $MgAl_2O_4$ по физико-химическим свойствам является в настоящее время одним из наиболее перспективных конструкционных материалов. Широкому ее использованию мешает трудность изготовления, связанная с очень высокими температурами синтеза из механических смесей MgO и Al_2O_3 . Образование шпинели начинается при температурах 600 – 700 или 800 – 900 °С и протекает наиболее интенсивно в температурном интервале 1300 – 1500 °С. Тем не менее степень превращения $MgAl_2O_4$ при температуре 1500 °С составляет всего 80 %, при 1750 °С — 86 %, а при 1850 °С — 88 %. При этом для изготовления изделий из полученной шпинели повторно требуются высокие температуры — 1650 – 1750 °С. Данные о полном превращении магнезиальной шпинели без добавок разных элементов-катализаторов в литературе практически отсутствуют.

Одно из направлений совершенствования технологии — применение тонкого химического синтеза на основе метода осаждения. Использование такого метода особенно целесообразно для синтеза очень тугоплавких соединений, к которым относится ряд практически важных минералов шпинельного типа. Формирование шпинели $MgAl_2O_4$ в образцах, полученных совместным осаждением с последующим прокаливанием, происходит при температурах 400 или 600 – 800 °С [1, 2]. Однако получить шпинель стехиометрического состава не удается (всегда присутствует MgO в свободном состоянии).

Авторы работы [3] изучили влияние различных способов получения твердых фаз системы $MgO - Al_2O_3 - H_2O$ на их фазовый состав. Показано, что в процессе синтеза между исходными веществами происходит взаимодействие с образованием гидроксо соединений $MgAl_2(OH)_8$ (I) и $Mg_2Al(OH)_{7-x}(NO_3)_x$ (II), соотношение между которыми зависит от соотношения исходных компонентов и способа получения. Максимальная степень взаимодействия достигается при совместном осаждении Mg^{2+} и Al^{3+} из растворов солей. Независимо от способа получения гидроксидов Mg^{2+} и Al^{3+} соединения (I) и (II), содержащие достаточное количество нитратов, дегидратируются при температуре 450 °С. Соединение (II), в котором доля NO_3^- незначительна, сохраняет свою структуру до температуры 850 °С. В образцах, осажденных щелочью из растворов солей, образование $MgAl_2O_4$ происходит при температуре 400 °С, тогда как при прокаливании смеси гидроксидов Mg^{2+} и Al^{3+} в тех же условиях фаза шпинели не фиксируется даже при температуре 800 °С.

Установлено, что фазовый состав образцов зависит от соотношения компонентов при осаждении. При молярном содержании MgO не более 35 % осадки состоят из $MgAl_2(OH)_8$ и избыточного гидроксида алюминия, а при содержании MgO не менее 35 % — из гидроксоалюмината магнезия $Mg_2Al(OH)_{7-x}(NO_3)_x$. Фазовый состав образцов после прокаливания зависит также от соотношения компонентов и способа получения. При молярном содержании MgO более 50 % образуются шпинель с увеличенными параметрами решетки и оксид магнезия. Повышение температуры до 1000 °С не сопровождается изменением фазового состава образцов, происходит лишь дальнейшее совершенствование структуры.

В работе [4] показано, что при гомогенном и гетерогенном осаждении аммиаком гидроксидов магнезия и алюминия сложно, особенно в промышленных условиях, обеспечить получение шпинели с заданным соотношением $MgO : Al_2O_3$.

Следовательно, несмотря на значительное количество работ по получению магнезиевой шпинели методом химического осаждения, существуют определенные противоречия в описании процессов структурообразования шпинели, природы и химического состава возникающих соединений, фазового состава осадков. Вместе с тем подтверждается целесообразность получения шпинели методом химического осаждения, позволяющим существенно снизить температуры ее синтеза.

Использование тонкого химического синтеза для получения исходных веществ на основе метода осаждения из растворов существенно изменяет механизм структурообразования и последовательность фазовых переходов при последующих технологических процессах. Данные закономерности малоизучены для тугоплавких соединений шпинельного типа, поэтому возникает необходимость в проведении дополнительных исследований для разработки научных основ применения тонкого химического синтеза в керамическом производстве.

Цель настоящей работы — исследование процессов взаимодействия в смесях синтезированных исходных веществ, фазовых переходов и структурообразования алюмошпинелей $MgO \cdot Al_2O_3$ при термообработке.

В качестве исходных растворов для получения гидроксидов использовали водные растворы солей $Mg(II)$ и $Al(III)$, в качестве осадителя — раствор щелочи. Концентрацию Mg^{2+} определяли комплексонометрически с эриохромом черным Т в среде аммиачного буфера [5], концентрацию Al^{3+} — комплексонометрически об-

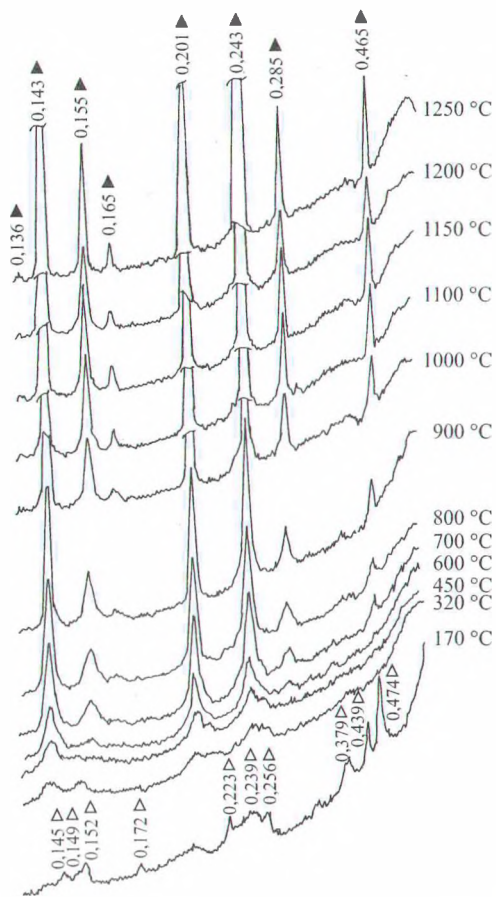


Рис. 1. Рентгенограммы продуктов кристаллизации совместно осажженных смесей в зависимости от температуры термообработки
 Δ — $Mg_5Al_4O_{11} \cdot 15H_2O$; \blacktriangle — $MgO \cdot Al_2O_3$

ратным титрованием солью цинка с киселополовым оранжевым в кислой среде [6]. На основании результатов анализа выбран раствор с соотношением $Mg^{2+} : Al^{3+}$, равным 1 : 2. Осаждение проводили при оптимальных условиях [7]. Контроль pH осуществляли с помощью иономера И-160. После старения осадок фильтровали и многократно промывали дистиллированной водой для удаления адсорбированных ионов. Осадки высушивали до постоянной массы в сушильном шкафу типа SNOL при температуре 100 ± 5 °C.

После этого их прокаливали в интервале температур 170 – 1350 °C с различной продолжительностью выдержки.

Спекание образцов проведено в лабораторной камерной электропечи сопротивления SNOL 6,7/1350 с числовым программируемым контроллером высокого класса E5CK-T. Среда в рабочем пространстве — воздух. Подъем температуры осуществляли по программе, заданной с использованием пакета программирования: равномерный подъем температуры со скоростью 5 °C/мин. Выдержка при максимальной температуре подобрана в соответствии с задачей исследования. Образцы охлаждали вместе с печью до комнатной температуры. Температурно-временные параметры термообработки образцов приведены в таблице.

После термического воздействия продукты реакции были исследованы методами инфракрасной спектроскопии (ИКС) и рентгенофазового анализа. При помощи РФА (ДРОН-3 и ДРОН-4 с ионизационной регистрацией рассеянных лучей, CuK_{α} -излучение, 1000 имп/с, детектор — счетчик Гейгера) была проведена идентификация кристаллических фаз, формирующихся при термообработке. Дифрактограммы расщивали по американской рентгенометрической картотеке JCPDS. С использованием метода ИКС (спектрометр “Specord-75 IR”, диапазон 400 – 4000 cm^{-1} , образцы изготовлены методом прессования порошков в таблетки с KBr при соотношении 1 : 300) изучены фазовые переходы и проведен поиск спектральных проявлений структурной упорядоченности в кристаллическом состоянии.

На рентгенограммах образцов, термообработанных при 170 °C, имеются пики $Mg_5Al_4O_{11} \cdot 15H_2O$. Таким образом, $Mg(II)$ и $Al(III)$ вступают в реакцию уже в процессе осаждения. Пиков, принадлежащих индивидуальным гидроксидам или оксидам магния (II) и алюминия (III), не обнаружено (рис. 1). При температуре 450 °C на кривых РФА появляются слабые рефлексы, соответствующие шпинели состава $MgO \cdot Al_2O_3$ (пики с межплоскостными расстояниями $d = 0,243, 0,201$ и $0,143$ нм). С повышением температуры обжига до 1300 °C наблюдается увеличение интенсивности пиков шпинели $MgO \cdot Al_2O_3$.

Образец	Температура обжига, °C	Продолжительность выдержки, ч	Фазовый состав по данным РФА	Положение максимумов полос поглощения на ИК-спектрах, cm^{-1}
1	170	1 и 4	$Mg_5Al_4O_{11} \cdot 15H_2O$	557 – 669 (широкая размытая), 1024 (плечо), 1385, 3467
2	320	1 и 4	Аморфная фаза	451 (плечо), 557 – 669 (широкая размытая), 1024, 1385, 3467
3	450	1 и 4	$MgAl_2O_4$ (кристаллическая)	451, 557, 669, 1024, 1385, 3467
4	600	1 и 4	То же	530, 700, 1024, 1385 (плечо), 3467
5	700	2,5	"	То же
6	800	1	"	530, 700, 1024 (плечо), 1385 (широкая слабая), 3467
7	900	1	"	То же
8	1000	1	"	"
9	1100	1	"	530, 700, 1024 (широкая размытая), 1385 (широкая слабая), 3467
10	1150	1	"	То же
11	1200	1	"	"
12	1250	1	"	"

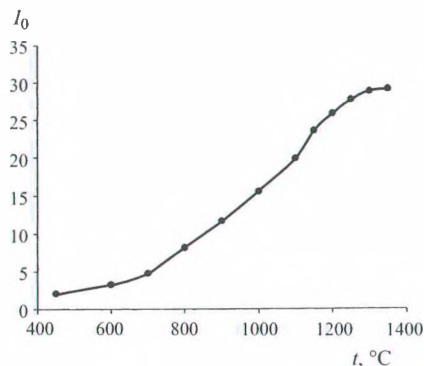
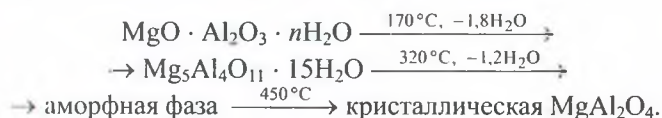


Рис. 2. Зависимость интенсивности 100%-ного пика шпинели с межплоскостным расстоянием 0,243 нм от температуры термообработки

Изменение интенсивности 100%-ного пика шпинели в зависимости от температуры термообработки отражено на рис. 2. В интервале температур 450 – 1300 °С происходит заметное увеличение интенсивности, а при температуре более 1300 °С интенсивность остается постоянной, что свидетельствует об окончании формирования фазы.

Установлено, что образцы, прокаленные при температуре 450 °С, уже содержат слабые рефлексы с межплоскостными расстояниями, характерными для шпинели $MgO \cdot Al_2O_3$, и в интервале температур 450 – 1350 °С эта фаза является единственной. Повышение температуры термообработки в пределах указанного интервала приводит к увеличению количества и совершенствованию кристаллической решетки шпинели.

На основании проведенных исследований с учетом полученных нами данных о потере воды [7] выявлена следующая схема фазовых превращений синтезированного соединения при термообработке:



ИК-спектры образцов, полученных при различных условиях термообработки, приведены на рис. 3. Положение полос поглощения (ПП) в спектрах указано в таблице.

Спектры образцов, обожженных при температурах 170 и 320 °С, имеют размытые ПП в области 500 – 1300 cm^{-1} , что свидетельствует об аморфности образцов. Это хорошо согласуется с данными РФА. С ростом температуры значительно уменьшается интенсивность ПП в области 1385 – 1024 cm^{-1} (почти до исчезновения) и наблюдаются существенные закономерные изменения вида спектра в области колебаний связи $Me-O$ (500 – 700 cm^{-1}). При температуре 450 °С из широкой размытой ПП в области 557 – 669 cm^{-1} начинают выделяться две слабо разрешенные ПП, максимумы которых смещаются к 530 и 700 cm^{-1} . С дальнейшим повышением температуры разрешение этих ПП все более усиливается, а интенсивность поглощения резко возрастает. Отчетливое су-

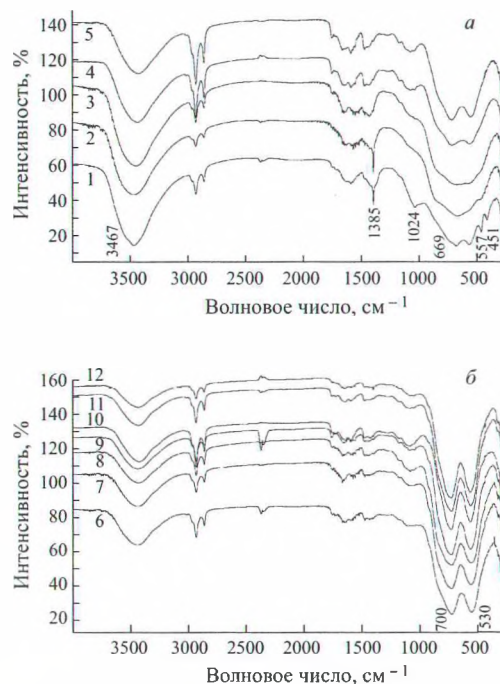


Рис. 3. ИК-спектры синтезированных образцов 1 – 5 (а) и 6 – 12 (б)
Номера образцов соответствуют приведенным в таблице

жение ПП свидетельствует о появлении кристаллических фаз.

ПП в области 680 – 700 cm^{-1} может быть отнесена к валентным колебаниям октаэдров $[AlO_6]$ в связанных структурах. Подсчет координационного числа алюминия по данной ПП с использованием формулы Дахила и Роя [8] подтверждает это предположение. Отчетливое смещение ПП 669 cm^{-1} к более высоким частотам можно объяснить повышением степени связности октаэдров.

Интенсивную ПП при 530 cm^{-1} можно отнести к валентным колебаниям тетраэдров $[MgO_4]$ в изолированных группах, т. е., очевидно, разделенных октаэдрами $[AlO_6]$ [8].

Таким образом, результаты исследований, выполненных методами ИКС и РФА, хорошо согласуются и однозначно указывают на то, что образование шпинели происходит через промежуточную фазу — кристаллогидрат $Mg_5Al_4O_{11} \cdot 15H_2O$. При термообработке осажденного соединения уже при температуре 450 °С появляется единственная фаза — алюмомагниева шпинель. С ростом температуры обжига совершенствуется ее структура и значительно увеличивается количество. Формирование фазы заканчивается при температуре 1300 – 1350 °С и выдержке в течение 1 ч.

Разработка научных основ синтеза шпинели из химически осажденных соединений позволит получать эту фазу в высокодисперсном состоянии при высоком выходе готового продукта и обеспечит возможность резкого снижения температуры последующего спекания материалов на их основе. При этом может быть решена проблема получения высокоплотных жаростойких кристаллических фаз типа шпинели $MgO \cdot Al_2O_3$ в высокодисперсном состоянии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Эфрос М. Д., Лемешонко Г. С., Ермоленко М. Ф. Влияние способа получения и соотношения компонентов на фазовый состав и сорбционные свойства $Al_2O_3 - MgO$ // Весті АН БССР. Сер. хім. навук. — 1971. — № 4. — С. 14–18.
- Коларов В. С., Трофименко Н. С., Ратько А. И. Получение и свойства пористых шпинелей // ЖПХ. — 1988. — Т. 61. — № 3. — С. 479–484.
- Иванова А. С., Дзисько В. А., Кетчик С. В. Влияние способа получения твердых фаз в системе $MgO - Al_2O_3 - H_2O$ на их свойства // ЖНХ. — 1980. — Т. 25. — № 9. — С. 2330–2335.
- Алюмомagneзиевая шпинель для прозрачной керамики / В. А. Сокол, Д. А. Рохленко, Л. И. Кононова и др. // Изв. АН СССР. Сер. Неорганические материалы. — 1981. — Т. 17. — № 15. — С. 896–901.
- Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. — М.: Химия, 1970. — 360 с.
- Петрухин О. М. Аналитическая химия. — М.: Химия, 1992. — 400 с.
- Соколовский А. Е., Бобкова Н. М., Радион Е. В. Исследование условий синтеза исходных веществ при химическом осаждении из растворов для получения алюмошпинелей // ЖПХ. — 2003. — Т. 76. — Вып. 3. — С. 360–364.
- Плюснина И. И. Инфракрасные спектры силикатов. — М., 1967. — 289 с.

УДК 666.65:621.315.62

ЭЛЕКТРОИЗОЛЯЦИОННАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ СЫРЬЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ УЗБЕКИСТАНА

Г. Т. Адылов, Н. А. Кулагина, Э. П. Мансурова, М. Х. Руми, И. Х. Абдукадырова

Институт материаловедения НПО “Физика – Солнце” АН Республики Узбекистан

В настоящее время в Узбекистане большое внимание уделяется развитию электротехнической промышленности. При этом важную роль играет использование местного сырья, что вызвано необходимостью максимизации удешевления выпускаемой продукции.

Нами были изучены составы и свойства фарфоровых масс на основе как известных, так и новых видов сырьевых материалов Узбекистана, обладающих более высоким качеством, — ангреноского первичного обогащенного каолина АКС-30, кварц-серицитовая порода Бойнаксайского месторождения и лянгарского кварцевого песка.

Химический состав и технологические свойства ангреноского первичного обогащенного каолина свидетельствуют о том, что его можно использовать в качестве сырья для получения высоковольтного фарфора (табл. 1). Для сравнения в табл. 1 приведен химический состав одного из лучших каолинов — каолина Просяновского месторождения.

Вместе с тем по сравнению с просяновским ангреноским каолином АКС-30 содержит довольно значительные количества свободного кварца, заметно ухуд-

шающего важные технологические свойства: пластичность, спекаемость и механическую прочность образцов. При формовании из него изделий необходимо введение пластифицирующей добавки, в качестве которой мы использовали дружковскую глину в количестве до 10%*. Каменные материалы в составах масс представлены кварцевым песком и фарфоровым боем. Роль плавней в опытных массах выполняла кварц-серицитовая порода Бойнаксайского месторождения, выступающая как заменитель калиевых полевых шпатов.

Как видно из табл. 1, по суммарному содержанию щелочных и щелочно-земельных оксидов, а также по соотношению $K_2O : Na_2O$, равному 8,8, данное минеральное сырье полностью удовлетворяет требованиям, предъявляемым к полевошпатовому сырью для электротехнической промышленности [1]. Его минералогический состав представлен серицитом $KAl_2[Al_2Si_3O_{10}]OH_2$ и кварцем — соответственно 30–35 и 55–60%. Повышенное содержание кварца по сравнению с обычным его количеством в полевых

* Здесь и далее — массовое содержание.

Таблица 1

Материал	Массовое содержание, %							
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O + Na ₂ O	п.п.п.
Ангреноский обогащенный каолин:								
первичный АКС-30	56,60	0,45	30,10	0,95	0,10	0,10	1,40	10,30
вторичный	59,39	0,30	26,70	1,52	0,27	0,40	1,32	10,10
Просяновский каолин	47,50	0,56	36,82	0,70	0,56	0,30	0,82	12,74
Бойнаксайская кварц-серицитовая порода	79,20	0,20	14,30	0,35	0,05	0,26	3,94	1,70
Лянгарский кварцевый песок	96,00	—	1,23	0,17	—	—	0,14	2,18