

ПОЛУЧЕНИЕ ИСХОДНЫХ ВЕЩЕСТВ ДЛЯ ШПИНЕЛИДНОЙ КЕРАМИКИ МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ

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

Белорусский государственный технологический университет

Разработка научных основ формирования и регулирования структур и фазовых состояний тугоплавких соединений с высокими физико-механическими параметрами — одна из необходимых задач современного материаловедения. Это связано с развитием приоритетных направлений науки и техники, основанных на применении новых прогрессивных технологий получения материалов, находящихся в экстремальных условиях эксплуатации.

Новым направлением совершенствования технологии является использование тонкого химического синтеза на основе метода химического осаждения. Такой метод особенно целесообразен применительно к синтезу чрезвычайно тугоплавких веществ, к которым относится ряд практически важных соединений шпинельного типа.

Из всего разнообразия шпинелей ($\text{Me}^{2+}\text{Me}^{3+}\text{O}_4$) наибольшее практическое использование нашла алюмомагнезиевая шпинель MgAl_2O_4 , температура плавления которой составляет 2135°C , а ТКЛР — $59,3 \cdot 10^{-7}^\circ\text{C}^{-1}$.

Изделия из спекшейся шпинели получают по двухстадийной технологии. Собственно синтез шпинели проводится при обжиге брикета (спека) из тонкодисперсных MgO и Al_2O_3 при температуре $1300 - 1400^\circ\text{C}$ (с органической связкой). Исходное сырье — MgO и Al_2O_3 , в свою очередь, получают из магнезитовой руды MgCO_3 и гидроксида алюминия при прокалке. После дробления и помола брикетов шпинели из полученного порошка изготавливают изделия методом непластичной технологии. Температура обжига — 1750°C .

Изготавливать изделия по одностадийной технологии не представляется возможным, так как при синтезе шпинели происходит температурное расширение (линейное — $7 - 8\%$, объемное — $22 - 24\%$), вызванное уменьшением плотности шпинели ($3,58 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$) по сравнению с плотностью глинозема ($3,99 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$). Максимальное расширение наблюдается в области температур $1200 - 1300^\circ\text{C}$, совпадающих с завершением шпинелеобразования. Однако получить плотную керамику из шпинели трудно, хотя предприняты многочисленные попытки такого синтеза с применением минерализаторов, распылительного пиролиза, термической обработки поликристаллических образцов из смеси оксидов [1, 2]. Поэтому проводились исследования и по получению шпинели методами тонкого химического синтеза.

Все имеющиеся в литературе данные о методах получения исходных материалов из растворов для синтеза шпинели можно разделить на три основные группы:

методы с применением совместного осаждения компонентов;

методы, в которых оксид одного компонента пропитывают водным раствором соли второго компонента (метод пропитки);

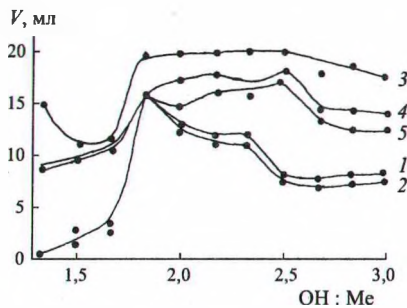
методы последовательного наращивания гидроксида одного компонента на носитель-гидроксид второго компонента.

Известно, что метод соосаждения из концентрированных растворов позволяет повысить реакционную способность вступающих во взаимодействие веществ [3, 4]. Для этого были использованы водные растворы сульфатов, хлоридов и нитратов магния и алюминия, гидроксиды магния и алюминия. Температура синтеза шпинели при этом снижается на $200 - 300^\circ\text{C}$.

Авторы работы [5] разработали новый способ получения методом соосаждения активного порошка для синтеза благородной шпинели, заключающийся в совместном осаждении гидроксидов магния и алюминия из растворов метаалюмината натрия NaAlO_2 и магнезальной соли, например MgSO_4 . Вместо последней можно применять основной карбонат магния $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Вместо алюминиевых солей возможно использование NaAlO_2 . Полученный порошок имеет удовлетворительные химический и зерновой составы. Спекание в течение 2 ч при температуре 1730°C прессованных брикетов, изготовленных из предварительно кальцинированного при температуре 900°C порошка, полученного указанным способом осаждения, позволяет синтезировать шпинель с относительной плотностью 0,9, т.е. это один из лучших известных в настоящее время продуктов.

Несмотря на целый ряд работ, посвященных химическим методам синтеза шпинели, в них практически не приводятся данные по свойствам материалов из такой шпинели. Кроме того, в большинстве случаев используются неоправданно высокие температуры спекания конечных продуктов ($\geq 1700^\circ\text{C}$), что не дает возможности оценить эффективность методов химического осаждения.

В настоящей работе приведены результаты получения осадков методами химического осаждения с использованием нитратов, сульфатов и хлоридов магния и алюминия и свойства этих осадков.



Зависимость кажущегося объема V осадка от соотношения $\text{OH} : \text{Me}$ для хлоридных (1, 2) и сульфатных (3–5) растворов. Продолжительность старения: 1, 2, 3, 4 и 5 — соответственно 2, 5, 3, 2 и 4 сут

Для обоснования условий получения наиболее технологичных плотных осадков проводили эксперименты по определению их кажущегося объема. При этом изменяли природу аниона — хлорид и сульфат, количество осадителя — интервал соотношения $\text{OH} : \text{Me}$ от 1,25 до 3,25 и продолжительность старения — от 15 мин до 5 сут.

Оседание осадков практически достигалось через 30–40 мин. Зависимость кажущегося объема осадков от соотношения $\text{OH} : \text{Me}$ и продолжительности старения приведена на рисунке. Как видно, при прочих равных условиях более плотные осадки, имеющие меньший объем, осаждаются из хлоридных растворов. Продолжительность старения мало сказывается на объеме этих осадков. Кажущийся объем осадков из сульфатных растворов постепенно уменьшается на протяжении 4 сут старения, однако и после этого он почти вдвое превышает объем осадков из хлоридов. Последние наиболее технологичны: они плотные и имеют минимальный объем, быстро оседают и легко фильтруются.

Исследование осадков методами ДТА (дериватограф Q-1500D) в интервале температур 20–1000 °C при скорости нагрева 10 °C/мин показало, что, согласно эндоэффектам, основная потеря воды происходит в несколько этапов: при температурах 120–140, 260–265 и 375–460 °C. Потеря массы осадков, синтезированных при оптимальных условиях, составляет 41,07–43,57 %. Это почти в 2 раза меньше, чем потеря массы аналогично подготовленных образцов [3]. Кроме того, процесс потери массы завершается при несколько более низкой температуре, особенно у осадков, полученных на основе нитратов, — 865 вместо 1000–1100 °C.

По данным работы [6], разложение гидроксида алюминия, полученного путем осаждения как раствором аммиака, так и раствором гидроксида натрия, сопровождается эндоэффектом с минимумом при температуре 160 °C. При температуре 380 °C наблюдается экзоэффект, обусловленный кристаллизацией $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Поскольку таких эффектов в нашем случае не обнаружено, можно сделать вывод о взаимодействии алюминия (III) и магния (II) при осаждении с образованием нового соединения, отличного от гидроксида алюминия.

Для получения ИК-спектров осадки из нитратов, хлоридов и сульфатов были отмыты от примесей и высушены в сушильном шкафу при температуре 100 °C в течение 10 ч. Спектры снимали на приборе “Specord M80”. Во всех спектрах присутствуют полосы, относящиеся к валентным колебаниям молекулярной воды и гидроксильных групп в области 2800–3700 cm^{-1} . Размытый характер этой полосы указывает на значительное содержание неструктурной воды во всех образцах. Полосы поглощения, обусловленные деформационными колебаниями молекул H_2O (1615–1640 cm^{-1}), имеют значительно более низкую интенсивность. Узкие полосы поглощения в области 1387 и 1020 cm^{-1} вероятнее всего связаны с деформационными колебаниями гидроксильных групп.

В области 450–700 cm^{-1} наблюдается ряд полос поглощения, которые могут быть обусловлены как валентными колебаниями связей $\text{Me}-\text{O}$, так и либрационными колебаниями кристаллизационной воды [7].

Для выяснения возможности использования полученных осадков в качестве прекурсоров для получения шпинели была проведена их термообработка. Гидроксидные осадки были отмыты от посторонних ионов, высушены в сушильном шкафу при температуре 100 °C, а затем подвергнуты предварительной термообработке при 900 °C с целью удаления воды. После этого их подвергли термообработке при температуре 1250 °C в течение 1 ч. Анализ рентгенограмм продуктов термообработки показал, что основной и единственной фазой во всех прокаленных образцах является алюмомагниева шпинель $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. Лишь на рентгенограммах образцов, полученных из сульфатов, присутствует слабый рефлекс, соответствующий периклазу.

Таким образом, выбор исходных солей (нитратов, хлоридов, сульфатов) практически не влияет на фазовый состав продуктов термообработки, однако существенно сказывается на свойствах исходных осадков.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hamano K., Hakagawa Z., Sakaguchi M. Effect of $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Ratio on Sintering of Spinel Ceramics // Rep. Res. Lab. Eng. Mater. Tokyo Inst. Technol. — 1984. — V. 50. — № 9. — P. 101–111.
2. Торопов Н. А., Сиражиддинов Н. А. Влияние окислов редкоземельных элементов на кинетику образования алюмината магния в твердой фазе // Узб. хим. ж-л. — 1963. — № 5. — С. 38–42.
3. Чемякова Т. Ю., Филиппова О. Л. Влияние условий синтеза на параметры процесса спекания керамики на основе шпинели // Изв. АН СССР. Сер. Неорганические материалы. — 1990. — Т. 26. — № 3. — С. 656–657.
4. Witkowski T. S., Munro J. B. Coprecipitated Spinel for Refractory Applications // Refract J. — 1989. — V. 64. — P. 437–442.
5. Burtan N., Vlaicu S. Spinellpulver durch eine neue variante der koprazipitation // Keram. Z. — 1994. — Bd. 46. — № 2. — S. 85–88.
6. Машерова Н. П., Дубницкая И. Б., Комаров В. С. Влияние природы осадителя на структуру адсорбентов // Вести АН БССР. Сер. хим. наук. — 1987. — № 4. — С. 17–20.
7. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и органических соединений. — М.: Мир, 1966. — 411 с.