

УДК 666.764.6

ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА И СВОЙСТВА КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ХИМИЧЕСКИ ОСАЖДЕННОЙ ХРОМОМАГНИЕВОЙ ШПИНЕЛИ

© Д-р техн. наук Н.М. Бобкова, канд. тех. наук С.Е. Баранцева, канд. хим. наук Е.В. Радион, канд. хим. наук А.Е. Соколовский

УО «Белорусский государственный технологический университет», г. Минск



Бобкова Н.М.

профессор кафедры технологии стекла и керамики



Баранцева С.Е.

старший научный сотрудник



Радион Е.В.

доцент, заведующая кафедрой аналитической химии



Соколовский А.Е.

доцент

На основании проведенных исследований показано, что получение хромомagneвовой керамики на основе химически осажденной смеси характеризуется более низкими температурами начала формирования самой кристаллической шпинели (500 °С) и завершения этого процесса (1300—1400 °С). Однако полнота спекания не достигается даже при 1600 °С. При введении добавок бентонита, диоксида титана или бесшелочного стекла процесс спекания завершается при 1600 °С и обуславливается вероятным образованием стекловидной фазы в результате взаимодействия шпинели с введенными добавками.

Получение материалов на основе шпинели $MgCr_2O_4$ представляет интерес не только с точки зрения синтеза высокоогнеупорных изделий с очень высокой шлакоустойчивостью и электросопротивлением при высоких температурах, но и керамики для специальных целей — сенсоров влажности, каталитически активной керамики, межэлектродных изоляторов МГД-генератора, нитевидных кристаллов и др. [1—6]. Вместе с тем следует отметить, что синтез керамики на основе хромомagneвовой шпинели сопряжен с рядом трудностей, прежде всего с очень низкой способностью к спеканию даже при температурах 1700—1750 °С.

Изучению процессов получения шпинели $MgCr_2O_4$ и механизма спекания материалов на ее основе посвящено значительное количество работ [6—11]. Практически хромомagneвую шпинель получают из природного хромита $(Mg,Fe)O \cdot (Cr,Al)_2O_3$ и обожженного магнезита. Особенностью твердофазного синтеза хромомagneвовой шпинели является значительное увеличение объема продуктов реакции до 7,4% [9], сопровождающееся увеличением ее пористости и существенно затрудняющее дальнейшее спекание. Одной из причин разбухания прессовок при обжиге является различие во встречных диффузионных потоках компонентов, обусловленное парциальными коэффициентами диффузии. Ионы магния характеризуются большим парциальным коэффициентом диффузии по сравнению с ионами хрома, вследствие чего основное количество

продуктов реакции появляется в зонах расположения оксида хрома, а в местах расположения оксида магния возникают диффузионные поры [6]. Это приводит к возникновению диффузионной пористости (эффект Френкеля).

В широком понимании эффект Френкеля представляет собой коагуляцию вакансий с образованием диффузионной пористости при различных источниках избыточных вакансий. Это понятие применимо к диффузионной пористости, образующейся при химической реакции с резко различными коэффициентами диффузии исходных компонентов во вновь образовавшемся соединении [10].

Все это приводит к некоторым особенностям формирования шпинели при синтезе из природного хромита и обожженного магнезита. Дифракционные максимумы, присущие $MgCr_2O_4$, на рентгенограммах появляются лишь после температур обжига смеси 900—1000 °С, и именно при этих температурах наблюдается начало увеличения линейных размеров образцов [6, 8, 9]. Значительное влияние на формирование шпинели и ее последующее спекание оказывает зерновой состав компонентов исходной смеси и количественное соотношение между ними. Но во всех случаях процессы спекания шпинелидных материалов на основе $MgCr_2O_4$ протекают при очень высоких температурах — 1700—1800 °С.

Получение хромомagneвовой шпинели методом химического осаждения из растворов обеспечивает смешение исходных компонентов на молекулярном

уровне при чрезвычайно развитой поверхности контактов. Это должно существенно ускорить процессы формирования шпинелидной фазы при обжиге полученных осадков, что и было подтверждено в работе [12]. Активное образование шпинели в этом случае происходит уже при температурах 400–500 °С, т. е. при значительно более низких температурах, чем в смесях из природного хромита и оксида магния. При температуре 1300 °С формирование шпинели в обожженных осадках практически завершается.

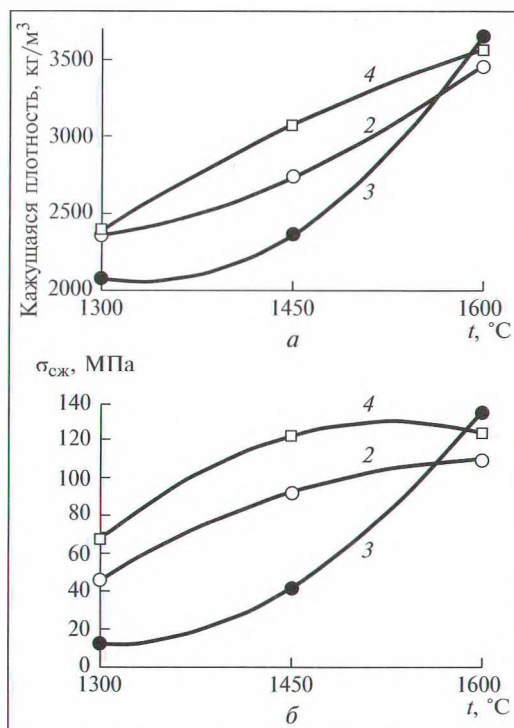
Представляло интерес изучение процессов спекания и свойств магниохромитовых керамических материалов на основе соосажденных смесей. Исходные осадки были получены из растворов в системе $Mg^{2+}-Cr^{3+}-An^{-}-H_2O$ ($An^{-} = NO_3^{-}, Cl^{-}$) при мольном отношении $Mg^{2+}:Cr^{3+} = 1:2$ с использованием в качестве осадителя 25%-ного раствора NH_4OH . Осадки многократно промывались и высушивались. Из полученных смесей формовались образцы при давлении прессования 200 МПа с различными связующими добавками, вводимыми сверх 100 %:

- 1 — декстрин (состав 1);
- 2 — бентонит (состав 2);
- 3 — диоксид титана (состав 3);
- 4 — бесщелочное стекло СГ (состав 4).

Обжиг сформованных образцов (диски, палочки) проводился в электрической печи при температурах 1300, 1450 и 1600 °С с выдержкой в течение 3 ч.

Образцы состава 1 проявили очень слабую склонность к спеканию даже при 1600 °С (разламывались при легком нажатии). То есть, несмотря на чрезвычайно развитую поверхность контактов между частицами шпинели (ее формирование при обжиге в этом случае начинается уже при 500 °С [12]), твердофазное спекание все же тормозится различием диффузионных коэффициентов через слой продуктов реакции и возникновением диффузионной пористости. После обжига при 1600 °С образцы обладали сравнительно низкой плотностью — 2800 кг/м³ и высокой пористостью — 41 %. Термическое расширение образцов, полученных при 1450 и 1600 °С, одинаково и составляет $6,65 \cdot 10^{-6} K^{-1}$.

Все остальные смеси показали хорошую способность к спеканию не только при 1600, но и при 1450 °С. Основные характеристики полученных керамических образцов приведены в табл. 1–3.



Зависимость кажущейся плотности (а) и прочности при сжатии (б) от температуры обжига для керамики из смесей 2 — ○; 3 — ●; 4 — □

Таблица 1. Свойства хромомagneйной керамики с добавкой бентонита (состав 2)

Свойства	Температура обжига, °С		
	1300	1450	1600
Усадка, %	6,0	8,55	27,5
Водопоглощение, %	15,52	12,9	3,52
Пористость, %	39,56	35,28	12,05
Кажущаяся плотность, кг/м ³	2350	2730	3450
$\sigma_{сж}$, МПа	46,55	92,6	109,6
ТКЛР, $10^6 K^{-1}$	6,38	6,50	6,95

Таблица 2. Свойства хромомagneйной керамики с добавкой TiO_2 (состав 3)

Свойства	Температура обжига, °С		
	1300	1450	1600
Усадка, %	23,0	25,3	48,3
Водопоглощение, %	25,22	19,67	4,20
Пористость, %	52,36	46,48	15,30
Кажущаяся плотность, кг/м ³	2076	2360	3640
$\sigma_{сж}$, МПа	11,9	41,8	134,8
ТКЛР, $10^6 K^{-1}$	6,49	6,44	6,42

Таблица 3. Свойства хромомagneйной керамики с добавкой стекла СГ (состав 4)

Свойства	Температура обжига, °С		
	1300	1450	1600
Усадка, %	22,3	33,0	43,0
Водопоглощение, %	17,5	8,51	2,56
Пористость, %	41,8	26,17	9,4
Кажущаяся плотность, кг/м ³	2390	3070	3560
$\sigma_{сж}$, МПа	67,5	122,0	124,2
ТКЛР, $10^6 K^{-1}$	5,46	5,99	6,53

Вместе с тем при довольно высоких значениях основных характеристик керамики на основе составов 2—4 динамика нарастания показателей свойств разных смесей в зависимости от температуры обжига неодинакова. Особенно наглядно это прослеживается на зависимостях плотности и прочности при сжатии от температуры обжига (рисунки). Для смесей с добавлением бентонита и стекла наблюдается практически полная синхронность изменения показателей (кр. 2, 4). Для смеси с добавлением TiO_2 уровень свойств в интервале температур 1300—1450 °С изменяется незначительно, а затем резко возрастает при температуре обжига 1600 °С.

В целом активизация процессов спекания опытных смесей, очевидно, обусловлена не только резким завершением формирования в этом случае шпинели при температуре до 1300 °С [12], но и взаимодействием ее с введенными добавками, при котором, по-видимому,

образуется стекловидная фаза, способствующая спеканию. Об образовании стекловидной фазы в образцах, содержащих бентонит и диоксид титана, свидетельствует характер изменения их свойств, идентичный характеру изменения свойств образца с добавкой стекла СГ.

Таким образом, получение хромомagneзиевой керамики на основе химически осажденной смеси характеризуется более низкими температурами начала формирования самой кристаллической шпинели (500 °С) и завершения этого процесса (1300—1400 °С). Однако полнота спекания не достигается даже при 1600 °С. При введении добавок бентонита, диоксида титана или бесщелочного стекла процесс спекания завершается при 1600 °С и обуславливается вероятным образованием стекловидной фазы в результате взаимодействия шпинели с введенными добавками.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Lee N.Y., Hwang I.S., Yoo H.-I. New Leak Detection Technique Using Ceramic Humidity Sensor for Water Reactors // Nuclear Engineering and Design. 2001. Vol. 205. № 1. P. 23—33.
2. Mechanism of Humidity Sensing of Ti-doped $MgCr_2O_4$ Ceramics / Vijayamohan K., Pathak G., Vinod M.P., Pingale S.S., Patil S.F. // Materials Chemistry and Physics. 1996. Vol. 46. № 1. P. 72—76.
3. Nayak H., Bhatta D. Catalytic Effects of Magnesium Chromite Spinel on the Decomposition of Lanthanum Oxalate // Thermochimica Acta. 2002. Vol. 389. № 1. P. 109—119.
4. On the Mechanisms of Light Alkane Catalytic Oxidation and Oxydehydrogenation: an FT-IR Study of the *n*-butane Conversion over $MgCr_2O_4$ and a Mg-vanadate Catalyst / Finocchio E., Ramis G., Busca G., Lorenzelli V., Willey R.J. // Catalysis Today. 1996. Vol. 28. № 4. P. 381—389.
5. Hashimoto S., Yamaguchi A. Growth of $MgCr_2O_4$ Whiskers // Journal of Crystal Growth. 1995. Vol. 154. № 3. P. 329—333.
6. Кулиев В.Х., Попильский Р.Я. Формирование структуры и фазового состава керамики на основе хромита магния // Стекло и керамика. 1990. № 2. С. 21—23.
7. Романовский Л.Б., Корен Л.Н., Терехин В.А., Кривуша Л.В. Сугрובה Т.М. Исследование процесса формирования магнезиально-шпинелидных материалов // Неорганические материалы. 1978. Т. 14. № 1. С. 120—124.
8. Апоян С.С., Бакунов В.С., Попильский Р.Я. Диффузионные процессы при синтезе хромомagneзиевой шпинели // Стекло и керамика. 1977. № 5. С. 23—25.
9. Кулиев В.Х., Попильский Р.Я., Бакунов В.С. Формирование фазового состава и спекание магнезиохромитовой зернистой керамики // Стекло и керамика. 1983. № 6. С. 22—25.
10. Кулиев В.Х., Попильский Р.Я., Бакунов В.С. Использование эффекта Френкеля для получения термостойкого огнеупора на основе хромита магния // Огнеупоры. 1983. № 7. С. 5—8.
11. Панфилов Р.А., Рутман Д.С., Гимпельман Е.Я., Устьянцев В.М. Плотные магнезиальнохромитовые изделия с синтезированным хромитом магния // Огнеупоры. 1983. № 4. С. 9—11.
12. Бобкова Н.М., Радион Е.В., Соколовский А.Е. Получение хромомagneзиевой шпинели методом химического осаждения // Огнеупоры и техническая керамика. 2005. № 10. С. 32—35.