

ПРОИЗВОДСТВО

УДК 666.764.6

ПОЛУЧЕНИЕ ХРОМОМАГНИЕВОЙ ШПИНЕЛИ МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ

© Д-р техн. наук Н.М. Бобкова, 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



Радион Е.В.



Соколовский А.Е.

На основании проведенных исследований показано, что использование метода совместного осаждения позволит получать хромомagneвную шпинель при значительно более низких температурах даже в отсутствие катализирующих примесей.

Разработка научных основ формирования и регулирования структур и фазовых состояний тугоплавких соединений с высоким уровнем физико-механических характеристик является в настоящее время одной из самых трудных и в то же время необходимых задач современного материаловедения. Это связано с требованиями развития приоритетных направлений науки и техники, основывающихся на применении прогрессивных технологий для материалов, подвергающихся экстремальным условиям эксплуатации.

Одним из новых направлений совершенствования технологии является применение тонкого химического синтеза на основе метода химического осаждения. Такой метод особенно целесообразен применительно к получению чрезвычайно тугоплавких соединений, к которым относится ряд практически важных соединений шпинельного типа. Учитывая то, что использование тонкого химического синтеза для получения исходных смесей на основе метода совместного химического осаждения из растворов, обеспечивающее смешение компонентов на молекулярном уровне, изменяет механизм структурообразования и последовательность фазовых состояний, возникает необходимость постановки исследований формирования структур и изучения свойств конечных продуктов на основе осажденных смесей.

Ранее нами были выполнены исследования по получению алюмомagneвной шпинели методом химического осажде-

ния из растворов, а также материалов на основе осажденных смесей [1]. Особенностью получения таким способом исходных смесей для алюмомagneвной шпинели являлось то, что при осаждении уже при комнатной температуре происходила реакция между MgO и Al_2O_3 с образованием кристаллогидрата состава $MgO \cdot Al_2O_3 \cdot 15H_2O$, обеспечивающего удовлетворительные фильтровальные свойства полученного осадка. При нагревании высушенного осадка вначале происходила его аморфизация (разрушение кристаллогидрата), но уже при $400^\circ C$ на рентгенограммах появлялись дифракционные пики кристаллической шпинели. После обжига при $1000^\circ C$ наблюдался почти полный переход (98 %) осадка в шпинель.

Упоминания о хромомagneвной шпинели $MgO \cdot Cr_2O_3$ в научной литературе за 1997—2004 гг. немногочисленны. Основными направлениями исследований в этой области являлись:

- изучение свойств и структуры шпинели $MgCr_2O_4$ [2—14];
- исследование каталитической активности шпинели $MgCr_2O_4$, в частности, при разложении оксалата лантана, окислительной дегидратации пропана на хромомagneвной шпинели и оксидегидратации легких алканов на хромомagneвном катализаторе [15—19];
- получение шпинели $MgCr_2O_4$ для специальных целей (нитевидные монокристаллы $MgCr_2O_4$ и др.) [20—24];
- получение керамических сенсоров влажности на основе $MgCr_2O_4$ [25—26].

Сведения о получении хромомагневой шпинели с применением метода химического осаждения из растворов практически отсутствуют. Вместе с тем приведенный выше перечень направлений исследований относительно хромомагневой шпинели показывает, что особое внимание уделяется малотоннажному применению керамики на основе $MgCr_2O_4$, которая обладает особыми свойствами.

В производстве огнеупоров для получения хромомагнезиальных изделий в качестве сырьевых материалов используют хромит — минерал состава $(Mg, Fe)O \cdot (Cr, Al)_2O_3$ и обожженный магнезит. Взаимодействие хромита с магнезитом приводит к замещению в хромите оксида железа (II) оксидом магния с уменьшением объема на 0,5%. Степень протекания этой реакции зависит от крупности реагирующих частиц (табл. 1).

Влияние крупности зерен на степень связывания MgO [27]

Материал	Размер частиц, мм		
	0,1	1,5	0,1
Хромит	0,1	1,5	0,1
Спекшийся магнезит	0,1	0,1	1,5
Относительное связывание MgO , %	100	87	18

Но при этом следует учитывать тот факт, что в хромите содержатся дополнительные компоненты — оксиды железа и алюминия, которые оказывают значительное катализирующее действие как на формирование хромовой шпинели, так и на процессы ее последующего спекания. Хотя в общем случае хромомагнезитовые изделия трудно спекаются при обжиге. Обжиг производят при температурах 1650—1750 °С, а образование собственно шпинели начинается только при 1300 °С [27].

Согласно работам [28—30] при обжиге масс из природного хромита и обожженного магнезита с различным зерновым составом в интервале температур от 500 до 1000 °С не наблюдается существенного изменения в линейных размерах образцов, что свидетельствует о замедленности процессов формирования шпинели из исходных продуктов (формирование шпинели идет с увеличением объема). Дифракционные пики шпинели $MgCr_2O_4$ на рентгенограммах появляются лишь после 800 °С. Практически этот процесс завершается при 1500—

1600 °С, сопровождаясь увеличением относительного удлинения образцов. И лишь при 1500—1600 °С наблюдалась усадка образцов, обусловленная началом процесса спекания.

Можно было ожидать, что при химическом осаждении, обеспечивающем смешение компонентов на молекулярном уровне, протекание реакции между MgO и Cr_2O_3 будет проходить более активно при полном вовлечении в процесс реакции составляющих осадка и при более низких температурах. Тем более, что в этом случае максимальный диффузионный поток будет формироваться по поверхности из-за чрезвычайно развитой поверхности контакта.

Исходные смеси для синтеза шпинели $MgCr_2O_4$ методом химического осаждения из растворов нами были получены путем гидроксидного осаждения в системе $Mg^{2+} - Cr^{3+} - Cl^- - NO_3^- - H_2O$ при соблюдении соотношения $Mg^{2+} : Cr^{3+} = 1 : 2$. Осадок тщательно промывался от ионов Cl^- и высушивался при температуре 80—100 °С.

Рентгенофазовый анализ высушенного исходного осадка показал, что он является полностью аморфным, что не дает оснований для заключения о ходе взаимодействия MgO и Cr_2O_3 при совместном осаждении. Но уже на первых этапах синтеза проявляется заметное различие в протекании реакций при совместном осаждении алюмомагневой и хромомагневой шпинелей.

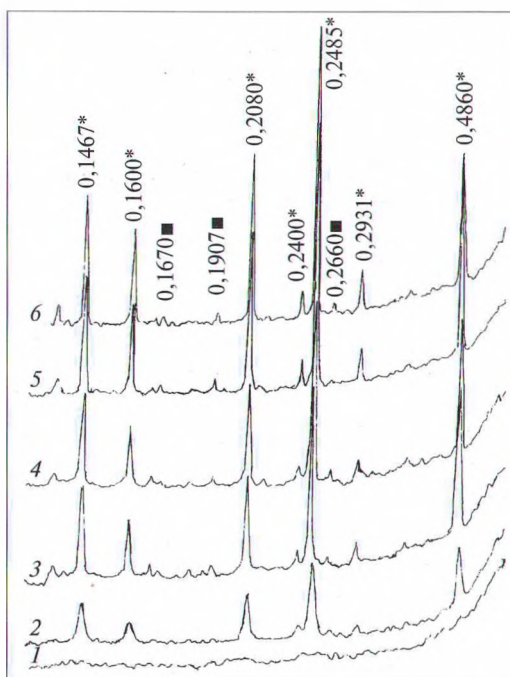
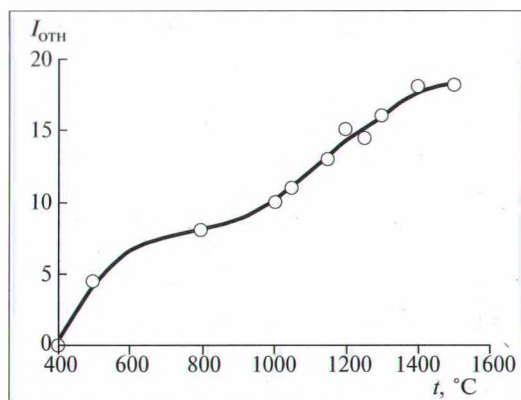


Рис. 1. Рентгенограммы осадков, прокаленных при 400 (1), 500 (2), 1000 (3), 1100 (4), 1200 (5) и 1300 (6) °С в течение 1 ч:
* — рефлексы шпинели;
■ — рефлексы Cr_2O_3

Рис. 2.
Зависимость интенсивности основного пика шпинели ($d = 0,2485$) на рентгенограммах от температуры термообработки осадка



Исследование процессов формирования кристаллической шпинели $\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ производилось при термообработке высушенного осадка в интервале температур 300–1600 °С. На рис. 1 приведен ряд рентгенограмм прокаленных смесей. При термообработке до 400 °С на рентгенограммах не отмечается образования кристаллической шпинели. Порошок остается рентгеноаморфным. Но уже при 500 °С наблюдаются резко выраженные рефлексы шпинельной фазы, хотя количество ее еще незначительно (межплоскостные расстояния 0,2485; 0,2080; 0,1600; 0,1467 нм). При этом не проявляются пики ни MgO , ни Cr_2O_3 , что, очевидно, все же обус-

ловлено тем, что они находятся в связанном, но аморфном состоянии.

С повышением температуры обжига процессы формирования кристаллической шпинели резко интенсифицируются и практически заканчиваются при 1400 °С. Далее высоты пиков практически не меняются. Вместе с тем в смесях сохраняется незначительное количество непрореагировавшего Cr_2O_3 ($d = 0,2660, 0,1907, 0,1670$ нм). Остаточный MgO , не связанный с Cr_2O_3 , очевидно, внедряется в структуру шпинели, поэтому наличие его в прокаленной смеси на рентгенограммах не обнаруживается.

На рис. 2 приведен график изменения интенсивности основного дифракционного максимума $\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ ($d = 0,2485$ нм) в зависимости от температуры обжига совместно осажденных смесей, на котором хорошо видна количественная динамика формирования шпинели и практическое завершение этого процесса при 1400 °С.

Таким образом, формирование самой шпинельной фазы из смеси MgO и Cr_2O_3 в совместно осажденных осадках начинается при значительно более низких температурах, чем из хромита и магнетита, даже в отсутствие катализирующих примесей.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Бобкова Н.М., Радион Е.В., Поповская Н.Ф.* Получение керамики на основе химически осажденной алюмомагниевого шпинели // *Огнеупоры и техническая керамика*. 2004. № 7. С. 29–33.
2. High pressure Raman spectroscopic study of spinel MgCr_2O_4 / *Wang Z., O'Neill H.S.C., Lazor P., Saxena S.K.* // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2002. Vol. 63. № 11. P. 2057–2061.
3. Tin-, titanium-, and magnesium-doped $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$: characterization and rationalization of the structures / *Ayub I., Berryl F.J., Johnson C., Johnson D.A., Moore E.A., Ren X., Widatallah H.M.* // *Solid State Communications*. 2002. Vol. 123. № 3. P. 141–145.
4. Vaporization and thermodynamics of the $\text{MgO-Cr}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ system investigated by Knudsen effusion mass spectrometry / *Peck D.-H., Miller M., Hilpert K.* // *Solid State Ionics*. 2002. Vol. 147. № 1. P. 29–40.
5. Electron density study of spinels: Magnesium chromium oxide / *Sawada H.* // *Materials Research Bulletin*. 1996. Vol. 31. № 4. P. 361–366.
6. The submicroscopic structure of reaction fronts in solid-solid reactions and its correlation with reaction mechanism and kinetics / *Hesse D.* // *Solid State Ionics*. 1997. Vol. 85. № 1. P. 1–15.
7. *Martinez-Gallegos S., Bulbulian S.* Effects of γ -radiation on Chromate Immobilization by Calcined Hydrotalcites // *Clays and Clay Minerals*. 2004. Vol. 52. № 5. P. 650–656.
8. *Shchepetkin A.A.* Crystal-Chemical Nature of Mg-M-Fe-O ($\text{M}=\text{Cr, Al}$) Spinel Ferrites // *Inorganic Materials*. 2004. Vol. 40. № 4. P. 424–426.
9. *Lavina B., Koneva A., Della Giusta A.* Cation Distribution and Cooling Rates

- of Cr-substituted Mg–Al Spinel from the Olkhon Metamorphic Complex // *European Journal of Mineralogy*. 2003. Vol. 15. № 2. P. 435–441.
10. *Biedenkopf P., Karwath T., Kobertz D., Rane M., Wessel E., Hilpert K., Singheiser L.* Vaporization and Corrosion of Refractories in the presence of Pressurized Pulverized Coal Combustion Slag // *Journal of the American Ceramic Society*. 2001. Vol. 84. № 7. P. 1445–1452.
 11. *Jacob K.T., Behera C.K.* Spinel–Corundum Equilibria and Activities in the System MgO–Al₂O₃–Cr₂O₃ at 1473 K // *Metallurgical and Materials Transactions B*. 2000. Vol. 31. № 6. P. 1323–1332.
 12. *Jacob K.T., Iyengar G.N.K.* Thermodynamics and Phase Equilibria Involving the Spinel Solid Solution Fe_xMg_{1-x}Cr₂O₄ // *Metallurgical and Materials Transactions B*. 1999. Vol. 30. № 5. P. 865–871.
 13. *Kanari N., Gaballah I., Allain E.* Kinetics of Oxychlorination of Magnesium Oxide // *Metallurgical and Materials Transactions B*. 1999. Vol. 30. № 6. P. 1009–1015.
 14. *Ikeda K., Nakamura Y., Masumoto K., Shima H.* Optical Spectra of Synthetic Spinels in the System MgAl₂O₄–MgCr₂O₄ // *Journal of the American Ceramic Society*. 1997. Vol. 80. № 10. P. 2672–2675.
 15. *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.
 16. IR Studies on the Activation of C–H Hydrocarbon Bonds on Oxidation Catalysts / *Busca J., Finocchio E., Lorenzelli V., Ramis G., Baldi M.* // *Catalysis Today*. 1999. Vol. 49. № 4. P. 453–465.
 17. Oxidative Dehydrogenation of Propane on Ni_xMg_{1-x}Al₂O₄ and NiCr₂O₄ Spinels / *Sloczynski J., Ziolkowski J., Grzybowska B., Grabowski R., Jachewicz D., Weislo K., Gengembre L.* // *Journal of Catalysis*. 1999. Vol. 187. № 2. P. 410–418.
 18. Transition Metal Mixed Oxides as Combustion Catalysts / *Busca G., Daturi M., Finocchio E., Lorenzelli V., Ramis G., Willey R.J.* // *Catalysis Today*. 1997. Vol. 33. № 1. P. 239–249.
 19. On the Mechanisms of Light Alkane Catalytic Oxidation and Oxydehydrogenation: an FT-IR Study of the *n*-butane Conversion over MgCr₂O₄ 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.
 20. *Li T., Brook R.J., Derby B.* Fabrication of Reaction-bonded Cr₂O₃ Ceramics // *Journal of the European Ceramic Society*. 1999. Vol. 19. № 8. P. 1651–1664.
 21. *Hashimoto S., Yamaguchi A.* Growth of MgCr₂O₄ Whiskers // *Journal of Crystal Growth*. 1995. Vol. 154. № 3. P. 329–333.
 22. Microwave-Assisted Synthesis of Fine Particle Oxides Employing Wet Redox Mixtures / *Manoharan S.S., Swati, Prasanna S.J., Rao M.L., Sahu R.K.* // *Journal of the American Ceramic Society*. 2002. Vol. 85. № 10. P. 2469–2471.
 23. *Li T., Brook R.J., Derby B.* Sintering of Cr₂O₃ in H₂/H₂O Gas Mixtures // *Journal of the European Ceramic Society*. 1999. Vol. 19. № 3. P. 399–405.
 24. Formation, Powder Characterization and Sintering of MgCr₂O₄ by the Hydrazine Method / *Yoshida N., Takano Y., Yoshinaka M., Hirota K., Yamaguchi O.* // *Journal of the American Ceramic Society*. 1998. Vol. 81. № 8. P. 2213–2228.
 25. *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.
 26. Mechanism of Humidity Sensing of Ti-doped MgCr₂O₄ 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.
 27. *Стрелов К.К., Мамыкин П.С.* Технология огнеупоров. — М.: Металлургия, 1978. С. 308–314.
 28. *Апоян С.С., Бакунов В.С., Попильский Р.Я.* Диффузионные процессы при синтезе хромомagneзиальной шпинели // *Стекло и керамика*. 1977. № 5. С. 23–25.
 29. *Кулиев В.Х., Попильский Р.Я., Бакунов В.С.* Формирование фазового состава и спекание магнезитохромитовой зернистой керамики // *Стекло и керамика*. 1983. № 6. С. 22–24.
 30. *Кулиев В.Х., Попильский Р.Я.* Формирование структуры и фазового состава керамики на основе хромита магния // *Стекло и керамика*. 1990. № 2. С. 21–23.