

УДК 666.3

Д.А. БРАЖНИК

## НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНЕ ФОРМУВАННЯ СТРУКТУРИ АЛЮМОМАГНЕЗІАЛЬНОЇ ШПІНЕЛІ

У даній статті наведено дані стану кристалічної структури шпінелі, що синтезована в різних умовах. Встановлено, що проведення синтезу в відновних умовах або введення летючого компонента активізує процес формування її дрібнокристалічної структури при випалі до 1273 К.

**Ключові слова:** шпінель, відновне середовище, «прискорений синтез», структура.

В данной статье приведены данные состояния структуры шпинели, синтезированной в различных условиях. Установлено, что проведение синтеза в восстановительных условиях или введение летучего компонента активизирует процесс образования ее мелкокристаллической структуры при обжиге до 1273 К.

**Ключевые слова:** шпинель, восстановительная среда, «ускоренный синтез», структура.

This paper presents data of the states crystal structures of spinel which was obtained under different conditions. It's synthesis in the reductive conditions or the introduction of volatile component are found to do active process of formation of fine crystalline structure by firing at 1273 K.

**Keywords:** spinel, reducing environment, "accelerated synthesis", structure.

**Вступ.**

Алюмомagneзіальна шпінель є представником низки сполук з загальною хімічною формулою  $MeO \cdot Me_2O_3$ , що кристалізуються в кубічній сингонії [1]. Вона характеризується високою температурою плавлення – 2408 К [2], великим негативним значенням термодинамічного потенціалу, що складає при температурі 1773 К -133,044 і -306,56 кДж/моль, відповідно [3] при синтезі шпінелі із бьоміту та гібситу. Шпінель має велику хімічну стійкість до впливу кислот [4], а також до розплавлених шлаків, вона відрізняється металостійкістю, добре зберігає великі пружномеханічні властивості до 1873 К [5].

Синтезують шпінель із корунду і електроплавленого периклазу або із глинозему та спеченого периклазу [5]. Найнижча температура появи перших кристалів шпінелі зафіксована [6] при використанні  $\gamma-Al_2O_3$  при 973 К, а при використанні  $\alpha-Al_2O_3$  при 1193 К.

Процес утворення нової твердої фази неодмінно проходить через стадію дифузійного руху реагентів незалежно від способу прикладання зовнішніх сил – градієнту температур, опромінювання нейтронами або частками великих енергій [7]. Збільшити швидкість підведення іонів до межі розподілу фаз звичайно вдається шляхом підвищення дефектності структури. При цьому використовують різні способи – механохімічну обробку, введення мінералізуючих або летючих добавок. У випадку введення добавок ефект полягає в поляризуючій дії іонів просторових ґраток, і, в тих її частках, де скупчено сторонні дуже поляризовані іони, йде нерівномірне викривлення ґраток системи, внаслідок чого деформовані частки ґраток мають знижену енергію активації та є більш реакційноздатними. Спосіб підвищення дефектності структури за рахунок випарювання більш легких компонентів базується на утворенні вакансії в кристалічній структурі твердого тіла [8]. Умова появи та зникнення вакансій у більшості випадків здійснюється на межі рідкого або газоподібного включення [7]. Тому дослідити процеси формування шпінелі в залежності від способів ініціювання дефектності структури вихідних інгредієнтів для її

синтезу представляє інтерес.

**Ціль роботи** – дослідити вплив введення летючого компонента до складу реагентів і зміни газового середовища на особливості структуроутворення  $MgO \cdot Al_2O_3$ . Як вихідні компоненти використовували глинозем марки ГОО, спечений периклаз марки ППІМ-90, а також  $MgCl_2$  (х/ч).

**Методика проведення досліджень.**

Вихідні компоненти подрібнювали у кульових млинах до переважних розмірів периклазу 1 – 2 мкм, глинозему – 5 мкм. У вихідні шихтові суміші, що містять оксиди за розрахунками на стехіометричну шпінель, вводили водорозчинну сіль магнію ( $MgCl_2$ ). Проби піддавали первісній термообробці при 383 К протягом 2 годин і наступній у силітовій печі при 1173 К протягом 4 годин (зі швидкістю 5 град/хв) в повітряному та маловідновному середовищі, а також у повітряному середовищі до температури 1273 К зі швидкістю підняття температури 10 град/хв, названий «прискореним синтезом».

Петрографічний аналіз порошків проводили імерсійним методом у прохідному світлі на мікроскопі МІН-8. Фазовий та структурний аналізи виконували на дифрактометрі ДРОН – 3М. Термогравіметричний аналіз виконувався на дериватографі системи «Паулік, Паулік та Ердей» (МОМ, Угорщина) при температурах від 293 до 1273 К у повітряному середовищі з середньою швидкістю підвищення температури 10 град/хв. Дифрактограми розшифровували за картотекою PDF JCPDS. Параметри структури аналізували за методикою [9].

**Отримані результати та їх обговорення**

Для тонкодисперсної проби механічної суміші глинозему та периклазу з добавкою  $MgCl_2$  на кривій ДТА спостерігалось два ендоефекти, що вказано на рис.1. Перший (при 433 – 443 К) відповідає видаленню фізичної води, другий (при 683 К) є характерним для дегідратації бруситу. Екзоэффект при 1123 – 1143 К відповідає утворенню шпінелі.

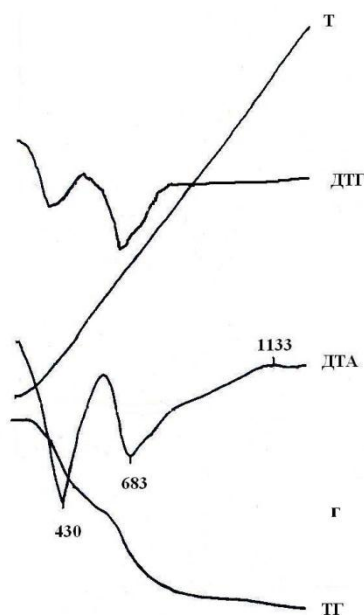


Рис. 1 – Результати термогравіметричного аналізу механічної суміші глинозема та периклаза с домішкою  $MgCl_2$

Рентгенографічні дослідження проби після «прискороного синтезу» (рис. 2, а) показали наявність фаз  $MgO$ ,  $\alpha-Al_2O_3$ , а також зафіксували присутність рефлексів, характеристики яких наведено у табл. 1 та табл. 2, і ідентифіковано нами як відповідні до шпінелі. Рентгенофазовий аналіз порошкової проби сумішей, випалених при 1173 К в повітряному та відновному середовищах, показав наявність фаз  $MgAl_2O_4$ ,  $\alpha-Al_2O_3$ ,  $MgO$  в відновному середовищі (рис. 2, б), (табл. 1),  $MgO$ ,  $\alpha-Al_2O_3$ ,  $\gamma-Al_2O_3$  – в повітряному середовищі (рис. 2, в). Незначні характеристичні піки перехідних форм глинозему зафіксовано на рентгенограмах проб, що випалено на повітрі за різними режимами термообробки та при «прискороному синтезі».

Петрографічний аналіз проб, які випалено при 1173 К у повітряному середовищі і після «прискороного синтезу» показав їх значну аналогію, оскільки обидві проби практично являють собою механічну суміш глинозему (різних перехідних форм) і периклазу. Найбільший розмір агрегатів суміші 40 мкм, поодинокі досягають 60 мкм, переважний розмір 4 – 26 мкм. Основна маса (80 – 85 об. %) агрегатів має показник світлозаломлення 1,685 – 1,714. Максимальні розміри скупчень периклазу досягають 40 мкм, поодинокі – 50 мкм, переважні складають 8 – 20 мкм. Дрібнодисперсність синтезованих кристалів впливає на швидкість зміни в значеннях показника світлозаломлення (1,705 – 1,734), які близькі за значенням до показника заломлення шпінелі.

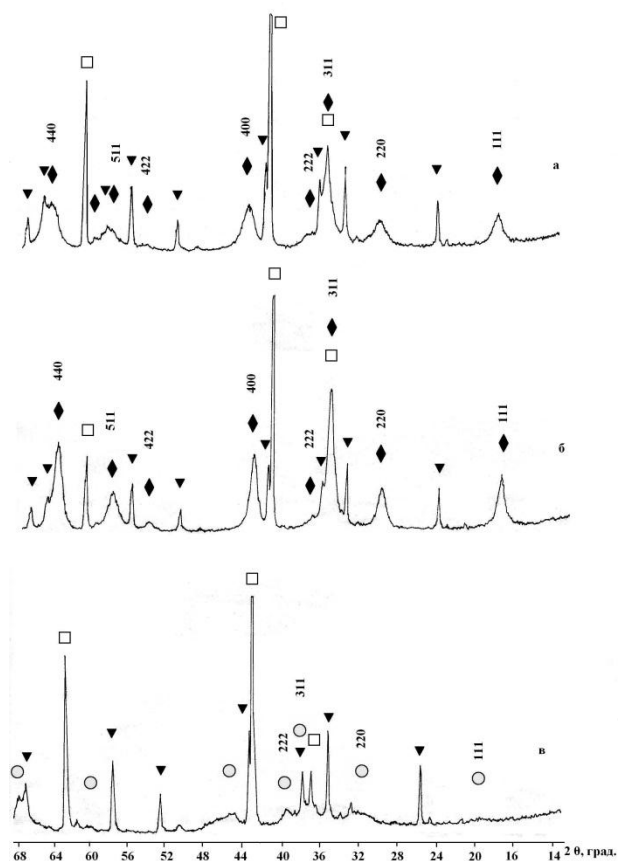


Рис. 2 – Рентгенограми проб: а – після «прискороного синтезу»; б – після випалу у відновних умовах; в – після випалу у повітряному середовищі:  
□ –  $MgO$ , ◇ –  $MgAl_2O_4$ , ○ –  $\gamma-Al_2O_3$ , ▽ –  $\alpha-Al_2O_3$

Таблиця 1 – Структурні параметри шпінелі, що синтезована після «прискороного синтезу» (а), та після синтезу у відновних умовах (б)

№ рефлексу	Атомні площини	Міжплощинні відстані, $\times 10$ нм		Зміни міжплощинної відстані, $\times 10$ нм	
		а	б	а	б
1	111	4,6306	4,6547	0,0294	0,0053
2	220	2,8359	2,8500	0,0221	0,0080
3	311	2,4326	2,4345	0,0044	0,0025
4	222	2,2990	2,3253	0,0362	0,0097
5	400	2,0095	2,0196	0,0105	0,0004
6	422	1,6502	1,6494	-0,0002	0,0006
7	511	1,5523	1,5546	0,0031	0,0008
8	440	1,4190	1,4277	0,0099	0,0012

Макроскопічні дослідження проб порошоків, що термооброблено при 1173 К в відновленому середовищі, показали їх білу забарвленість у порівнянні з вищеописаними пробами, які мають кремовий відтінок. Зерна присутні у вигляді уламків та їх зростків з переважними розмірами до 25 мкм. Глинозем спостерігається у вигляді агрегатів, що складені із дрібнокристалічних (менш 2 мкм) зерен закруглено-полігональної або правильної гексагональної форми. Агрегати зерен знебарвленого периклазу та глинозему, які взаємно зрослися, досягають розмірів 4 – 6 мкм. Глинозем представлено переважно  $\alpha-Al_2O_3$ . Світлозаломлення швидко

змінюється і досягає значень 1,748, які характерні шпінелі.

Таблиця 2 – Дисперсія параметрів кристалічної структури шпінелі, що синтезована після «прискороного синтезу» (а), та після синтезу у відновних умовах (б)

№ рефлексу	Дисперсія параметрів кристалічної структури, $\times 10^{-4}$	
	а	б
1	62,90	11,31
2	77,33	27,98
3	18,18	10,34
4	54,22	41,17
5	50,50	2,06
6	1,04	3,94
7	20,20	4,95
8	69,15	8,37

Проведений рентгеноструктурний аналіз проби зразків після «прискороного синтезу» за серією ліній кристалографічних площин 111, 220, 311, 222, 400, 420, 422, 511, 440 (табл. 1) показав закономірну особливість математичних співвідношень для відбиваючих площин, що характерні для гранецентрованої кубічної структури [11], а розрахункові показники міжплощинних відстаней є близькими до даних шпінелі за PDF JCPDS. В табл. 1 та табл. 2 представлено аналогічні результати розрахунків за дифрактограмою проби, що синтезована у відновних умовах при 1173 К.

З наведених даних в табл.1, відносні зміни міжплощинних відстаней для всіх рефлексів, за виключенням рефлексу № 6, характеризуються односпрямованістю, а також розширенням їх профілю (рис. 1), що дозволяє визначити мікродеформації кристалічної структури шпінелі, яка формується. Утворені кристаліти і області когерентного розсіяння (розмірами менш ніж 100 нм), що фіксуються за рентгенографічними методами, але знаходяться за межами роздільної здатності світлового мікроскопу, викликають ефект розмиття ліній на рентгенограмі. Зсування дифракційного максимуму рефлексу № 6 у протилежний бік, зокрема від рефлексів для атомних площин №№ 1 і 4, 2 і 8, свідчить про наявність локального мікрвикривлення, що утворюється за допомогою точечного дефекту. Різниця у відносному зсуванні відбитого рефлексу № 6 на кілька порядків нижче у порівнянні з іншими рефlekсами. Згідно з авторами [8], якщо формування нової фази, як правило, відбувається за вакансійним механізмом дифузії атомів, то поява точечного локального дефекту структури, можливо пов'язано з утворенням вакансії в атомній площині 422.

Піки дифракційних максимумів  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  для проб порошоків, що термооброблено при 1173 К в повітряному середовищі, є невисокими і мають розмитий характер, що підтверджено дисперсіями розрахункових структурних параметрів елементарної комірки, які складають для площин 111; 220; 222 і 311 відповідно 0,00256; 0,00501; 0,00268 і 0,00040, та

свідчать про незавершене перетворення структури  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  в структуру  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Розкид в значеннях змін міжплощинних відстаней структури шпінелі, що синтезується в порошковій пробі після «прискороного синтезу» (табл. 1) є більш великим у порівнянні з показниками шпінелі, що синтезована у відновних умовах. Петрографічні дослідження цих проб показують велику близькість морфологічних особливостей форм, розмірів відокремлених зерен, а також близькість значень їх показників світлозаломлення, у т. ч. до показника світлозаломлення шпінелі. У сукупності наведені результати свідчать про перебіг топохімічної реакції синтезу шпінелі при взаємодії периклазу з глиноземом за участю водорозчинної солі магнію ( $\text{MgCl}_2$ ) при «прискороному синтезу» і в відновному середовищі.

На нашу думку, введення компонента  $\text{MgCl}_2$ , що випарюється при підвищенні температури, а також проведення термообробки в відновному середовищі, сприяє появі нових вакансій. Генерація вакансій активує дифузійну зону взаємодії вихідних реагентів і розширяє її за рахунок деформування додаткових ділянок їх елементарних комірок, що знижують енергію кристалічних структур і в цілому, сприяють формуванню структури шпінелі.

#### Висновки.

Таким чином, встановлено, що проведення синтезу алюмомагнезійної шпінелі із периклазу і глинозему у відновленому середовищі при температурі 1173 К, активує перебіг топохімічної реакції її утворення і формування дрібнокристалічної структури. Створення кристалічної структури шпінелі відбувається шляхом розширення дифузійної зони взаємодії глинозему і периклазу за рахунок утворення додаткових точечних дефектів. Введення летючого компонента, що ініціює деформування кристалічної структури, також сприяє фазоутворенню шпінелі при температурі 1273 К.

#### Список літератури

1. Балкевич В.Л. Техническая керамика / Балкевич В.Л. – М. : Стройиздат, 1984. – 256 с.
2. Физико-химические системы тугоплавких неметаллических и силикатных материалов / [Бережной А.С., Пятак Я.Н., Пономаренко А.Д., Соболев Н.П.]. – К. : УМК ВО, 1992. – 192 с.
3. Термодинамика реакций фазообразования шпинели из бокситов / Д.А. Бражник, Г.Д. Семченко, А.А. Бондаренко, [и др.] // 36. наук. праць ВАТ «УкрНДШВогнетривів імені А.С. Бережного». – 2008. – С. 138 – 141.
4. Горшков В.С. Вяжущие, керамика, и стеклокристаллические материалы. Структура и свойства / Горшков В.С., Савельев В.Г., Абакумов А.В. – М. : Стройиздат, 1994. – 584 с.
5. Стрелов К.К. Теоретические основы технологии огнеупорных материалов / К.К. Стрелов, И.Д. Кашеев. – М. : Металлургия, 1996. – 608 с.
6. Будников П.П. К синтезу магнезійної шпинели / П.П. Будников, К.М. Злочевская // Огнеупоры. – 1958. – № 3. – С. 111–118.
7. Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции / Третьяков Ю.Д. – М. : Химия, 1978. – 360 с.
8. Новиков Н.Н. Структура и структурно-чувствительные свойства реальных кристаллов / Новиков Н.Н. – К. : Вища школа, 1983. – 264 с.

9. Кнотько А.В. Химия твердого тела / Кнотько А.В., Пресняков И.А., Третьяков Ю.Д. – М. : Издат. центр «Академия», 2006. – 304 с.

#### References (transliterated)

1. Balkevich V.L. *Tekhnicheskaja keramika* / Balkevich V.L. – Moscow : Strojizdat, 1984. – 256 p.
2. *Fiziko-himicheskie sistemy tugoplavkih nemetallicheskih i silikatnyh materialov* / [Bereznoj A.S., Pitak Ja.N., Ponomarenko A.D., Sobol' N.P.]. – Kiev : UMK VO, 1992. – 192 p.
3. *Termodinamika reakcij fazoobrazovanija shpineli iz boksitov* / D.A. Brazhnik, G.D. Semchenko, A.A. Bondarenko, [i dr.] // Zb. nauk. prac' VAT «UkrNDIIVognetriviv imeni A.S. Berezhnogo». – 2008. – P. 138 – 141.
4. Gorshkov V.S. *Vjazhushhie, keramika, i steklokristallicheskie materialy. Struktura i svojstva* / Gorshkov V.S., Savel'ev V.G., Abakumov A.V. – Moscow : Strojizdat, 1994. – 584 p.

5. Strel'ov K.K. *Teoreticheskie osnovy tehnologii ogneupornyh materialov* / K.K. Strel'ov, I.D. Kashheev. – Moscow : Metalurgija, 1996. – 608 p.
6. Budnikov P.P. *K sintezu magnezial'noj shpineli* / P.P. Budnikov, K.M. Zlochevskaja // *Ogneupory*. – 1958. – № 3. – S. 111–118.
7. Tret'jakov Ju.D. *Tverdogaznye reakcii* / Tret'jakov Ju.D. – Moscow : Himija, 1978. – 360 p.
8. Novikov N.N. *Struktura i strukturno-chuvstvitel'nye svojstva real'nyh kristallov* / Novikov N.N. – Kiev : Vishha shkola, 1983. – 264 p.
9. Knot'ko A.V. *Himija tverdogo tela* / Knot'ko A.V., Presnjakov I.A., Tret'jakov Ju.D. – Moscow : Izdat. centr «Akademija», 2006. – 304 p.

Надійшла (received) 24.05.2016

#### Бібліографічні описи / Библиографические описания / Bibliographic descriptions

**Низькотемпературне формування структури алюмомагнезійної шпінелі / Д.А. Бражник** // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ», 2016. – № 22 (1194). – С. 30-33. – Бібліогр.: 9 назв. – ISSN 2079-0821.

**Низкотемпературное формирование структуры алюмомагнезиевой шпинели / Д.А. Бражник** // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ», 2016. – № 22 (1194). – С. 30-33. – Бібліогр.: 9 назв. – ISSN 2079-0821.

**Low temperature formation of alumina-magnesia-spinele structure / D.A. Brazhnik** // Bulletin of NTU “KhPI”. Series: Chemistry, chemical technology and environment. – Kharkov: NTU “KhPI”, 2016. - № 22. – P.30-33. – Bibliogr.: 9. – ISSN 2079-0821.

#### Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

**Бражник Діна Анатоліївна** – кандидат технічних наук, Національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут”, науковий співробітник кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей; тел.: (057)707-64-33; e-mail: dina-brazhnik@ukr.net

**Бражник Діна Анатольевна** – кандидат технических наук, Национальный технический университет “Харьковский политехнический институт”, научный сотрудник кафедры технологии керамики, огнеупоров, стекла и эмалей; тел.: (057)707-64-33; e-mail: dina-brazhnik@ukr.net.

**Brazhnik Dina Anatolyevna** – candidate of Engineering Sciences (Ph. D), National Technical University “Kharkov Polytechnic Institute”, researcher at the Department of technology of ceramics, refractories, glass and enamels; tel.: (057)707-64-33; e-mail: dina-brazhnik@ukr.net