

О СИНТЕЗЕ И СПЕКАНИИ АЛЮМОМАГНЕЗИАЛЬНОЙ ШПИНЕЛИ

В. А. АМЕЛИНА, В. И. ВЕРЕЩАГИН, П. Г. УСОВ
(Представлена научным семинаром неорганических кафедр)

Алюмомagneзиальная шпинель может быть получена в результате сплавления окислов и синтезом в твердой фазе. Второму способу в последнее время придается большее значение, так как он не требует высоких температур. Наша работа состоит в том, чтобы изучить влияние различного соотношения компонентов, различного способа смешивания и различной дисперсности на количество образующейся при обжиге шпинели и на ее спекание.

Смеси молярного соотношения $MgO:Al_2O_3=1,2:1; 1,1:1; 1,05:1; 1:1; 1:1,05; 1:1,1; 1:1,2$ готовились:

1) соосаждением гидроокисей $Mg(OH)_2$ и $Al(OH)_3$ в расчете на окислы из растворов азотнокислых солей $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ гидратом окиси аммония при $pH=8$;

2) механическим смешиванием окислов: MgO особолегкой, ппп 15%, размер зерен по длине 30—40 мк и Al_2O_3 , ппп 1,5%, размер зерен 6—8 мк;

3) механическим смешиванием окислов: MgO , ппп 10%, размер зерен по диаметру 6—8 мк и Al_2O_3 , ппп 1,5%, размер зерен 6—8 мк.

В механически смешанных шихтах изменяли только размер зерен MgO , так как высокая дисперсность желательна для менее подвижного компонента, а именно магнезиального [1, 2]. Образцы прессовались сухим способом при давлении 750 кг/см^2 . Количество шпинели фиксировалось по изменению отношений площадей рентгеновских отражений для шпинели $d=1,533 \text{ \AA}$ (плоскость отражения — 511,333) и для MgO $d=1,485 \text{ \AA}$ (плоскость отражения 220). Зафиксировать следы шпинели, получаемой из соосажденных гидратов, удалось после обжига на 400°C . Количественно же вплоть до 700°C характеризовать шпинель не представлялось возможным ввиду нечеткости отражений.

В образцах из MgO особолегкой и Al_2O_3 (6—8 мк) следы удалось зафиксировать при 700°C , количественно характеризовать фазу шпинели с 1100°C . В образцах из MgO (6—8 мк) и Al_2O_3 (6—8 мк) следы появились при 1000°C , а количественно характеризовать фазы представлялось возможным с 1300°C . Данные по количественному изменению шпинели приведены в табл. 1 и 2.

О спекании образцов судили по изменению усадки и водопоглощения образцов. Максимальная усадка и минимальное водопоглощение наблюдается у образцов из соосажденных смесей с молекулярным соотношением $MgO:Al_2O_3=1,05:1; 1:1$ (табл. 3). Данные по усадке и водопоглощению указывают на то, что спекание образцов из крупнозернистых компонентов протекает значительно слабее, чем у мелкодис-

Таблица 1

Изменение количества шпинели от дисперсности, способа смешивания и различного соотношения компонентов при температуре 1400° С

MgO:Al ₂ O ₃	MgO аморфная + Al ₂ O ₃ аморфная (соосаждение), %	Особолегкая MgO+Al ₂ O ₃ (6-8 мк) (мех. смешивание), %	MgO (6-8 мк)+Al ₂ O ₃ (6-8 мк) (мех. смешивание), %
1,2 : 1	102	92	79,3
1,1 : 1	101	94,6	78,4
1,05 : 1	100	94,3	73,0
1 : 1	100	97,0	70,0
1 : 1,5	102	91,0	69,0
1 : 1,1	102	91,0	64,0
1 : 1,2	108	92	57,0

Таблица 2

Наращение фазы шпинели с увеличением температуры обжига в %

Состав	Температура, °С						
	1000	1100	1200	1300	1400	1450	1500
MgO аморфная + Al ₂ O ₃ аморфная (соосаждение)	90	94	96	97	99	100	100
MgO особолегкая + Al ₂ O ₃ (6-8 мк) (мех. смешивание)		52,8	71,0	79,0	97	97,5	98
MgO (6-8 мк) + Al ₂ O ₃ (6-8 мк) (мех. смешивание)				61	70	83	88

Таблица 3

Изменение усадки и водопоглощение (T=1500° С)

Состав	MgO аморфная + Al ₂ O ₃ аморфная (соосаждение)		MgO (6-8 мк) + Al ₂ O ₃ (6-8 мк) (мех. смешивание)	
	L %	W %	L %	W %
1,2 : 1	21,6	12,8	4,23	40,5
1,1 : 1	22,2	12,7	4,6	41
1,05 : 1	23,2	13,4	6,5	40,2
1 : 1	23,2	9,9	6,15	39,6
1 : 1,05	21,3	11,5	5,85	46
1 : 1,1	21,3	—	5,85	46
1 : 1,2	20,4	—	5,76	49

персных. У соосажденных спекание подходит к концу при 1500° С, у механически смешанных оно еще незначительно, вплоть до 1500° С проходит очень слабо. Лучшим соотношением для спекания являются составы MgO:Al₂O₃=1,05:1; 1:1.

Шпинелевая керамика находит все большее применение в радиоэлектронике. В последнее время ведутся работы, связанные с применением ее в титанкерамических спаях. Применяемая в настоящее время керамика с форстеритовой кристаллической фазой не удовлетворяет требованиям промышленности, поскольку она способствует отравлению оксидного катода. Необходимым условием для использования керамики в титанкерамических лампах является согласование КТР титана и керамики. Состав шпинелевой керамики MgO:Al₂O₃=1,4:1 хорошо согласуется по КТР (он равен 100—110·10⁻⁷° С⁻¹ в интервале температур

100—1000°С) с титаном. Эта известная масса получила название Ш-64, по содержанию в ней глинозема $Al_2O_3=63,9\%$. Коэффициент термического расширения MgO в интервале 20—800°С колеблется от $13 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ C^{-1}$ до $14 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ C^{-1}$ [3, 4, 5]. КТР алюмомагнезиальной шпинели колеблется между $6,7 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ C^{-1}$ — $11,0 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ C^{-1}$ [3, 4, 5], для шпинели стехиометрического состава он равен $8,7 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ C^{-1}$. Вопрос о применении алюмомагнезиальной шпинели в спаях с Ti уже освещался в литературе [6—9]. КТР Ti равен $10 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ C^{-1}$. С увеличением количества свободной MgO в шпинели КТР ее увеличивается.

Возможности спекания состава Ш-64 при пониженных температурах порядка 1400—1450°С посвящается вторая часть данной работы. Для этой цели использовались микродобавки некоторых элементов. Было исследовано всего 16 составов. Исходные материалы:

MgO особолегкая, ппп 15%, форма кристаллов продолговатая, размер по длине 30—40 мм. Al_2O_3 , ЧДА, ппп 1,5%, размер зерен 6—8 мк.

Образцы формовали сухим способом при удельном давлении 750 кг/см^2 , и проводили обжиг в интервале 1200—1600°С. С некоторыми добавками вакуумная плотность достигается к 1450°С при обжиге в силитовой печи, что сопровождается усадкой 23—23,2%. Обжиг до более высоких температур в среде водорода — 1500 и 1600°С — не является эффективным и не всегда приводит к нулевому водопоглощению.

По данным исследований, можно утверждать, что, применяя различные комбинации добавок, удается спечь материал Ш-64 до вакуумной плотности уже при 1400—1450°С в окислительной атмосфере. Из ранее опубликованных работ [10, 11] известно, что синтез шпинели предшествует ее рекристаллизации, т. е. чем раньше закончится синтез шпинели, тем раньше начнутся процессы спекания. Изменение фазового состава образцов после обжига проводилось рентгеновским анализом по изменению площадей рентгеновских отражений: $d=1,533$ (плоскость отражения 333,511) для шпинели, $d=2,085$ (плоскость отражения 200) для периклаза.

При отсутствии микродобавок процесс шпинелеобразования не заканчивается даже к 1450°С, так как сохраняются максимальные отражения корунда. Процесс шпинелеобразования должен закончиться при полном связывании глинозема, и избыток свободного периклаза должен составлять 11%.

При обжиге в окислительной среде наблюдается полное соответствие в изменении соотношений фаз, но при обжиге в водороде до температуры выше 1450°С остается постоянным только содержание шпинели, а содержание окиси магния уменьшается до исчезновения. Возможными причинами этого могут быть образование твердого раствора со шпинелью или улетучивание MgO .

Кроме изменения фазового состава, изучалось изменение постоянной решетки по мере увеличения температуры обжига образцов. Шпинель кристаллизуется в кубической системе с параметром ячейки $7,978$ — $8,081 \text{ \AA}$. Последнее значение для природной шпинели при наличии примесей. Концентрация температурных дефектов с повышением температуры возрастает, этим обуславливается спекание кристаллических веществ в твердой фазе. Примеси, внося дополнительные дефекты, влияют на спекание, за счет дефектов происходит диффузия ионов в кристалле. Максимум возрастания параметра элементарной ячейки при введении добавок приходится на температуру 1400°С, после обжига на 1450°С постоянная решетки понижается до значения, характерного для эталонной шпинели. Обжиг в среде водорода способствует более медленному достижению параметра решетки $MgAl_2O_4$ нормальных значений.

Добавки, входя в решетку шпинели, образуют твердые растворы

внедрения или замещения весьма ограниченной растворимости, способствуют, таким образом, образованию новых дефектов и ускоряют спекание материала.

Выводы

1. Образование шпинели без добавок из совместно осажденных гидратов окислов начинается уже с 400°C . В образцах, изготовленных механическим смешиванием MgO особолегкой и Al_2O_3 (6—8 мк), синтез начинается с 500°C , а из MgO (6—8 мк) и Al_2O_3 (6—8 мк) — с 1000°C . В образцах из аморфных MgO и Al_2O_3 при 900°C зафиксировано столько же шпинели, сколько при 1400°C у образцов механически смешанных крупнозернистых.

2. Процесс шпинелеобразования из аморфной фазы заканчивается к 1300 — 1400°C . Оптимальное соотношение компонентов, как по данным синтеза, так и по данным спекания, соответствует мольному соотношению $\text{MgO}:\text{Al}_2\text{O}_3=1:1$.

3. Способ смешивания играет огромную роль при синтезе и спекании. Соосаждением достигается наилучшее смешивание компонентов и реакция шпинелеобразования протекает более интенсивно, чем на смеси, полученной механическим смешиванием компонентов.

4. Увеличение количества шпинели с температурой влечет пропорциональное уменьшение MgO .

5. Введением добавок некоторых элементов удалось снизить температуру синтеза и спекания шпинели состава Ш-64 с 1700 до 1450°C .

6. Обоснованы преимущества обжига керамики состава Ш-64 с добавками в окислительной атмосфере.

7. Параметр ячейки Ш-64 после обжига при температуре 1450°C соответствует параметру для эталонной шпинели.

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Wagner. *Angew. Chem.* 49, 735, 1936.
2. А. С. Бережной, Е. З. Слонимская. Сборник трудов Харьковского института огнеупоров. Харьков, Металлургиздат, 45, 1939.
3. И. П. Галкина, Р. Я. Попильский. «Огнеупоры», 1965, № 8.
4. T. N. Nilson, U. H. Leirold. *J. Amer. Ceram. Soc.* 1963, 46, № 8.
5. Техника высоких температур. Под ред. Кэмбелла, 1959.
6. Информационный справочный листок 012777 Министерства электронной промышленности СССР, ЦНИИТЭИН, УДК 666. 59321.
7. Патент Франции, № 3735/1.358. 776, кл. CO4B-NO1j .
8. Патент США, 3.113. 846.
9. Патент Англии, № 1.155.418, кл. C1A .
10. П. П. Будников, К. М. Злочевская. «Огнеупоры», 1958, № 3.
11. Э. В. Дегтярева и др. «Огнеупоры», 1966, № 8.