

ТЕРМОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ОБРАЗОВАНИЯ $MgAl_2O_4$ СОСТАВА Ш-64

П.Г. Усов, В.И. Верещагин, В.А. Амелина

(Представлена научным семинаром неорганических кафедр ХТФ)

Реакция образования шпинели протекает с небольшим выделением тепла. Термодинамически протекание реакции считается возможным уже с $298^\circ K$ [1]. Но тепловой эффект реакции образования шпинели очень незначителен ($\Delta H_{298} = -4,52$ ккал/моль), поэтому протекание реакции при данной температуре совершенно не обязательно.

Многими авторами начало реакции шпинели из окислов зафиксировано в интервале $700-800^\circ C$ [2-3]. Четко выраженного экзотермического эффекта не удается наблюдать, видимо, еще и потому, что процесс образования шпинели происходит в больших температурных границах.

Цель нашей работы состоит в том, чтобы изучить физико-химические процессы, происходящие при образовании шпинели из состава Ш-64 (63,9% Al_2O_3 + 36,1% MgO) при нагревании смеси до температур $1040-1060^\circ C$ чистой и при введении некоторых добавок. Был использован метод дериватографии, включающий в себя снятие дифференциально-термических кривых (ДТА), кривых потерь веса (ТТ) и скорости потерь веса (ДТГ). Кривые снимались на венгерском дериватографе фирмы "Мом" со скоростью нагрева 10 град/мин. На рис. 1 представлена дериватограмма шихты Ш-64 без добавок.

На кривой ДТА зафиксирован ряд эндотермических эффектов при температурах $180^\circ C$, $300^\circ C$, $420^\circ C$, $770^\circ C$ и небольшой эффект на $920^\circ C$. По кривым ДТГ и ТТ можно заключить, что все эндотермические эффекты связаны с процессами разложения. Сопоставление термических кривых чистой окиси магния (рис. 2) показывает, что все процессы, протекающие на дериватограмме шихты Ш-64, соответст-

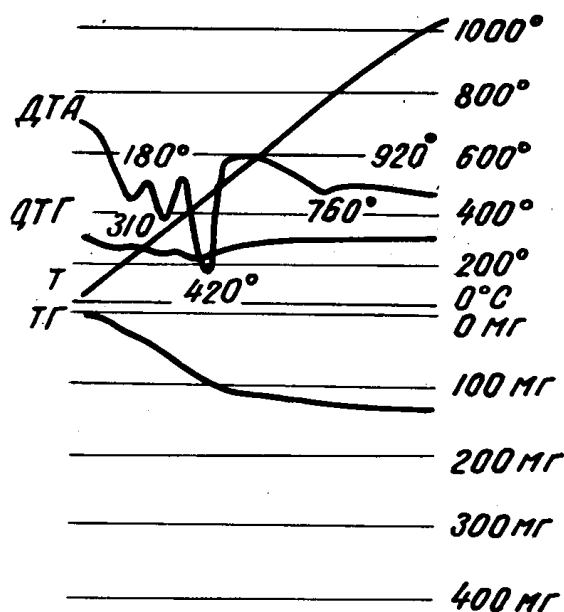


Рис. 1. Термограмма состава Ш-64.

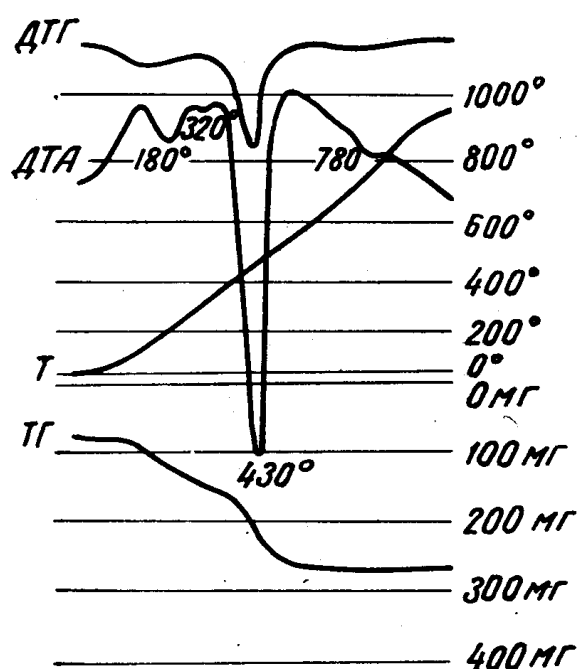


Рис. 2. Термограмма окиси магния осажденной.

вуют процессам, протекающим только в одном компоненте шихты - окиси магния. При 180°C происходит удаление адсорбированной воды, а при более высокой температуре - химически связанной.

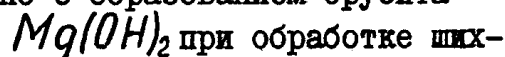
Особый интерес представляет небольшой эндотермический эффект при $740-760^{\circ}\text{C}$, который соответствует температуре разложения доломита



Вероятно, на воздухе происходит карбонизация окиси магния совместно с примесями кальция.

Очень небольшой повторяющийся экзоэффект при 920°C связан, по всей вероятности, со структурными изменениями в решетке MgO , освобожденной от воды при переходе в периклаз.

Добавка $0,1\% \text{ Y}_2\text{O}_3$, введенная в виде водного раствора соли $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ (рис. 3), не меняет общего характера дериватограммы шихты Ш-64. Увеличился эндотермический эффект и потери веса при 420°C , что связано с образованием брусита



при обработке шихты водным раствором [4]. Дегидратация брусита осуществляется в области 420°C [5]. Обращает на себя внимание незначительный экзотермический эффект при 800°C , который заметно увеличивается, если данную шихту предварительно спрессовать при удельном давлении

$P = 1500 \text{ кг/см}^2$ и приготовить

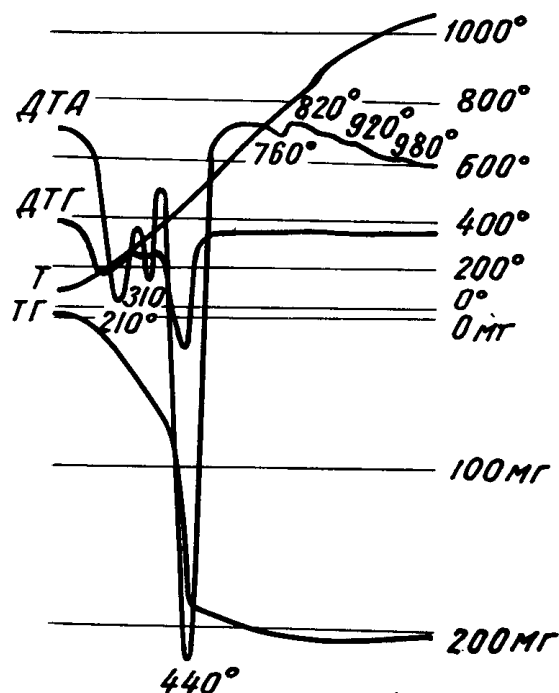


Рис. 3. Термограмма состава Ш-64 с добавкой 0.1%

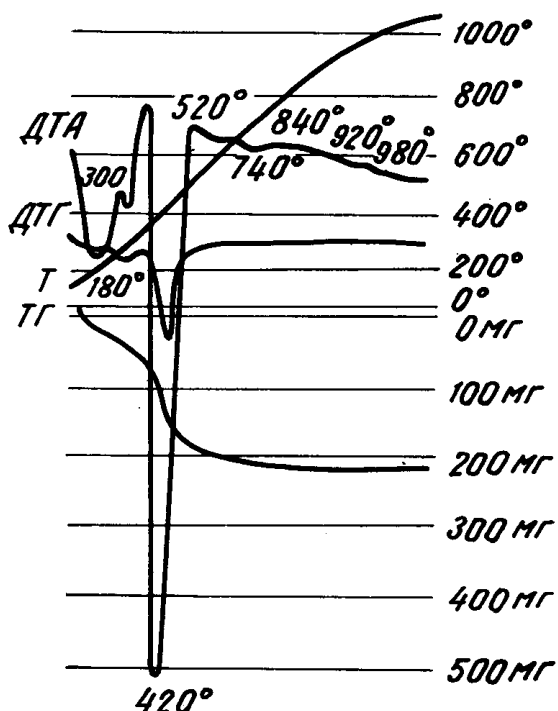


Рис. 4. Термограмма состава Ш-64 с добавкой 0,1% предварительным прессованием.

порошок с размерами частиц 0,2–0,5 мм (рис. 4). Появление нестабильного экзоэффекта при 530–540°C связано, по-видимому, с выгоранием органических примесей, внесенных при прессовании (масло).

Четкий экзотермический эффект на кривой ДТА с максимумом при 840°C, не связанный с потерями веса, появляется на дериватограмме шихты Ш-64 с добавкой 1% BeO (рис. 5). Его можно отнести к реакции образования шпинели $MgAl_2O_4$, причем величина не противоречит расчетной при данной температуре ($\Delta H_{1073^\circ} = -6,22$ ккал/моль). Появление и увеличение этого эффекта на кривых ДТА

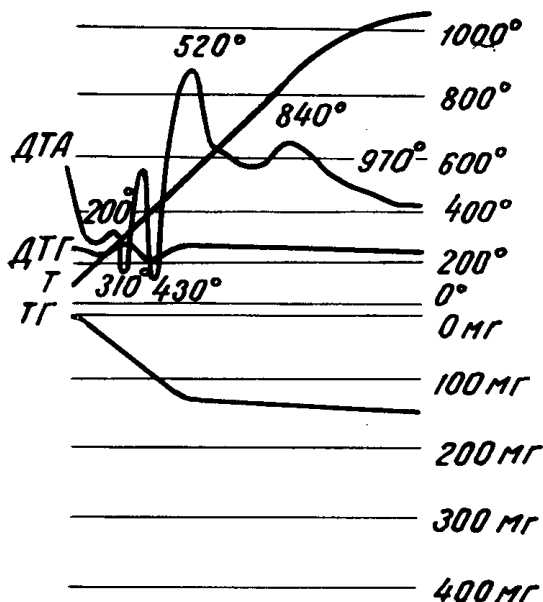


Рис. 5. Термограмма состава Ш-64 с добавкой 1 %.

Таблица I

Рентгеновские данные продуктов термического анализа (ДТА, ТГ дериватография) до 1040°C лихтен шпинелевого состава Ш-64 с различными микродобавками.

Ш-64 без добавки не гранулирован- ная		Ш-64 +0,1% Y_2O_3 не гранулиро- ванная		Ш-64 +0,1% Y_2O_3 гранулированная		Ш-64 + 1% BeO гранулированная		Э т а л о н ы			
								шпинель ис- кусственная		периклаз	
γ	$d/n\text{\AA}$	γ	$d/n\text{\AA}$	γ	$d/n\text{\AA}$	γ	$d/n\text{\AA}$	γ	$d/n\text{\AA}$	γ	$d/n\text{\AA}$
I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
0,8	-	-	-	0,5	5,01	0,4	5,03	-	-	-	-
0,8	4,600	2,1	4,622	2,4	4,600	2,4	4,622	3	4,65	-	-
-	-	-	-	-	-	0,5	4,396	-	-	-	-
0,4	4,191	0,4	4,001	0,5	3,901	-	-	-	-	-	-
1,3	3,466	1,3	3,453	0,9	3,427	0,3	3,453	-	-	-	-
1,0	2,831	3,2	2,831	3,2	2,844	3,8	2,831	6	2,825	-	-
0,5	2,690	-	-	0,5	2,675	-	-	-	-	-	-
2,5	2,535	2,2	2,528	1,5	2,528	0,5	2,535	-	-	-	-
4,0	2,417	10,0	2,417	10,0	2,417	10,0	2,417	9	2,406	9	2,431
2,6	2,378	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	3,4	2,320	1	2,301	-	-
		0,4	2,161	0,3	2,186	0,3	2,222	-	-	-	-
10,0	2,094	10,0	2,094	8,0	2,089	4,9	2,089	-	-	10	2,108
2,3	2,006	6,6	2,008	7,0	2,006	7,3	2,004	9	1,994	-	-
1,3	1,734	1,1	1,734	0,8	1,731	0,3	1,728	-	-	-	-
0,4	1,037	0,9	1,637	1,1	1,639	1,3	1,637	6	1,628	-	-

I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
2,8	I,595	2,2	I,595	I,7	I,593	0,5	I,593	-	-	-	-
I,4	I,540	4,1	I,548	4,3	I,546	4,9	I,546	8	I,533	-	-
0,9	I,510	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
6,1	I,472	5,7	I,431	4,8	I,472	4,8	I,481	-	-	10	I,485
2,3	I,425	7,8	I,421	8,2	I,421	8,6	I,421	10	I,409	-	-
2,7	I,401	2,6	I,400	2,2	I,401	-	-	-	-	-	-
I,9	I,364	I,5	I,366	I,4	I,366	0,4	I,366	2	I,374	-	-
0,9	I,265	0,8	I,265	I,0	I,263	0,5	I,265	5	I,261	6	I,268
0,8	I,228	I,4	I,228	I,5	I,228	I,4	I,226	1	I,232	-	-
I,9	I,211	I,6	I,211	I,8	I,212	I,1	I,211	-	-	8	I,213

шихты Ш-64 связано с ускорением процесса синтеза реакции с момента начала реакции (800°C). при введении соответствующих добавок. В соответствии с таким объяснением эффекта при $820-840^{\circ}\text{C}$ находятся данные рентгеновского анализа описываемых проб (табл. I). Это объясняется также тем, что в процессе термообработки до $1040-1060^{\circ}\text{C}$ образцы несколько спекаются, а образование шпинели из окислов происходит с увеличением объема на 8%. Следовательно, чем ниже температура окончания синтеза шпинели, тем более спечена проба к концу анализа (к 1040°C). Из табл. I видно, что увеличение шпинелевой фазы MgAl_2O_4 и уменьшение содержания Al_2O_3 в шихте состава Ш-64 с различными добавками находятся в той же последовательности, в которой рассмотрены соответствующие дериватограммы.

Л и т е р а т у р а

1. П.П.Будников, Ф.Г.Кербе, Г.М.Матвеев. Стеклообразные материалы. Рига, "Зинатне", 1966.
2. G.F.Hütting, D.Zinker, H.Kittel. Z. Electrochem., 1934, 47, 36
3. W.Jander, H.Pfister. Z. Anorg. Chem., 1938, 239, 95.
4. Г.В.Самсонов и др. Физико-химические свойства окислов. Справочник. М., "Металлургия", 1969.
5. Л.Г.Берг, И.П.Бурмистрова и др. Практическое руководство по термографии. Изд-во Казанского университета, 1967.
6. П.П.Будников. Химия и технология окисных и силикатных материалов. Киев, "Наукова думка", 1970.