

УДК 666.3-1

СИНТЕЗ ШПИНЕЛИ $MgAl_2O_4$ В СРЕДЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ПЛАЗМЫ

© 2023 г. В. В. Шеховцов¹, *, Н. К. Скрипникова¹, А. Б. Улмасов¹¹Томский государственный архитектурно-строительный университет,
пл. Соляная, 2, Томск, 63400 Россия

*e-mail: shehovcov2010@yandex.ru

Поступила в редакцию 17.04.2023 г.

После доработки 21.08.2023 г.

Принята к публикации 22.08.2023 г.

Представлены результаты экспериментальных исследований по синтезу шпинели $MgAl_2O_4$ методом плазменной плавки порошковых компонентов с массовым соотношением Al_2O_3/MgO от 1 до 4. Установлено, что характерный брегговский пик ($\sim 65^\circ$), относящийся к плоскости (111) кристаллической фазы $MgAl_2O_4$, смещается в сторону большего угла 2θ с уширением при избыточном содержании Al_2O_3 в исходном составе. Методом СЭМ показано, что во всех случаях микроструктура поверхности синтезированных образцов представлена плотной упаковкой октаэдрических кристаллов $MgAl_2O_4$ с размерами от 10 до 500 мкм стехиометрического состава. В полученных образцах обнаружены локальные области, позволяющие рассмотреть динамику роста кристаллов в процессе кристаллизации расплава. Предложенный метод может найти применение при технологии отливки малогабаритных термостойких изделий.

Ключевые слова: синтез, керамика, шпинель, плазма, фазовые превращения, микроструктура

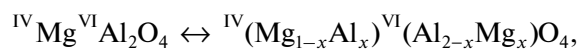
DOI: 10.31857/S0002337X23080146, **EDN:** IACAIX

ВВЕДЕНИЕ

Керамические материалы на основе алюмомагнезиальной шпинели ($MgAl_2O_4$) обладают температурой плавления $2135^\circ C$, коэффициентом теплового расширения $8.2 \times 10^{-6} C^{-1}$, стойкостью к тепловому удару и химической инертностью [1–4]. Основным потребителем алюмомагнезиальной шпинели является огнеупорная и металлургическая промышленность [5–7]. Существуют два основных метода синтеза алюмомагнезиальной шпинели: твердофазный (метод спекания [8], электроплавки [9]) и химический (метод механохимического [10] и гидротермального синтеза [11]). Синтезированная твердофазной реакцией алюмомагнезиальная шпинель пригодна для промышленного производства огнеупоров. Мокрый химический метод подходит для приготовления оптически прозрачных керамических материалов, катализаторов и носителей катализаторов, датчиков влажности и т.д. В процессе синтеза керамических материалов на основе алюмомагнезиальной шпинели важно выбрать оптимальную температуру спекания, время изотермической выдержки, подходящие виды и количества минерализаторов, чтобы улучшить физико-механические характеристики готовых изделий. В последнее время стратегии получения шпинельной керамики $MgAl_2O_4$ расширились за счет появления

новых технологий, которые также приблизили свойства изделий к теоретическим значениям.

В большинстве случаев алюмомагнезиальную шпинель получают при соотношении Al_2O_3 и MgO 71.7 : 28.3 мас. % [12]. В упорядоченной шпинели ($MgAl_2O_4$) атомы Mg и Al находятся в тетраэдрической и октаэдрической позициях соответственно. Некоторые атомы Al входят в тетраэдрические позиции через переход порядок–беспорядок при высокой температуре:



где верхние индексы представляют собой координационные числа катионов, а x – доля атомов Al в тетраэдрических позициях, известная как параметр инверсии. Шпинели с $x = 0$ и $x = 1$ называются “нормальными” и “инверсными” соответственно [13].

Известные методы [8, 9] термического синтеза шпинели позволяют рассмотреть процессы, протекающие при структурофазовых изменениях в объемных материалах только до температуры не более ~ 2000 К. Стоит отметить, что в области создания шпинелей существует способ применения теплового действия с использованием лазерной технологии [14]. Однако данный метод актуален для синтеза нанопорошков по механизму “испарение–конденсация”, где все реакции фазообра-

Таблица 1. Компонентный состав шихт

Материал	Содержание компонентов, мас. %				
	М-1	М-2	М-3	М-4	М-5
Бемит	50	60	70	75	80
Магнезит	50	40	30	25	20
Al_2O_3/MgO	1	1.5	2.3	2.5	4

зования протекают в газовой среде, что эффективно с точки зрения синтеза нанопорошков из тугоплавких соединений. В работах [15–17] показан новый подход к синтезу керамических и стеклокристаллических материалов, основанный на использовании энергии термической плазмы. Используемый источник нагрева и плавления позволяет сформировать условия, в которых среднemasовая температура набегающего потока плазмы на порядок больше (10000 K) температуры плавления используемых материалов при синтезе шпинели. В предыдущей работе [18] показана возможность синтеза алюмомагнезиевой шпинели с массовым соотношением $Al_2O_3/MgO = 2.53$, установлены основные технологические параметры процесса.

Целью данной работы является исследование влияния соотношения Al_2O_3/MgO в широком диапазоне варьирования от 1 до 4 на структурообразование и фазовый состав продуктов при синтезе шпинели методом плазменной плавки компонентов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы и методика их подготовки. Для синтеза алюмомагнезиевой шпинели $MgAl_2O_4$ использовались следующие материалы: источник оксида алюминия Al_2O_3 – порошок бемита $AlOON$, месторождение Северный Урал; источник оксида магния MgO – порошок магнезита $MgCO_3$ Савинского месторождения, Иркутская область. Для проведения экспериментальных исследований используемые материалы проходили ряд подготовительных работ. Первый этап связан с изотермической выдержкой материалов в муфельной печи при температуре $950^\circ C$ в течение 1 ч. На данном этапе происходит разложение магнезита $MgCO_3$ до оксида магния MgO , а бемита $AlOON$ – до высокотемпературной модификации $\alpha-Al_2O_3$. На втором этапе подготавливался агломерированный порошок фракцией 2–3 мм из частиц эквивалентного диаметра 71–80 мкм. В качестве связующего использовали поливиниловый спирт марки 6/1, применяемый при формовке порошков для керамики. Данная операция необходима для исключения выдувания мелкодисперсных частиц из зоны плавления.

Классическое массовое соотношение компонентов Al_2O_3/MgO для формирования алюмомаг-

незимальной шпинели $MgAl_2O_4$ соответствует точному значению 2.53. С учетом возможных колебаний химического состава и частичного испарения материала при воздействии плазменной струи приготовлен ряд композиционных агломерированных порошков. В табл. 1 представлен компонентный состав приготовленных агломерированных порошков на основе продуктов изотермической выдержки.

Методика эксперимента. Экспериментальные исследования проводились на стенде, работающем по принципу инициирования плазменной струи в графитовом тигле (прямой нагрев). В процессе генерации плазменной струи осуществляется ее привязка на внутреннюю стенку графитового тигля, вследствие чего плавление материала протекает в условиях смешанного (кондуктивного, конвективного и радиационного) теплообмена. В процессе прогрева графитового тигля его электрическая проводимость увеличивается, что позволяет обеспечить движение дуги в рабочей области, способствующее равномерному плавлению материала. Данная схема электроплазменного стенда позволяет эффективно проводить плавление тугоплавких материалов, она апробирована при синтезе керамических материалов: муллита [15], форстерита [16], анортита [17].

Для проведения экспериментов использовалась навеска приготовленного агломерированного порошка в количестве 10 г, которая засыпалась в графитовый тигель высотой и внешним диаметром соответственно 60 и 30 мм, с толщиной стенки 3 мм. Параметры работы электроплазменного стенда были следующими: сила тока 100 А, напряжение 120 В, расход плазмообразующего газа (азота) 1.5 г/с, время воздействия 30 с. На выходе получались полусферические капли расплава диаметром 25, высотой 10 мм. Скорость охлаждения расплава при интенсивном теплообмене с окружающей средой составляла $\sim 5^\circ C/s$. В данной работе исследование влияния времени воздействия и мощностных характеристик электроплазменного стенда на синтез алюмомагнезиевой шпинели $MgAl_2O_4$ не проводилось. Время плазменного воздействия было выбрано на основе ранее проведенных исследований [15–17] по синтезу материалов системы $MgO-Al_2O_3-SiO_2$.

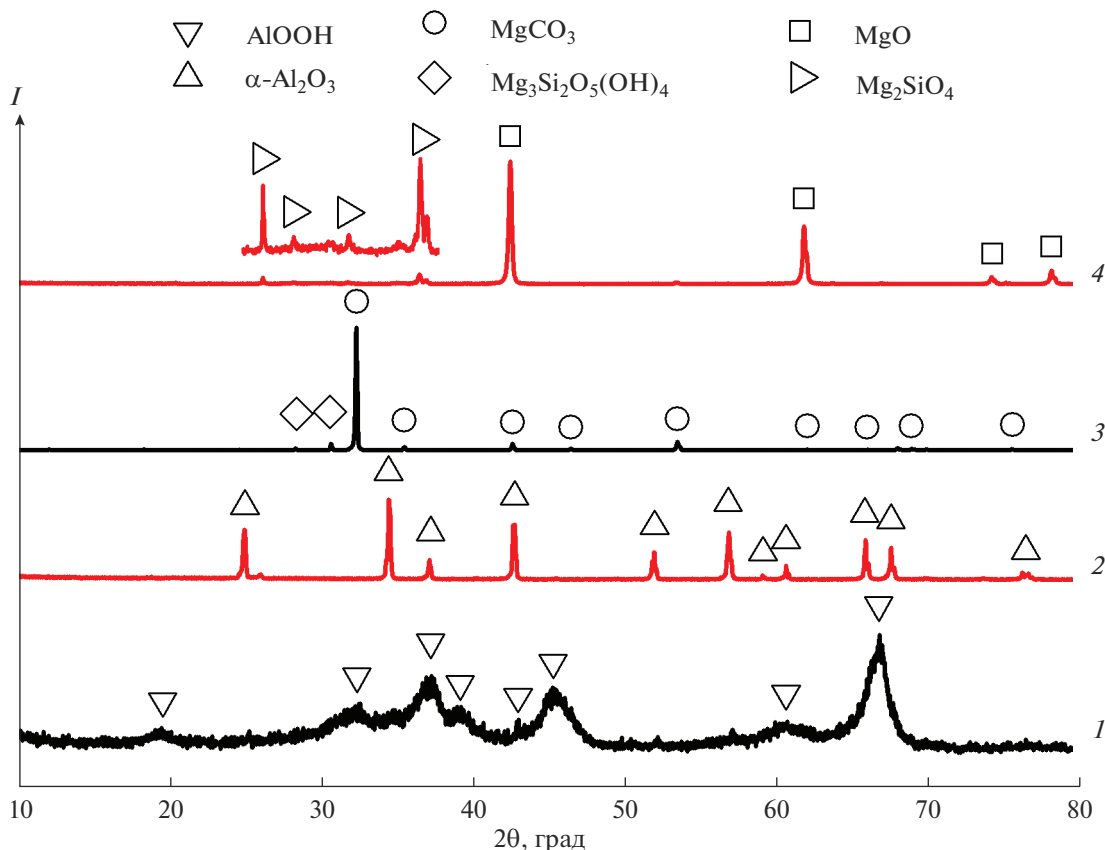


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы используемых материалов: 1, 2 – бемит, 3, 4 – магнезит; в исходном состоянии (1, 3), после изотермической выдержки (2, 4).

Методы исследования. Рентгенофазовый анализ (РФА) выполнен на порошковых образцах фракции 71–80 мкм, с которых снимались спектры при температуре 298 К с использованием рентгеновского дифрактометра с излучением $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0.15405$ нм). Напряжение и ток составляли 40.0 кВ и 100.0 мА соответственно. Все дифракционные профили получены в непрерывном режиме в диапазоне 2θ от 10° до 90° при скорости сканирования 2 град/мин. Морфологию образцов оценивали с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на сканирующем электронно-ионном микроскопе FEI Quanta 200 3D (30 кВ). СЭМ-изображения были сняты при увеличении от 300 до 4000 раз.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены типичные рентгеновские дифрактограммы используемых материалов в исходном состоянии и после изотермической выдержки. Исходные материалы представлены бемитом – скрытокристаллической фазой метагидроксида алюминия AlOOH и магнезитом – основной кристаллической фазой MgCO_3 со слабыми следами клинохризотила $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. В

процессе изотермической выдержки (950°C) происходят фазовые изменения: бемит переходит в высокотемпературную модификацию $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, а магнезит MgCO_3 термически диссоциирует с разложением на MgO и CO_2 , при этом клинохризотил перекристаллизовывается в форстерит Mg_2SiO_4 . Полученные результаты согласуются с данными по термическому взаимодействию материалов данной группы [4].

По результатам РФА (рис. 2, кривая б) установлено, что синтезируемые образцы характеризуются высоким содержанием кристаллической алюмомагнезиальной шпинели MgAl_2O_4 , при этом в образцах М-1, М-2 и М-4, М-5 обнаружены вторичные фазы, такие как периклаз MgO , корунд Al_2O_3 , форстерит Mg_2SiO_4 . Для образцов М-1 и М-2 это обусловлено избыточным содержанием MgO в составе агломерированного порошка и незначительным содержанием Mg_2SiO_4 после изотермической выдержки магнезита (рис. 2, М-1, М-2). Формирование корундовой фазы, вероятно, достигается не участием ионов Al^{3+} в формировании решетки MgAl_2O_4 во время диффузионного процесса на границе раздела фаз. В образцах М-4

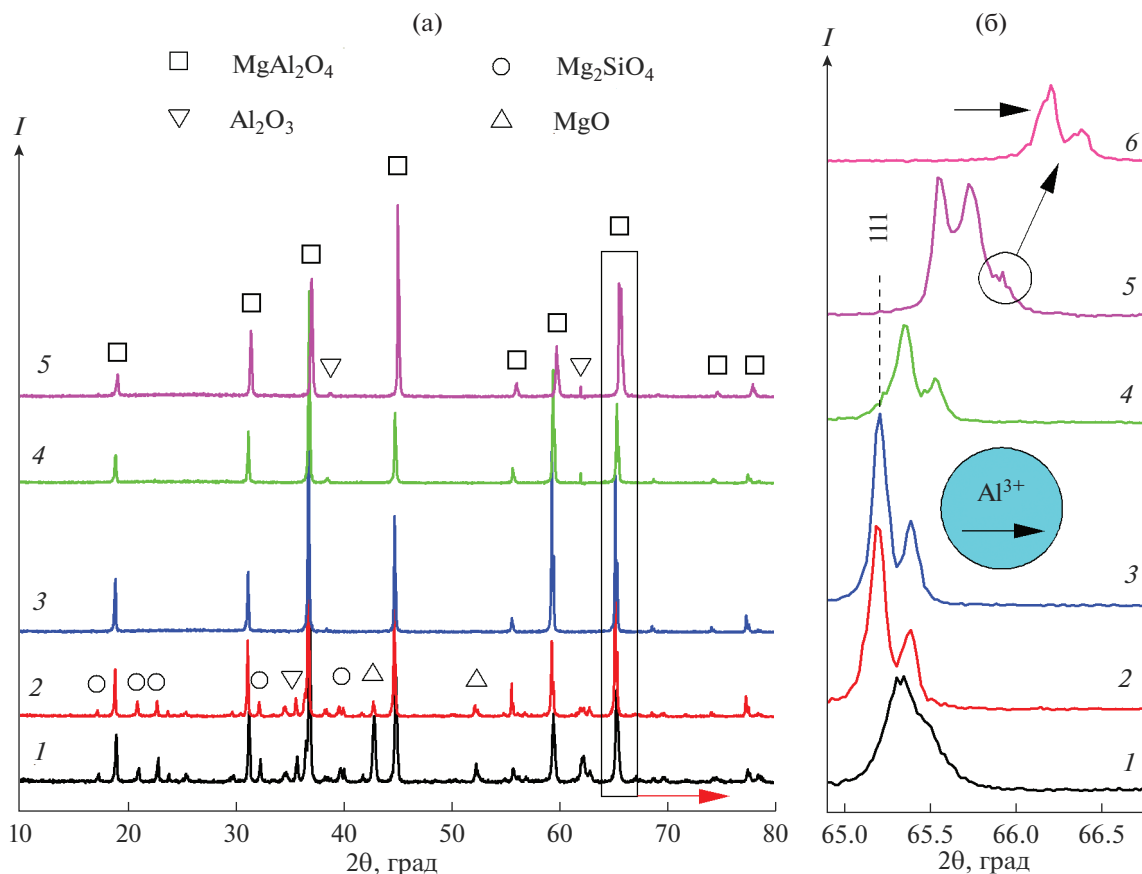


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы синтезированных образцов при различном $N = Al_2O_3/MgO$ (а); характерный дифракционный пик 111 $MgAl_2O_4$ (б); 1 – М-1, 2 – М-2, 3 – М-3, 4 – М-4, 5 – М-5, 6 – образец 2 на рис. 1.

и М-5 на фоне доминирующей фазы $MgAl_2O_4$ идентифицированы слабоинтенсивные рефлексы корундовой фазы, что также связано с избыточным содержанием Al_2O_3 в составе агломерированного порошка. Mg-содержащие фазы не обнаружены в синтезируемых образцах М-4 и М-5, что свидетельствует о полном ионно-диффузионном процессе со стороны сформированной основной кристаллической фазы $MgAl_2O_4$. Образец М-3 обладает наибольшим набором дифракционных максимумов $MgAl_2O_4$, когда $N = 2.5$. На рис. 2б показано, что характерный брэгговский пик ($\sim 65^\circ$) 111 кристаллической фазы $MgAl_2O_4$ смещается в сторону большего угла 2θ . При этом отметим, что в образцах М-1 и М-5 с большим N наблюдается уширение дифракционного пика. По закону Брэгга–Вульфа параметр решетки имеет тенденцию к уменьшению. Это связано с увеличением содержания Al_2O_3 в составе агломерированного порошка. Так как радиус у Al^{3+} (0.53 нм) меньше, чем у Mg^{2+} (0.67 нм), размер решетки постепенно уменьшается из-за уменьшения содержания Mg [19]. В образцах М-4 и М-5, в которых отношение Al_2O_3/MgO больше стехиометрического 2.3 (обра-

зец М-3), т.е. существует остаточный Al после образования фазы $MgAl_2O_4$, избыточные ионы Al^{3+} могут диффундировать в решетку $MgAl_2O_4$ с образованием богатой алюминием шпинели, тем самым уменьшая размер решетки. Появление вторичных фаз Mg_2SiO_4 и MgO в образцах М-1 и М-2 может быть связано с насыщением Mg, растворяющимся в $MgAl_2O_4$.

На рис. 3а–3д представлены электронные снимки поверхности синтезированных образцов. Характерной чертой синтезируемых образцов является образование призматических кристаллов со сходными текстурно-структурными признаками, имеющих четкое очертание граней. Размер кристаллов варьируется от 10 до 500 мкм. На рис. 3е представлена электронная микрофотография поверхности скола образца М-3 с $N = 2.5$. Микроструктура представлена плотной упаковкой октаэдрических кристаллов алюмомагнезиальной шпинели, медианный размер которых составляет 50 мкм. По результатам энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии установлены соотношение Al/Mg и концентрация примесей в синтезируемых образцах (рис. 4). Повышенное содержание

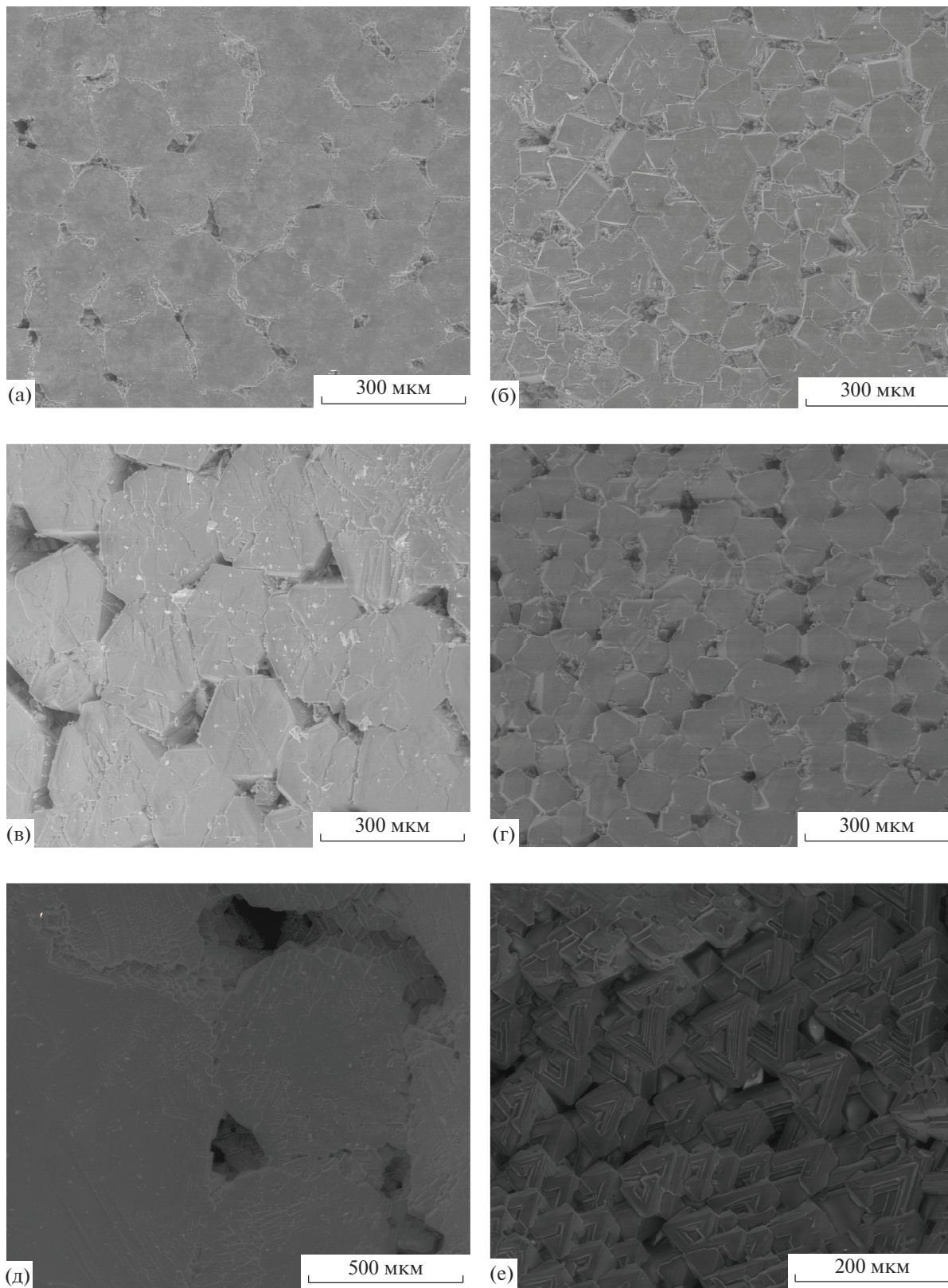


Рис. 3. Электронные снимки поверхности синтезированных образцов: а – образец М-1, б – М-2, в – М-3, г – М-4, д – М-5, е – внешней скол поверхности образца М-3.

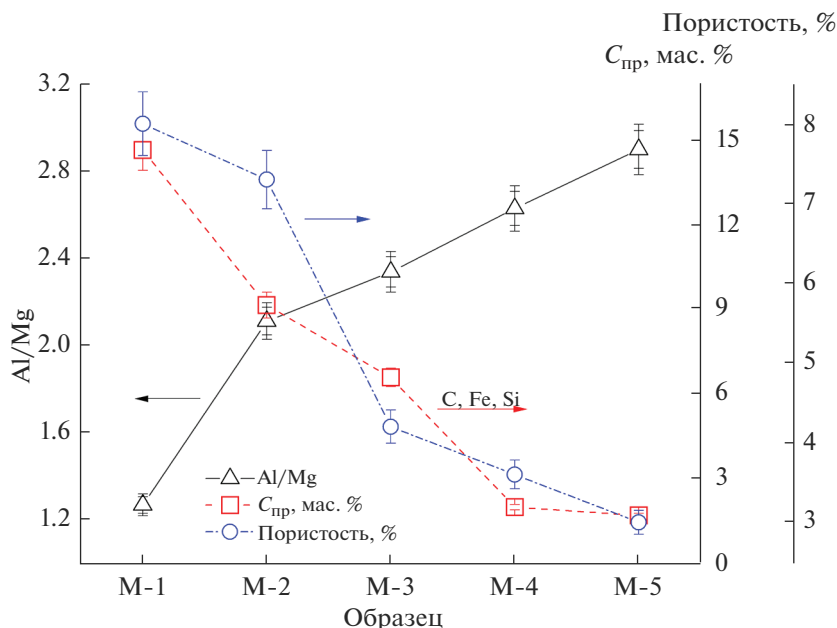


Рис. 4. Соотношение Al/Mg, концентрация примесей и пористость в синтезированных образцах шпинели.

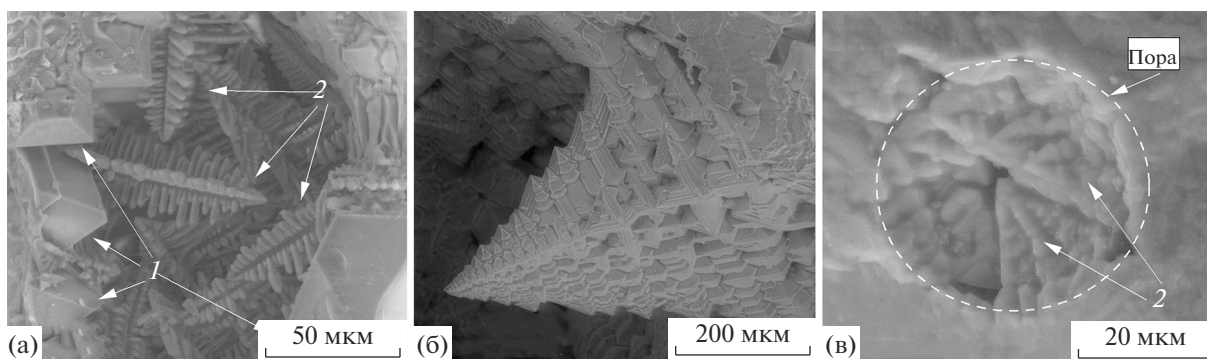


Рис. 5. СЭМ-изображения отдельных участков поверхностного скола образца M-3: а — область скопления октаэдрических и перьевидных кристаллов, б — отдельно взятый перьевидный кристалл, в — поровая область зарастания; 1 — октаэдрические кристаллы шпинели, 2 — перьевидные кристаллы шпинели.

примесей у образцов M-1 и M-2 вызвано влиянием ионов Fe^{3+} и Si^{4+} при образовании $(Mg, Fe)_2SiO_4$. При этом известно [20], что форстерит Mg_2SiO_4 взаимодействует с оксидом железа Fe_2O_3 при температуре свыше $1200^\circ C$ с образованием магниевого феррит-шпинели $MgFe_2O_4$. Затем соотношение Al/Mg увеличивается линейно и находится в пределах от 2.2 до 2.8. Стоит отметить, что пористость снижается пропорционально уменьшению содержания MgO в шихте.

На рис. 5 представлены электронные снимки динамики роста кристаллов алюмомагнезиальной шпинели на примере образца M-3. В процессе интенсивного теплообмена расплава с потоком термической плазмы протекает его кипение с образо-

ванием локальных газовых областей с повышенным содержанием паров Al_2O_3/MgO . Таким образом, процессы кристаллизации расплава и остывания газовой фазы сопряжены с двумя механизмами роста кристаллов: кристаллизацией кристаллов из жидкой фазы и конденсацией кристаллов из газовой фазы. На рис. 5а представлено поровое пространство с наличием октаэдрических (1) и перьевидных (2) кристаллов шпинели. Первыми из расплава кристаллизуются октаэдрические кристаллы шпинели, что согласуется с классическим механизмом образования кристаллов алюмомагнезиальной шпинели. При этом в газовых областях развит процесс конденсации газовой фазы с образованием дезориентированных в про-

странстве микрокристаллов остроугольной формы (2). Размер таких кристаллов может достигать 200 мкм (рис. 5б). Как показано на рис. 5в, при определенных условиях (размер пор, концентрация паров, температура и скорость охлаждения) кристаллы могут закупоривать поры за счет слияния в контактных областях с образованием цельного каркаса.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен синтез шпинели $MgAl_2O_4$ в среде термической плазмы с различным массовым соотношением Al_2O_3/MgO от 1 до 4. Установлено, что характерный брэгговский пик ($\sim 65^\circ$) 111 кристаллической фазы $MgAl_2O_4$ смещается в сторону увеличения 2θ с уширением при избыточном содержании Al_2O_3 в исходном составе.

Результаты СЭМ позволили установить, что в процессе кристаллизации протекает рост кристаллов не только по классическому механизму из расплава, но и из газовой фазы при конденсации насыщенного пара, находящегося в локальных областях матрицы.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ FEMN-2023-0003 и гранта президента МК-66.2022.4.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена с использованием оборудования Томского материаловедческого центра коллективного пользования, входящего в состав Томского регионального центра коллективного пользования Томского государственного университета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chenguang L., Yuhong L., Tan S., Qing P., Fei G.* Oxygen Defects Stabilize the Crystal Structure of $MgAl_2O_4$ Spinel under Irradiation // *J. Nucl. Mater.* 2019. V. 527. P. 151830. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2019.151830>
2. *Masoud A.M., Rasoul S.M.* Devising a Novel Method of Producing High Transparent Magnesium Aluminate Spinel ($MgAl_2O_4$) Ceramics Body Using Synthesized LiF Nanopowder and Spark Plasma Sintering // *Mater. Chem. Phys.* 2020. V. 250. P. 123035. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123035>
3. *Soumen P., Bandyopadhyay A.K., Pal P.G., Mukherjee S., Samaddar B.N.* Sintering Behaviour of Spinel–Alumina Composites // *Bull. Mater. Sci.* 2009. V. 32. № 2. P. 169–176. <https://doi.org/10.1007/s12034-009-0026-8>
4. *Emre Y., Claude C., Sedat A.* Microstructural Development of Interface Layers between Co-Sintered Alumina and Spinel Compacts // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2011. V. 31. P. 1649–1659. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.03.020>
5. *Бучилин Н.В., Люлюкина Г.Ю., Варрик Н.М.* Влияние режима обжига на структуру и свойства высокопористых керамических материалов на основе алюмомагнезиальной шпинели // *Новые огнеупоры.* 2019. № 1. С. 37–42. <https://doi.org/10.17073/1683-4518-2019-1-37-42>
6. *Филатова Н.В., Косенко Н.Ф., Глазков М.А.* Спекание периклаза на бруситалюмофосфатной связке // *Стекло и керамика.* 2020. № 9. С. 16–20.
7. *Ульянова А.В.* Получение плотной керамики на основе алюмомагниевого шпинели путем формирования твердых растворов в системе $MgAl_2O_4-Ga_2O_3$ // *Журн. неорганической химии.* 2021. Т. 66. № 8. С. 1143–1149. <https://doi.org/10.31857/S0044457X21080304>
8. *Ко. У.-С.* Influence of the Characteristics of Spinel on the Slagresistance of Al_2O_3-MgO and Al_2O_3 -Spinel Castables // *J. Am. Ceram. Soc.* 2004. V. 83. № 9. P. 2333–2335. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01559.x>
9. *Радишевская Н.И., Назарова А.Ю., Львов О.В., Касацкий Н.Г., Саламатов В.Г., Сайков И.В., Ковалев Д.Ю.* Синтез шпинели $MgAl_2O_4$ методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // *Неорганические материалы.* 2020. Т. 56. № 2. С. 151–159. <https://doi.org/10.31857/S0002337X2001011X>
10. *Сенина М.О., Лемешев Д.О., Вершинин Д.И., Бойко А.В., Педченко М.С.* Влияние концентрации V_2O_5 на свойства прозрачной керамики на основе алюмомагниевого шпинели // *Неорганические материалы.* 2019. Т. 55. № 8. С. 898–902. <https://doi.org/10.1134/S0002337X19080141>
11. *Гольева Е.В., Дунаев А.А., Чмель А.Е., Щербаков И.П.* Влияние легирования керамики $MgAl_2O_4$ оксидом хрома на характер микроповреждений при точечном ударе // *Неорганические материалы.* 2021. Т. 57. № 4. С. 442–448. <https://doi.org/10.31857/S0002337X21030052>
12. *Yanqiu J., Qiang L., Xinyu M., Sha S., Xiaoying L., Xin L., Tengfei X., Jiang L.* Influence of Presintering Temperature on Magnesium Aluminate Spinel Transparent Ceramics Fabricated by Solid-State Reactive Sintering // *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 2022. V. 19. P. 367–374. <https://doi.org/10.1111/ijac.13888>
13. *Slotznick S.P., Shim S.-H.* In Situ Raman Spectroscopy Measurements of $MgAl_2O_4$ Spinel up to $1400^\circ C$ // *Am. Mineral.* 2008. V. 93. P. 470–476. <https://doi.org/10.2138/am.2008.2687>
14. *Osipov V.V., Solomonov V.I., Platonov V.V. et al.* Synthesis of Fe: $MgAl_2O_4$ Nanopowders into Laser Plum // *Int. Res. J.* 2018. V. 8. № 74. P. 32–39. <https://doi.org/10.23670/IRJ.2018.74.8.005>
15. *Шеховцов В.В., Скрипникова Н.К., Волокитин О.Г., Гафаров Р.Е.* Синтез муллитсодержащей керамики в среде низкотемпературной плазмы // *Физика и*

- химия стекла. 2022. Т. 48. № 5. С. 630–634.
<https://doi.org/10.31857/S0132665121100619>
16. *Шеховцов В.В., Волокитин О.Г., Уиков В.А., Зорин Д.А.* Получение стеклокерамики системы $MgO-SiO_2$ методом плазменной плавки // Письма в ЖТФ. 2022. Т. 48. № 24. С. 15–18.
<https://doi.org/10.21883/PJTF.2022.24.54017.19278>
17. *Скрипникова Н.К., Волокитин О.Г., Шеховцов В.В., Семеновых М.А.* Плазмохимический синтез анортита // Изв. вузов. Физика. 2022. Т. 65. № 6 (775). С. 139–144.
<https://doi.org/10.17223/00213411/65/6/139>
18. *Шеховцов В.В., Скрипникова Н.К., Улмасов А.Б.* Синтез алюмомagneзильной керамики $MgAl_2O_3$ в среде термической плазмы // Вестн. Томского гос. архитектурно-строительного ун-та. 2022. Т. 24. № 3. С. 138–146.
<https://doi.org/10.31675/1607-1859-2022-24-3-138-146>
19. *Mohapatra D., Sarkar D.* Preparation of $MgO-MgAl_2O_4$ Composite for Refractory Application // J. Mater. Process. Technol. 2007. V. 189. P. 279–283.
<https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2007.01.037>
20. *Белогурова О.А., Саварина М.А., Шарай Т.В.* Огнеупоры из форстеритового концентрата ковдорского горнообогатительного комбината // Тр.Кольского научного центра РАН. 2018. Т. 9. № 2-2. С. 808–814.
<https://doi.org/10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.808-814>