

Научная статья
УДК 666.3; 666.3.019; 546.05; 535.8
doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.069

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МЕТОДА СИНТЕЗА НА ФОРМИРОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ АЛЮМОМАГНИЕВОЙ ШПИНЕЛИ

**Алена Владимировна Ульянова^{1✉}, Марина Олеговна Сенина²,
Антонина Борисовна Александрова³**

^{1–3}Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

¹ulianovaav@mail.ru✉

²snnmarina@rambler.ru

³aaleksanovantoni@gmail.com

Аннотация

Приведены результаты подготовки порошков для получения высокоплотного керамического материала на основе алюмомагниевого шпинели двумя методами: распылительным пиролизом из раствора солей нитратов алюминия и магния и термическим синтезом из осаждённого гидроксида алюминия и основного карбоната магния. Представлено наследование структуры от одного этапа технологии к другому. Рассмотрено влияние микроструктуры получаемых порошков на снижение температуры синтеза алюмомагниевого шпинели. Приведены значения плотности для образцов, полученных разными методами.

Ключевые слова:

алюмомагниевого шпинель, микроструктура, синтез, распылительный пиролиз, термический синтез

Для цитирования:

Ульянова А. В., Сенина М. О., Александрова А. Б. Исследование влияния метода синтеза на формирование микроструктуры алюмомагниевого шпинели // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2024. Т. 15, № 1. С. 424–428. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.069.

Original article

STUDY OF THE INFLUENCE OF THE SYNTHESIS METHOD ON THE FORMATION OF ALUMINA-MAGNESIUM SPINEL MICROSTRUCTURE

Alena V. Ulyanova^{1✉}, Marina O. Senina², Antonina B. Alexandrova³

^{1–3}D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

¹ulianovaav@mail.ru✉

²snnmarina@rambler.ru

³aaleksanovantoni@gmail.com

Abstract

The paper presents the results of preparation of powders for obtaining high-density ceramic material of magnesium aluminate spinel by two methods: spray pyrolysis from a solution of aluminum and magnesium nitrate salts and thermal synthesis from precipitated aluminum hydroxide and basic magnesium carbonate. The structure inheritance from one technology step to another is presented. The influence of the microstructure of the obtained powders on the reduction of the synthesis temperature of magnesium aluminate spinel is considered. The values of density for samples obtained by different methods are given.

Keywords:

aluminum-magnesium spinel, microstructure, synthesis, spray pyrolysis, thermal synthesis

For citation:

Ulyanova A. V., Senina M. O., Alexandrova A. B. Study of the influence of the synthesis method on the formation of alumina-magnesium spinel microstructure // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2024. Vol. 15, No. 1. P. 424–428. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.069.

Введение

Основными факторами, влияющими на производство прозрачной керамики на основе алюмомагниевого шпинели, являются строение и дисперсность исходных порошков, тип примесей или специально введённых добавок, а также способ получения прекурсора и метод синтеза. Для получения мелкодисперсных порошков используют химические методы подготовки шихты, такие как золь-гель технология [1], криохимический метод [2], химическое осаждение [2–5], spray-пиролиз [6]. Размер получаемых кристаллитов на этом этапе чрезвычайно важен, так как в дальнейшем больший

размер зёрен может спровоцировать усиленный и неконтролируемый рост зёрен, что скажется на плотности получаемого изделия. Чем меньше размер зёрен и меньше остаточной пористости в спечённом материале, тем больше вероятность получить на выходе прочную и прозрачную керамику [7–9]. В работе [9] исследовали положительное влияние механохимического стимулированного синтеза на плотность получаемого материала, спекаемого при помощи горячего изостатического прессования.

Целью данной работы являлось сравнение влияния методов синтеза для получения высокодисперсных порошков алюмомагниевого шпинели в условиях вакуумного обжига.

Материалы и методы

Для получения прекурсора, а затем и порошка алюмомагниевого шпинели использовали методы распылительного пиролиза (обозначим методом 1) и термического синтеза (обозначим методом 2). В первом случае использовали 10 %-й раствор солей нитрата магния и нитрата алюминия с добавлением минерализатора, который распылялся в реактор, где температура достигала 1000 °С. Во втором случае (термолиз) синтезировали порошок алюмомагниевого шпинели из смеси гидроксида алюминия и основного карбоната магния (взятых в стехиометрическом соотношении в пересчёте на оксиды). Прекурсор получали из концентрированного раствора соли нитрата алюминия, методом обратного осаждения получали гидроксид алюминия, который в дальнейшем смешивали в планетарной мельнице с основным карбонатом магния. Геометрические параметры полученных частиц определяли при помощи сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

Для исследования термических свойств использовали данные дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Фазовый состав полученных порошков подтверждали рентгенофазовым анализом (РФА). Форму и размер частиц описывали при помощи сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

Для улучшения интенсификации спекания материала вводили добавку оксида галлия в виде $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Спекание проводили в среде вакуума.

Результаты исследований

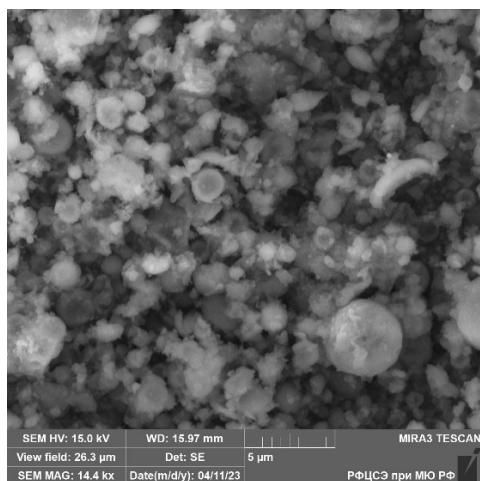


Рис. 1. СЭМ порошков, полученных распылительным пиролизом

Фотография микроструктуры полученных порошков представлена на рис. 1. Порошки прекурсора, получаемые распылительным пиролизом, имеют преимущественно сферическую форму частиц размером от 0,2 до 4 мкм (см. рис. 1), что характерно для такого метода получения.

По данным рентгенофазового анализа, в состав соединения, полученного в случае распылительного пиролиза, входили сложные гидроксиды алюминия и магния, гидроксид алюминия и алюмомагниевого шпинели. Это свидетельствует о неполноте прошедшего в реакторе синтеза. Поэтому были изучены дифференциальные кривые (ДСК) для прекурсоров алюмомагниевого шпинели. Для порошка, полученного методом распылительного пиролиза, выбрана температура синтеза — 1100 °С, тогда из порошка, полученного по методу 2, фаза алюмомагниевого шпинели образуется при температуре 1150 °С (рис. 2). Выдержка при указанных выше терморежимах составляла 1 ч для полноты процесса шпинелеобразования. В результате в обоих случаях была получена единственная фаза АМШ.

Полученные порошки шпинели исследовали на электронном сканирующем микроскопе. На рис. 3а представлена фотография микроструктуры шпинели, получаемой *spra*u-пиролизом, сферическая форма частиц наследуется, размер зёрен составляет менее 0,2 мкм, но имеются отдельные сферы до 3 мкм и агломераты до 5 мкм. Микроструктура шпинели, полученной термическим синтезом, имеет преимущественно октаэдрические частицы размером от 0,2 до 7 мкм (рис. 3б).

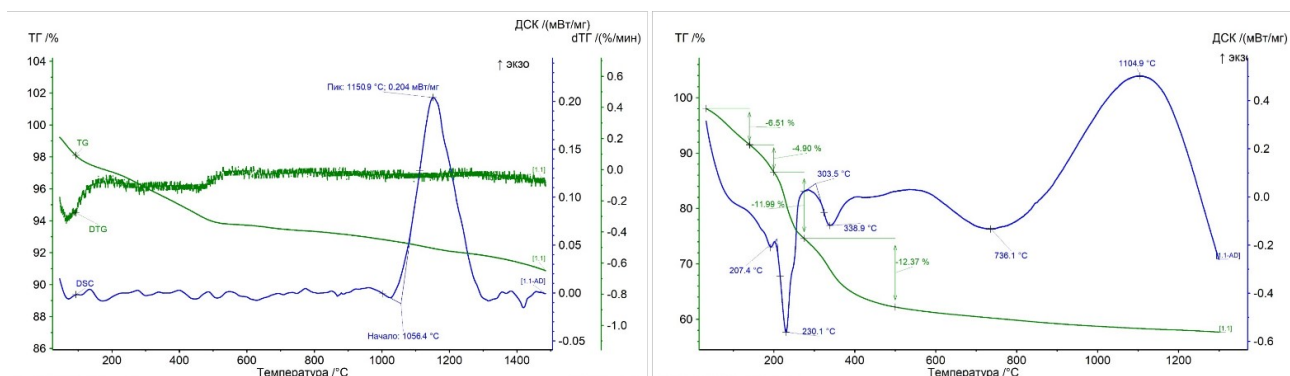


Рис. 2. ДСК прекурсоров MgAl_2O_4 после распылительного пиролиза (слева), для смеси гидроксида алюминия и основного карбоната магния (справа)

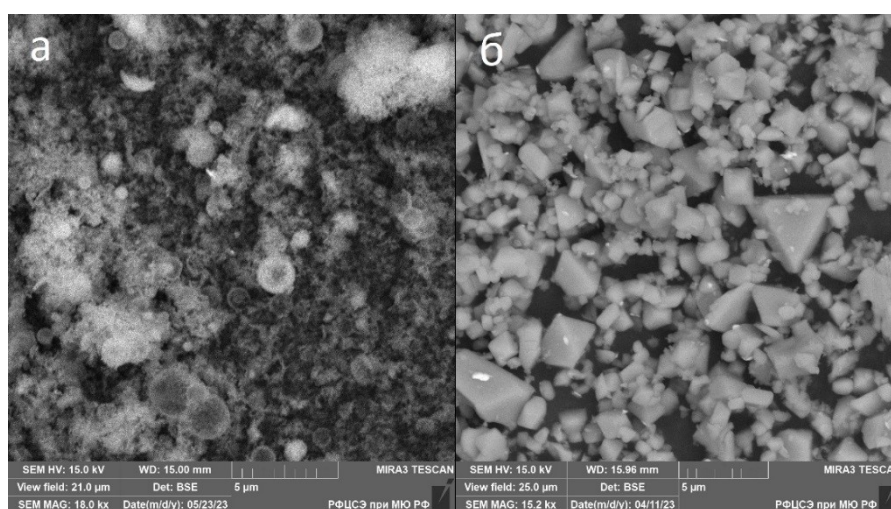


Рис. 3. Фотографии микроструктуры порошков, полученных первым (а) и вторым (б) методом после обработки при температуре 1100 °C (а) и 1150 °C (б)

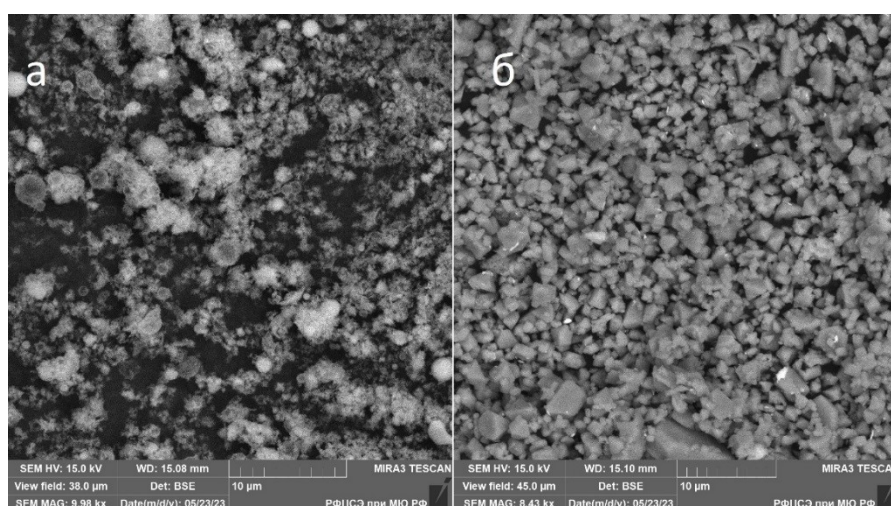


Рис. 4. Фотографии микроструктуры порошков алюмомагниево-шпинели с добавкой, полученных первым (а) и вторым (б) методами

В порошки шпинели вводили октогидрат нитрата галлия. На основании полученных данных ДСК для этих составов проводили синтез твёрдых растворов при температуре 1100 и 500 °С для шпинели, полученной первым и вторым методом соответственно. На фотографии (рис. 4) представлены микроструктуры алюмомагниевого шпинели с добавкой оксида галлия. Форма частиц сохранилась, однако в случае распылительного пиролиза (рис. 4а) более узкий диапазон размеров зёрен и агломератов от 0,1 до 5 мкм, тогда как в другом случае (метод 2) размер частиц варьируется от 0,2 до 10 мкм (рис. 4, б).

Из полученных составов формовали образцы и обжигали в среде вакуума. Эти образцы имели плотность 3,57 (метод 1) и 3,55 г/см³ (метод 2).

Выводы

Исследовано влияние двух методов синтеза на формирование микроструктуры и температуры синтеза алюмомагниевого шпинели. Показано наследование микроструктуры в технологии получения порошков для производства высокоплотной керамики на основе MgAl₂O₄. Более высокоплотный материал наблюдается в случае получения прекурсора распылительным пиролизом, что, вероятно, связано с отсутствием высокоскоростного роста отдельных (крупных) зёрен из-за мелкодисперсности порошка. Однако температура образования твёрдых растворов существенно ниже при получении алюмомагниевого шпинели термическим синтезом.

Список источников

1. Файков П. П. Синтез и спекаемость порошков в системе MgO-Al₂O₃, полученных золь-гель методом: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.11. М., 2007. 165 с.
2. Лукин Е. С. Теоретические основы получения и технология оптически прозрачной керамики: учеб. пособие. М.: МХТИ, 1982. С. 36.
3. Мамонова Д. В. Синтез и исследование свойств наночастиц сложных оксидов на примере алюмоиттриевого граната и феррита висмута: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.21. СПб., 2015. 136 с.
4. Низкотемпературный синтез магний-алюминиевой шпинели / Е. Г. Ледовская [и др.] // Вопросы атомной науки и техники. 2006. № 1. С. 160–163.
5. Галимов Г. Г., Сидоров А. Ю., Никифоров А. А. Исследование влияния разницы температур разложения исходных соединений до оксидов магния и алюминия на интенсивность реакции образования шпинели // Огнеупоры и техническая керамика. 2014. № 9. С. 21–26.
6. Карагедов Г. Р. Механохимически стимулированный синтез алюмомагниевого шпинели и её низкотемпературное спекание в плотную керамику // Химия в интересах устойчивого развития. 2020. №1. С. 10–17.
7. Технология, свойства и применение оптически прозрачной оксидной керамики: перспективы развития / Н. А. Попова [и др.] // Конструкции из композиционных материалов. 2015. №3. С. 24–36.
8. Белых Г. И., Грицын В. Т., Удалова Л. В. Структурные и механические свойства оптической керамики из магний-алюминиевой шпинели // Вопросы атомной науки и техники. 2004. № 3. С. 101–107.
9. Лукин Е. С. Современная высокоплотная оксидная керамика с регулируемой микроструктурой. Ч. VI. Получение оптически прозрачных оксидных керамических материалов // Огнеупоры и техническая керамика. 1997. № 7. С. 4–10.

References

1. Faikov P. P. *Sintez i spekaemost' poroshkov v sisteme MgO-Al₂O₃, poluchennyh zol'-gel' metodom. Diss. cand. tekhn. nauk.* [Synthesis and sinterability of powders in the MgO-Al₂O₃ system obtained by sol-gel method. PhD (Engineering) diss.]. Moscow, 2007, 165 p.
2. Lukin E. S. *Teoreticheskie osnovy polucheniya i tekhnologiya opticheski prozrachnoj keramiki* [Theoretical bases of obtaining and technology of optically transparent ceramics]. Moscow, 1982, pp. 36.

3. Mamonova D. V. *Sintez i issledovanie svojstv nanochastic slozhnykh oksidov na primere alyumoittrivogo granata i ferrita vismuta*. Diss. cand. him. nauk. [Synthesis and investigation of properties of nanoparticles of complex oxides on the example of alumina-iodotrium garnet and bismuth ferrite. PhD (Chemistry) diss.]. St. Petersburg, 2015, 136 p.
4. Ledovskaya E. G., Gabelkov S. V., Litvinenko L. M., Logvinkov D. S., Mironova A. G., Odeychuk M. A., Poltavtsev N. S., Tarasov R. V. Nizkotemperaturnyj sintez magnij-alyuminievoj shpineli [Low-temperature synthesis of magnesium-aluminum spinel]. *Voprosy atomnoy nauki i tekhnika* [Issues of atomic science and technology], 2006, No. 1, pp. 160–163. (In Russ.).
5. Galimov G. G., Sidorov A. Yu., Nikiforov A. A. Issledovanie vliyaniya raznicy temperatur razlozheniya iskhodnykh soedinenij do oksidov magniya i alyuminiya na intensivnost' reakcii obrazovaniya shpineli [Investigation of the influence of temperature difference of decomposition of initial compounds to magnesium and aluminum oxides on the intensity of the reaction of spinel formation]. *Ogneupory i tekhnicheskaya keramika* [Refractories and technical ceramics], 2014, No. 9, pp. 21–26. (In Russ.).
6. Karagedov G. R. Mekhanohimicheski stimulirovannyj sintez alyumomagnievoj shpineli i eyo nizkotemperaturnoe spekanie v plotnuyu keramiku [Mechanochemically stimulated synthesis of aluminomagnesium spinel and its low-temperature sintering into dense ceramics]. *Himiya v interesah ustojchivogo razvitiya* [Chemistry in the interests of sustainable development], 2020, No. 1, pp. 10–17. (In Russ.).
7. Popova N. A., Glazachev V. S., Pavlyukova L. T., Kulikov N. A. Tekhnologiya, svojstva i primeneniye opticheski prozrachnoj oksidnoj keramiki: perspektivy razvitiya [Technology, properties and application of optically transparent oxide ceramics: development prospects]. *Konstrukcii iz kompozicionnykh materialov* [Constructions from composite materials], 2015, No. 3, pp. 24–36. (In Russ.).
8. Belykh G. I., Gritsynv V. T., Udalova L. V. Strukturnye i mekhanicheskie svojstva opticheskoy keramiki iz magnij-alyuminievoj shpineli [Structural and mechanical properties of optical ceramics from magnesium-aluminum spinel]. *Voprosy atomnoy nauki i tekhniki* [Voprosy atomnoy nauki i tekhnika], 2004, No. 3, pp. 101–107. (In Russ.).
9. Lukin E. S. Sovremennaya vysokoplotnaya oksidnaya keramika s reguliruemoj mikrostrukturuj. Ch. VI. Poluchenie opticheski prozrachnykh oksidnykh keramicheskikh materialov [Modern high-density oxide ceramics with the regulated microstructure. Ch. VI. Preparation of Optically Transparent Oxide Ceramic Materials]. *Ogneupory i tekhnicheskaya keramika* [Refractories and Technical Ceramics], 1997, No. 7, pp. 4–10. (In Russ.).

Информация об авторах

А. В. Ульянова — аспирант;

М. О. Сенина — кандидат технических наук, доцент;

А. Б. Александрова — магистрант.

Information about the authors

A. V. Ulyanova — Postgraduate Student;

M. O. Senina — PhD (Engineering), Associate Professor;

A. B. Alexandrova — Master's Degree Student.

Статья поступила в редакцию 08.04.2024; одобрена после рецензирования 10.04.2024; принята к публикации 12.04.2024.
The article was submitted 08.04.2024; approved after reviewing 10.04.2024; accepted for publication 12.04.2024.