

## НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ МАГНИЙ-АЛЮМИНИЕВОЙ ШПИНЕЛИ



*Е.Г. Ледовская, С.В. Габелков, Л. М. Литвиненко, Д.С. Логвинков,  
А.Г. Миронова, М.А. Одейчук, Н.С. Полтавцев, Р.В. Тарасов*

*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»; г. Харьков, Украина*

Проведен низкотемпературный синтез магний-алюминиевой шпинели методом термического разложения совместно осажденных гидроксидов. Получен высокодисперсный материал магний-алюминиевой шпинели со средним размером областей когерентного рассеяния 4...5 нм. Магний-алюминиевая шпинель и исходные гидроксиды исследовались методами дифференциального термического анализа, рентгеновского фазового анализа и проводились измерения убыли массы при дегидратации и термическом разложении. Методом рентгеновского фазового анализа установлено, что при температуре 300 °С проходит синтез магний-алюминиевой шпинели.

### ВВЕДЕНИЕ

В последние несколько лет возрастающий интерес ученых вызывают нанодисперсные порошковые материалы. В различных отраслях техники находят высокоэффективное применение наноматериалы различных классов: металлы, керамика, полимеры, различные композиты и т.д. Многими специалистами показано, что ряд физических свойств наноструктурных материалов значительно превосходят таковые обычных крупнозернистых материалов. Одним из путей получения материалов с высокими эксплуатационными свойствами является создание наноматериалов, которое требует решения проблемы получения высококачественных монодисперсных нанопорошков.

Особый интерес вызывает керамика на основе магний-алюминиевой шпинели, которая имеет широкое применение в металлургии, радиотехнике, химическом производстве и рассматривается как перспективная в ядерной энергетике [1-9]. Она является керамическим материалом с достаточной механической прочностью, хорошей коррозионной и радиационной стойкостью [1, 2] и предлагается в качестве инертной матрицы в ядерном топливе [3], матрицы в мишенях для трансмутации актиноидов, а также для иммобилизации радиоактивных отходов как инертная матрица композиции Синрок [4].

При общепринятом методе для синтеза магний-алюминиевой шпинели используются химически чистые порошки MgO и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [5]. Синтез проводят реакцией в твердой фазе. Необходимая для осуществления этой реакции температура находится в интервале 1100...1600 °С для исходных компонентов различного происхождения [3-5, 7-10].

В течение последних десятилетий развивались различные технологии по получению магний-алюминиевой шпинели. Сюда входит гидротермальный синтез, плазменное распыление оксидов, золь-гель-метод, сушка замораживанием сульфат-растворов, метод механохимической активации в различных мельницах при комнатной температуре [6], разложение металлоорганических соединений в сверхкритических жидкостях, метод совместного осаждения

гидроксидов магния и алюминия [7], а также аэрозольный метод [8].

Однако, несмотря на успехи по приготовлению качественного порошка магний-алюминиевой шпинели, поиск наиболее оптимального метода (высокая полнота синтеза при низких энергетических затратах, заданный размер частиц, низкая степень агломерации и т.д.) по-прежнему остается главным вопросом для материаловедов, занимающихся разработкой новых технологий синтеза. Литература, касающаяся вопросов получения материалов из сложных оксидов методом осаждения, достаточно обширна [7, 9, 10]. Имеются сведения о получении кристаллических порошков из химически осажденных гидроксидов, оксалатов, сульфатов и других солей. Можно назвать три различных способа синтеза соединений на основе оксидов из осажденных смесей: 1) совместное осаждение из водных растворов солей гидроксидов соответствующих металлов, с последующей термообработкой; 2) получение водных солей соответствующих металлов с последующей дегидратацией и термическим разложением при 800...1000 °С; 3) получение твердых растворов изоморфных солей с последующим термическим разложением при 800...1000 °С.

Целью данной работы является исследование низкотемпературного синтеза магний-алюминиевой шпинели при термическом разложении осадков, полученных химическим совместным осаждением из соответствующих смесей растворов.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для получения магний-алюминиевой шпинели использовался метод совместного осаждения гидроксидов из водных растворов солей. В качестве исходных применялись магний азотнокислый Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (ГОСТ 11088-75) и алюминий азотнокислый Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O (ГОСТ 3757-75). Сушку геля проводили в течение 20...28 ч при температуре 30...40 °С.

Термическое разложение осадков исследовали методом термогравитационного / дифференциального термического анализа (ТГ/ДТА) на дериватографе Q-1500 D в интервале температур 20...1000 °С

при скорости нагрева 12°C/мин. Изменение массы при термическом разложении осадков исследовали в интервале температур 200...600 °C. Равные навески порошков загружались в корундовые лодочки. Измерения массы порошка проводились через каждые 15 мин в течение 0,5...2,0 ч.

Фазовый состав материала определяли методом рентгеновского фазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-1,5 (Cu K<sub>α</sub>); содержание кристаллических фаз – методом рентгеновского количественного анализа по основным рентгеновским линиям, а по их ширине на полувысоте (ε) рассчитывали размер областей когерентного рассеяния [11].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Для получения порошка магний-алюминиевой шпинели MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, была составлена система уравнений химических реакций осаждения гидроксидов магния и алюминия, их термического разложения до оксидов и синтеза MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, по которой проведены расчеты с целью определения необходимых количеств исходных компонентов.

Соли растворяли в дистиллированной воде, растворы фильтровали от механических примесей. Методом обратного осаждения из полученных растворов солей осаждали смесь гидроксидов магния и алюминия 25% гидроксидом аммония NH<sub>4</sub>OH (ГОСТ 3760-79). Приготовленный осадок представлял собой гелеобразную однородную смесь гидроксидов магния и алюминия.

Полученный гель отмывали дистиллированной водой от азотнокислого аммония, побочного продукта реакции, до концентрации ~ 0,25...0,5 мас.% при достижении pH 8...9. Высокодисперсный осадок практически не фильтровался и имел концентрацию Т:Ж=47 г/л, что близко к данным работы [10]. Сушку переувлажненного геля проводили в течение 20...28 ч при слабом подогреве (30...40 °C). Высушенный осадок представлял собой прозрачные или частично матовые стеклообразные чешуйки, которые подвергались измельчению и размолу в шаровой мельнице в течение 10 ч, а затем была проведена термообработка смеси осажденных гидроксидов магния и алюминия.

Результаты термогравитационного / дифференциального термического анализа полученного порошкового материала приведены на рис. 1.

На кривой ДТА отмечается широкий эндотермический эффект с минимумом при 300 °C и двумя плечами со стороны низких и высоких температур, соответствующих температурам 180 и 440°C. Вид кривой ДТА подобен таковому в других работах, но положение минимума и другие характерные точки отличаются, что зависит от особенностей получения осадка [7]. Вид термогравиметрической кривой свидетельствует о том, что потеря массы происходит во всем исследованном интервале 20...1000 °C. Основная потеря массы (~95%) происходит в интервале температур 100...600 °C. При нагревании до 1000 °C теряется еще 5 % массы исходной навески.

Изменения массы образцов полученного материала во время разложения при постоянных темпера-

турах 200, 300, 400, 500 и 600 °C показаны на рис. 2. Масса образца с течением времени при всех температурах термообработок уменьшается и через определенный промежуток времени становится постоянной. При 200 °C масса достигает постоянной величины через 1,75 ч и составляет 87% (здесь и далее мас.%) от исходной, для температуры 300 °C – за 1,25 ч 72 %, для 400 °C – за 1,25 ч 64 %. Масса образца, термообработанного при 500 °C, в течение 0,5 ч достигла такой же величины 59...60% от исходной массы, как и при 600 °C.

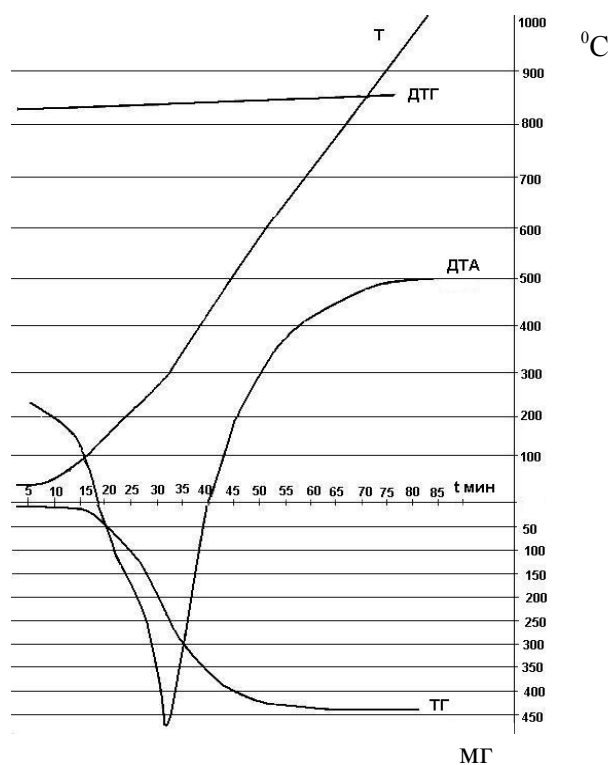


Рис. 1. Результаты термогравитационного / дифференциального термического анализа порошка смеси гидроксидов алюминия и магния

Таким образом, из данных рис.2 следует, что с течением времени термообработки величина массы, достигающая постоянного значения, с ростом температуры от 200 до 500 °C понижается от 87 до 60% и далее до 600 °C остается неизменной.

По данным РФА высушенный осадок состоял из гидроксидов магния (брусит) и алюминия (15% байерит + 85% гиббсит), которые сохранялись вплоть до температуры 200 °C. Размер ОКР, рассчитанный по уширению рентгеновских линий для этих фаз, составил 9...11 нм.

На дифрактограмме образца, термообработанного при 300 °C отмечается присутствие рентгеновских линий только магний-алюминиевой шпинели (таблица). Рентгеновских линий гидроксидов магния и алюминия не наблюдается. Размер ОКР порошков магний-алюминиевой шпинели, определенный по уширению рентгеновских линий, составлял 3,5...5 нм. На дифрактограммах образцов, термообработанных при 400, 500 и 600 °C также присутствуют только линии магний-алюминиевой шпинели.

нели, а размер ОКР изменился не значительно (4... 5 нм).

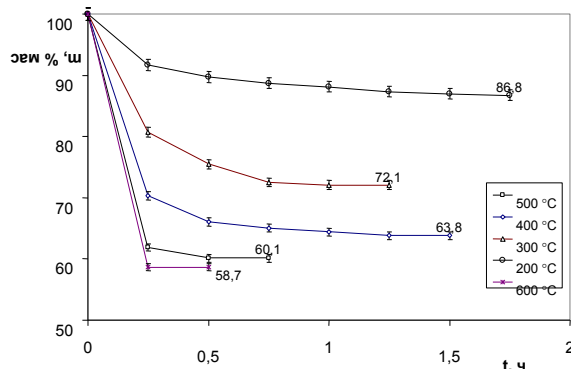


Рис. 2. Изменение массы при разложении порошка смеси гидрооксидов алюминия и магния во время термообработки

#### Дифракционные данные магний-алюминиевой шпинели (термообработка 300 °C, 60 мин)

2θ, град	I, мм	ε, град	d, Å	h k l	Фаза
19,3	5	2,2	4,595	1 1 1	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
36,5	13	3,0	2,459	3 1 1	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
44,5	7	3,0	2,034	3 0 0	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
64,8	16	2,5	1,437	4 4 0	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>

Таким образом, установлено, что из смеси гидрооксидов магния и алюминия, полученных по использованному авторами методу, при температуре 300 °C проходит синтез магний-алюминиевой шпинели. Полученный продукт представляет собой высокодисперсный материал. Проведенные исследования по низкотемпературному синтезу магний-алюминиевой шпинели находятся на уровне современных разработок в этой области.

### ВЫВОДЫ

Осуществлен низкотемпературный синтез магний-алюминиевой шпинели при термическом разложении осадков, полученных совместным осаждением из растворов. Установлено, что при температуре 300 °C проходит синтез магний-алюминиевой шпинели, сопровождающийся основной потерей массы

при термическом разложении смеси гидрооксидов магния и алюминия. Получена магний-алюминиевая шпинель в виде высокодисперсного материала, характеризующаяся средним размером ОКР 4...5 нм.

Авторы выражают благодарность сотруднику НТУ «Харьковский политехнический институт» Коргодской А.Н. за проведение термогравитационного/дифференциального термического анализа.

### ЛИТЕРАТУРА

1. S.J. Zinkle, H. Matzke, V.A. Skuratov. Microstructure of swift heavy ionirradiated MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel // *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 1999, v. 540, p. 299-304.
2. M. Ishimaru, Y. Hirotsu, I.V. Afanasyev-Charkin, K.E. Sickafus. Atomistic structures of metastable and amorphous phases in ion-irradiated magnesium aluminate spinel // *J. Phys. Condens. Matter*, 2002, v. 14, p. 1237-1247.
3. В.В. Горский. Ядерное топливо с инертной матрицей // *Атом. тех. руб.* 2000, №10, с. 3-6.
4. V.M. Oversby and A.E. Ringwood. Leaching studies on SYN-ROC at 95 °C and 200 °C // *Radioactive Waste Manag.*, 1982, v.2, p. 305-319.
5. С.Б. Тоценко, Э.В. Дегтярева, И.С. Кайнарский. Исследование кинетики синтеза магnezийной шпинели // *Неорг. мат.* 1968, т. 4, №4, с. 563-567.
6. D. Domanski, G. Urretavizcaya, F.J. Castro, F.C. Gennari. Mechanochemical Synthesis of Magnesium Aluminate Spinel Powder at Room Temperature // *J. Am. Ceram. Soc.* 2004, v. 87, p. 2020-2024.
7. Н.П. Томилев, Е.Т. Девяткина. Синтез MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> из соосажденных гидрооксидов // *Неорг. мат.* 1990, т. 26, № 12, с. 2556-2560.
8. R.K. Pati and Panchanan Pramanik. Low-Temperature Chemical Synthesis of Nanocrystalline MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Spinel Powder // *J. Am. Ceram. Soc.* 2000, v. 83, p. 1822-1824.
9. Н.М. Бобкова, Н.Ф. Поповская и др. Новые технологии в производстве керамических материалов // *Тр. Междунауч.-практ. конф. «Наука и технология силикатных матлов – настоящее и будущее»*, Москва, 14-17 октября 2003, т. 2, с. 27-33.
10. В.А. Сокол, Д.А. Рохленко и др. Алюмомагnezийная шпинель для прозрачной керамики // *Неорг. мат.*, 1981, т. 17, №5, с. 896-901.
11. Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков, А.Н. Иванов, Л.Н. Расторгуев. *Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия* // Л.: Металлургия, 1982, с. 632.

## НИЗКОТЕМПЕРАТУРНИЙ СИНТЕЗ МАГНІЙ-АЛЮМІНІЄВОЇ ШПІНЕЛІ

О.Г. Ледовська, С.В. Габелков, Л.М. Литвиненко, Д.С. Логвінков,  
А.Г. Миронова, М.О. Одейчук, М.С. Полтавцев, Р.В. Тарасов

Проведено низкотемпературний синтез магній-алюмінієвої шпінелі методом термічного розкладання спільно осаджених гідрооксидів. Отримано високодисперсний матеріал магній-алюмінієвої шпінелі із середнім розміром областей когерентного розсіювання 4...5 нм. Магній-алюмінієва шпінель та вихідні гідрооксиди досліджувалися методами диференціального термічного аналізу, рентгенівського фазового аналізу та проводилися виміри втрати маси при дегідратації та термічному розкладанні. Методом рентгенівського фазового аналізу встановлено, що при температурі 300 °C проходить синтез магній-алюмінієвої шпінелі.

## LOW TEMPERATURE SYNTHESIS OF MAGNESIUM ALUMINATE SPINEL

E.G. Ledovskaya, S.V. Gabelkov, L.M. Litvinenko, D.S. Logvinkov,  
A.G. Mironova, M.A. Odeychuk, N.S. Poltavtsev, R.V. Tarasov

The low-temperature synthesis of magnesium - aluminum spinel is carried out by a method of thermal decomposition in combined precipitated hydrates. The fine material of magnesium - aluminum spinel with average size of coherent dispersion's area 4...5 nanometers is obtained. Magnesium-aluminum spinel and initial hydrates were investigated by methods of the differential thermal analysis, the x-ray phase analysis and measurements of weight loss during the dehydration and thermal decomposition. It is established that synthesis of magnesium - aluminum spinel occurs at temperature 300 °C by a method of the x-ray phase analysis.