CHARAKTERIZÁCIA SPINELU ZÍSKANÉHO VYSOKOTEPLOTNOU TUHOFÁZOVOU SYNTÉZOU Z PRÁŠKOV OXIDOV A HYDROXIDOV MG A AL

Plešingerová B.[1], Kriššaková S.[1], Števulová N.[2], Trpčevská J.[3]

[1] Katedra chémie, Hutnícka fakulta, Technická univerzita Košice

[2] Geotechnický ústav Slovenskej akadémie vied, Watsonova 45, 040 53 Košice

[3] Ústav materiálového výskumu Slovenskej akadémie vied, Watsonova 47, 040 53 Košice

CHARACTERISATION OF MA-SPINEL OBTAINED BY SOLID-STATE SYNTHESIS FROM POWDERY MG AND AL OXIDES AND HYDROXIDES

Plešingerová B.[1], Kriššaková S.[1], Števulová N.[2], Trpčevská J.[3]

[1] Department of Chemistry, Metallurgical Faculty, Technical University Košice

[2] Institute of Geotechnic SAS, Watsonova 45, Košice

[3] Institute of Materials Research SAS, Watsonova 47, Košice

Abstract

Magnesium aluminate spinel is widely used as a refractory raw material. In common spinel materials are produced by solid-state reaction between MgO and Al_2O_3 at high temperature (above 1500-1800°C). The manufacture of spinel is a much energy and time-demanding process.

This study is a first step to the investigation of the solid-state synthesis of the spinel to be prepared by mechanochemical treatment and activation reaction of mixtures of raw materials (oxide and hydroxide) by intensive grounding. An investigation was done to evaluate different methods, which may be used to the determination of conversion to spinel and its properties.

Spinel samples were prepared from four binary powder mixtures: Al_2O_3 + MgO; Al_2O_3 + $Mg(OH)_2$; $Al(OH)_3$ + MgO a $Mg(OH)_2$+ $Al(OH)_3$. The prisms 60x10x ≈ 5 mm were uniaxialy pressed (40MPa) from the homogenous mixtures then have been fired at a temperature of 1500°C for 4 hours. Parameters like the degree of conversion to spinel, phase composition, morphology and densification, were tested on the obtained reaction products. Conversion to spinel was determined by the titration analytical method (after leaching of the powder samples in hydrochloric acid was determined the concentration Mg^{2+} in the solution) and X-ray diffraction analysis.

The results of conversion to spinel determined by titration are 0,9-0,98. The time of leaching, 15 minutes, is sufficient to the dissolution of the free, MgO not entered into reaction in the sample of the spinel. These small differences in the composition of products are not detected by the X-ray analysis. The figures from the electron microscopy show that the growth of the particles is significant during the synthesis. It corresponds to the decreased specific surface and increased volume mass - density of the block materials after synthesis. The mean value of the thermal expansion coefficient over the interval 600-1200°C ($\alpha_{(600\text{-}1200°C)} \sim 8{,}5.\ 10^{-6}\ K^{-1}$) of the porous spinel blocks is similar, a little lower than the value mentioned in the literature.

The determination of the conversion by titration method (Mg^{2+} after leaching of the spinel product in acid) is very accurate. This method is applicable at the study of the kinetics of the solid-state reaction. However, all the other tested parameters of the spinel material i.e. specific surface, morphology, dilatation, strength and density are important for the characterisation of the spinel material.

Key words: MA-spinel, solid-state synthesis, conversion to spinel, mechanochemical reaction

Abstrakt

Študoval sa stupeň konverzie syntézy MA-spinelu pri teplote 1500°C po dobe 4 hodín. Spinel sa pripravoval vysokoteplotnou syntézou v tuhej fáze zo štyroch binárnych práškových zmesí Mg a Al oxidov a hydroxidov (Al_2O_3 + MgO; Al_2O_3 + $Mg(OH)_2$; $Al(OH)_3$ + MgO a $Mg(OH)_2$+ $Al(OH)_3$). Overili sa metodiky vhodné pre určenie stupňa konverzie, a to titračná metóda (stanovenie voľného Mg^{2+}, ktorý prešiel pri lúhovaní získaného produktu spinelu do roztoku kyseliny chlórovodíkovej) a rtg.-difrakčná analýza. Rozdiel v stupni konverzie na MA-spinel, ktorý bol vo všetkých prípadoch blízky 1, sa podarilo zistiť len titračnou metódou. Záznamy rtg-digrakčnej analýzy boli u všetkých vzoriek identické a poukazovali na prítomnosť produktu - čistého MA-spinelu. Ďalšie metodiky charakterizujúce morfológiu, špecifický povrch - S_A, objemovú hmotnosť - OH, dilatáciu - KTR získaného materiálu sa ukázali ako rovnako dôležité pre posúdenie kvality produktu tuhofázovej syntézy spinelu.

Kľúčové slová: MA-spinel, tuhofázová reakcia, mechanochemická reakcia

1. Úvod

Stavivá na báze spinelu horečnato-hlinitého tvoria relatívne novú skupinu žiaruvzdorných materiálov. Používajú sa na vymurovanie spekacích a prechodových pásiem v cementárskych rotačných peciach, v peciach na výpal vápna, sklárskych agregátov a nádob na výrobu ocele.

Materiály z horečnato - hlinitého spinelu ($MgAl_2O_4$ = MA-spinel) sa vyznačujú vysokou chemickou stabilitou, pevnosťou a húževnatosťou pri vysokých teplotách, nízkou teplotnou rozťažnosťou. Pri vyšších teplotách odolávajú pôsobeniu zásaditých trosiek a alkalických tavenín. Medzi ich charakteristické vlastnosti patrí schopnosť odbúrať termické napätia, s čím súvisí ich odolnosť proti náhlym zmenám teplôt [1-5].

Priemyselne sa vyrábajú z horečnatých a hlinitých prírodných surovín, predovšetkým surovín na báze oxidov vysokotermickou tuhofázovou syntézou MgO a Al_2O_3 (reakcia 1 a 2). Riadiacim mechanizmom je protismerná difúzia katiónov Mg^{2+} a Al^{3+} (3:2). Na fázovom rozhraní MgO-$MgAl_2O_4$ prebieha reakcia [6]:

$$4\ MgO - 3\ Mg^{2+} + 2Al^{3+} === MgAl_2O_4 \qquad (1)$$

a na rozhraní Al_2O_3 - $MgAl_2O_4$ reakcia:

$$4\ Al_2O_4 - 2Al^{3+} + 3\ Mg^{2+} === 3\ MgAl_2O_4 \qquad (2)$$

Difúzia prebieha dostatočne rýchlo až pri teplotách 1500 až 1800°C [5-8].

Kvalita získanej spinelovej fázy závisí od mnohých faktorov. K najvýznamnejším patria stechiometrický pomer reaktantov $MgO:Al_2O_3$, teplota a čas syntézy [6-9]. V závislosti od podmienok tuhofázovej reakcie sa získa čistý spinel so stupňom konverzie >95%, alebo pevný roztok spinelu s MgO alebo Al_2O_4.

Zvýšenie rýchlosti tvorby MA-spinelu a zabránenie nadmernému rastu zŕn pri vysokoteplotnej syntéze je možné použitím ultrajemných reaktantov s vhodne volenou zrnitostnou skladbou.

Jednou z možných ciest zníženia rozmerov častíc reaktantov, zvýšenia reaktivity a poklesu teploty syntézy je mechanická aktivácia reaktantov mletím [7,10-12]. Jednoduchšími spôsobmi prípravy vysokočiských a reaktívnych práškov sú metódy prípravy prekurzorov MA-spinelu mokrou cestou, napr. koprecipitáciou, metódou sol-gel, vymrazovaním [13-15]. Riadeným precipitačným procesom, za ktorým nasleduje kalcinácia, možno pripraviť prekurzory s regulovanou veľkosťou častíc (mono-; nanoveľkosti) a s veľkým špecifickým povrchom. Stupeň konverzie $\alpha = 1$ na MA-spinel sa dosiahne už pri teplote 1000°C po 10 hod. žíhaní prášku. Pri tejto teplote syntézy zrná produktu nenarastajú. Napriek tomu, že tieto postupy sú hlavne materiálovo náročné, dovoľujú pripraviť kvalitatívne vyšší materiál, čím rozširujú možnosti využitia spinelov.

V práci bol študovaný vplyv zloženia východiskovej zmesi reaktantov na stupeň konverzie MA-spinelu pri vysokoteplotnej tuhofázovej syntéze. Zároveň bola hodnotená a porovnávaná kvalita pripravených kompaktných vzoriek MA-spinelu.

2. Experimentálna časť

Z východiskových práškov Al_2O_3 ; MgO; $Mg(OH)_2$ a $Al(OH)_3$ (charakterizácia práškov, tab.1) boli pripravené štyri binárne zmesi, ktoré boli podrobené 2-hodinovému homogenizačnému mletiu v planetárnom mlyne Pulverisette 4 (fa FRITSCH, Nemecko) v achátovej komôrke s mlecími telesami z korundu. Hmotnostný pomer zložiek zmesi udáva tab.2. Špecifický povrch práškov bol meraný metódou B.E.T. na prístroji Gemini 2360 (fa MICROMETRITICS, USA). Zo zmesí práškov boli vylisované uniaxiálnym lisovaním tlakom 40 MPa hranolčeky o veľkosti 60 x 10 x 5-6 mm. Po stanovení objemovej hmotnosti podľa STN 72 6012, meraním rozmerov a hmotnosti, vzorky boli vypálené pri teplote 1500°C v kantalovej peci (fa. NETZSCH, Nemecko). Rýchlosť ohrevu a ochladzovania sa pohybovala od 10 až 20 °C min^{-1}, doba výdrže pri maximálnej teplote výpalu bola 4 hodiny. Na vypálených vzorkách bola stanovená objemová hmotnosť (STN 72 6012), pevnosť v ohybe podľa STN 72 5017 na lámačke (fa NETZSCH Nemecko) a koeficient teplotnej rozťažnosti na dilatometri E 402 (fa NETZSCH, Nemecko). Citlivosť merania nastavená pri meraní dilatácie teliesok spinelu bola 50 μm, rýchlosť ohrevu 5°C.min^{-1}.

Table 1 Characteristic of powder materials (reactants)

Stupeň konverzie syntézy spinelu bol stanovený dvoma metódami:

rtg - difrakčnou analýzou na prístroji prístroj DRON 2,0 (fa. Technabsexport, Rusko) s goniometrom GUR 5 a Fe Kα žiarením. Difrakčné záznamy boli spracovávané ZDS softwarom.

chemickou analýzou Mg^{2+} v roztokoch získaných lúhovaním vypálených vzoriek v horúcej kyseline chlórovodíkovej (3 $mol.dm^{-3}$) po dobu 15 a 30 minút. Bolo stanovené množstvo nezreagovaného MgO, ktoré prešlo do roztoku. Stupeň konverzie bol vyhodnotený podľa nasledujúceho vzťahu [16]

(3)

kde V -spotreba odmerného roztoku chelatónu III [ml], c - koncentrácia roztoku chelatónu III [mol.l^{-1}], M - mólová hmotnosť spinelu [g.mol^{-1}], a - navážka lúhovanej vzorky [g].

Morfológia východiskových práškových zmesí a získaného produktu spinelu bola sledovaná riadkovacím elektrónovým mikroskopom (REM) TESLA BS 340 (fa. TESLA BRNO, ČR).

3. Výsledky a diskusia

Fázové zloženie východiskových zmesí a produktov syntézy určené rtg-difrakčnou analýzou uvádza tab.2. Výsledky analýz binárnych zmesí pálených 4 hodiny pri 1500°C ukázali len na prítomnosť MA-spinelu. Záznamy všetkých štyroch vzoriek boli identické, detekované boli iba ostré, úzke píky prislúchajúce MA-spinelu.

Table 2 Results of x-ray diffraction analysis and of titration analysis determinating conversion to MA-spinel

Stupeň konverzie MgO a Al_2O_3 na MA-spinel bol stanovený aj titračnou metódou. MA-spinel a Al_2O_3-korund sú na rozdiel od MgO nerozpustné v kyselinách. Pre overenie dostatočnej doby na rozpustenie voľného MgO boli otestované dve doby lúhovania, 15 a 30 minút. Rozdiely v hodnotách stupňa konverzie, ako je zrejmé z tab.2, sú minimálne a pre stanovenie stupňa konverzie je postačujúci čas lúhovania 15 minút. Taktiež boli urobené overovacie testy s čistými vzorkami MgO a MA-spinelom. Pri lúhovaní MgO do roztoku prešiel všetok horčík, kým pri lúhovaní čistého $MgAl_2O_4$ nebola stanovená žiadna koncentrácia Mg^{2+} v roztoku.

Výsledky uvedené v tab.2 potvrdzujú vysoký stupeň konverzie na spinel, a to 0,9 až 0,98. Najvyšší stupeň premeny bol zistený v najjemnejšej východiskovej binárnej zmesi oxidov Mg a Al a najnižší v najhrubšej, ktorou bola zmes hydroxidov Mg a Al (pozri tab.3). Rtg-difrakčná analýza neumožnila zistiť prítomnosť zostatkových východiskových fáz pri tak vysokých stupňoch premeny (zostatok korundu je cca 5% a periklasu cca 2%).

Zmeny špecifického povrchu reakčnej zmesi pred výpalom a po výpale dokumentuje tab.3. Počas syntézy dochádza k výraznému, až rádovému zníženiu špecifického povrchu pálených vzoriek zmesí oproti východiskovým zmesiam. Hodnoty špecifikých povrchov produktov MA-spinelu (S_A) sa pohybujú v rozmedzí 1,5 - 2,5 m^2g^{-1}. Najvýraznejší pokles hodnoty špecifického povrchu a zároveň aj najnižšiu hodnotu špecifického povrchu produktu vykázal najjemnejší východiskový materiál - zmes MgO a Al_2O_3. Zaznamenané zmeny povrchu vzoriek produktov syntézy sú spojené tak s procesom syntézy, ako aj s procesom spekania a rastu zŕn.

Štúdium morfológie východiskových práškových zmesí ukázalo, že submikrometrické častice sa zhlukujú a vytvárajú aglomeráty, čo možno vidieť na detaile snímku zo REM (obr.1) Lisovaním sa aglomeráty zhutnia. Pri syntéze dochádza k spekaniu aglomerátov a vzniku rozmerovo väčších, hutnejších častíc (obr.2,3). Na úkor submikrometrických pórov v aglomerátoch vznikajú v zrnách produktu mikropóry a vyvíjajú sa makropóry medzi zrnami. Zrná tvoria aglomeráty pórovitých doštičiek (obr.3). Rozdiel vo veľkosti a pórovitosti častíc bol pozorovaný v závislosti od východiskového zloženia reakčnej zmesi. Vzorky MA-spinelu pripravené zo zmesí so zastúpením $Al(OH)_3$ (reaktantu s najnižším špecifickým povrchom, ktorý sa termicky rozkladá) boli jemnozrnnejšie ako vzorky zo zmesí s Al_2O_3.

Fig.1 Part of large agglomerated grain (the binary mixture of $Mg(OH)_2$+ Al_2O_3)

Table 3 Results of specific surface of powders, bulk density, relative density and strength

· * large dispersion results

· There are mean data of 3 to 5 measurements in the table

a b

c d

Vzhľadom k makropórovitosť materiálu pre získanie hutného MA-spinelu je vhodné proces syntézy zastaviť v štádiu, keď dochádza k výraznému spomaleniu tvorby produktu, rozpojiť zatiaľ veľmi krehký materiál, opätovne zlisovať a spekať. Súčasne so spekaním dôjde k ukončeniu procesu syntézy.

Na kompaktných vzorkách bola stanovená objemová hmotnosť. Tá výpalom vo všetkých vzorkách mierne vzrástla (tab.3). Hutnosť kusového materiálu možno vyjadriť pomerom objemovej hmotnosti k vypočítanej hustote za predpokladu nulovej pórovitosti materiálu (tab.4, vzťah 4).

(4)

Kde H - hutnosť [%], OH - objemová hmotnosť materiálu [$kg.m^{-3}$], w_i - hmotnostný zlomok zložky, ρ_i - hustota látky [$kg.m^{-3}$], ρ - priemerná hustota materiálu.

Fig.3 Samples of MA-spinel - product of solid-state synthesis of the binary mixtures at a temperature of 1500°C/4 hours. Reactants were - Al_2O_3 + $Mg(OH)_2$

Table 4 Density of solids - the tabulated data of minerals came from [17] and the data with binary mixtures are calculated (formula 4)

Celkovo nízka hutnosť výliskov je spôsobená vysokou jemnosťou lisovaných práškov. Vyššie lisovacie tlaky viedli k laminárnemu, vrstevnatému štiepeniu hranolčekov. Z tabuľky 3 je zrejmé, že vyššiu hutnosť, a teda nižšiu pórovitosť majú surové výlisky zo zmesí s väčším rozmerom častíc ($Mg(OH)_2$+$Al(OH)_3$ a MgO+$Al(OH)_3$).

Pri syntéze spinelu došlo k výraznejšiemu zhutneniu len vo vzorkách pripravených z oxidov MgO a Al_2O_3, látok, ktoré sa termicky nerozkladajú. Telieska spinelu pripraveného z binárnych zmesi, kde väčší podiel tvorili hydroxidy, sú po syntéze pórovitejšie. Ich hutnosť (skutočná pórovitosť) je po výpale porovnateľná s ostatnými vzorkami. Pevnosť hranolčekov v ohybe je celkovo nízka v dôsledku veľkej pórovitosti materiálu. Vzhľadom k malému počtu testovaných vzoriek v jednej sérii, tieto výsledky pevnosti sú len orientačné.

Koeficient teplotnej rozťažnosti (KTR) spinelu bol meraný do teplôt 1200°C. Priebeh dilatácie s teplotou je u všetkých vzoriek zhodný, preto sa uvádza záznam len jednej vzorky (obr.4). Do teplôt cca 300°C bol zaznamenaný pokles v rozťažnosti. Prejavuje sa vždy pri nastavení vysokej citlivosti merania ako dôsledok dilatácie nosnej trubice z korundu pri nábehu ohrevu. Mierny nárast hodnôt dilatácie bol zistený u testovaných vzoriek pri teplote 900 až 1000°C. Avšak od teploty 1000°C bol registrovaný pomalý, mierny pokles v dilatácii, čo by mohlo pri týchto vysokých teplotách súvisieť s procesom pomalého spekania tohoto vysokoporovitého materiálu. Potvrdenie procesu spekania a nárastu zŕn spinelu by si žiadalo hlbšie štúdium zameraná na sledovanie morfologických zmien a zmien v pórovitosti materiálu pri výdrži pri teplotách nad 1000°C.

Získané hodnoty dilatácie spinelu (tab.5) sú blízke údajom 9,5 až $10.10^{-6}K^{-1}$ uvádzaným v literatúre [2,5,18].

Table 5 Mean coefficient of thermal expansion of the MA -spinel (porous samples obtained from solid state synthesis at a temperature of 1500°C)

Fig.4 Dilatation of MA-spinel sample prepared from the binary mixture - $Al_2O_3 + Mg(OH)_2$

(difference in the expansion of prism samples and of the corundum tube)

4. Záver

Výsledky stanovenia vykazujú vysoké hodnoty stupňa konverzie (0,90-0,98). Na záznamoch rtg- difrakčnej analýzy produktov vysokoteplotnej reakcie štyroch testovaných binárnych zmesí boli detekované len ostré píky MA-spinelu, ktoré poukazujú na dobre vyvinutú štruktúru spinelu.

Pre štúdium kinetiky tvorby slinelu je vhodné využiť analytickú metóda stanovenia Mg^{2+} v roztoku. Do roztoku prechádza len Mg^{2+} z nezreagovaného východiskového horečnatého komponentu. Doba lúhovania 15 min pri teplote varu v kyseline chlórovodíkovej 3 $mol.l^{-1}$ je na rozpustenie voľného MgO postačujúca. Nezreagovaný podiel voľného oxidu horečnatého a hlinitého je veľmi nízky. Rtg - analýza nedovoľuje stanoviť prítomnosť tak nízkych koncentrácií kryštalických látok v materiáli.

Hodnotenia kvality produktov syntézy ukázali, že proces syntézy je sprevádzaný nárastom veľkosti zŕn, pričom stupeň spekania je minimálny. Štruktúra je veľmi makropórovitá.

Literatúra

[1] Staroň, J., Tomšú, F.: Žiaruvzdorné materiály - výroba, vlastnosti a použitie, ALFA, Bratislava, 1992

[2] UNIVERSAL ABRASIVES Ltd., Propagačné materiály, 1995

[3] STEETLEY MAGNESIA PRODUCTS Ltd. - REDLAND MAGNESIA Ltd., Propagačné materiály 1992

[4] ALCOA INDUSTRIAL CHEMICALS EUROPE, Propagačné materiály, 1993

[5] Nagasoe, A., Tsurumoto, Sh.I., Kitamura, A.: Refractory Characteristics of Spinel with Various MgO Contents, TAIKABUTSU OVERSEAS, Vol.11, No.3, str. 20-28, 1992

[6] Hlaváč J.: Základy technológie keramiky, SNTL/ ALFA, 1.vyd., Praha 1988, str 514

[7] Figusch, V., Burianová, E.: Prílohy k téme IV. - Príprava periklas-spinelových slinkov vysokej hustoty, Výskumná správa CHTF SVŠT, str .1-26, 1992

[8] Evans M.: Magnesia-Alumina - Spinel - Raw Materials Production and Preparation, Vol. 72, No. 4, str. 59-63, 1993

[9] Karagedov G.R.: Mechanism of Mechanochmical Synthesis in Oxide Systems, Proceedings of the I.st International Conference on Mechanochemistry, March 23-26, 1993 Košice, str. 94-97, 1993

[10] Jono, K., Mori, J., Toritani, Y.: Effect of Alumina Grain Size on Spinel Formation, TAIKABUTSU OVERS, Vol, 16, No. 3, str. 12-16, 1997

[11] Beretka, J., Brown ,T.: Effect of Particle Size on the Reaction betweem Magnesium and Aluminium Oxides, Jour. Ceram. Amer. Soc., Vol. 66, No. 3, str. 363-388, 1983

[12] Sugawara, M., Furusato, I., Hiragushi, K.: Effect of Attrition Milling on the Sintering Behavior of Electrofused MgO- Cr_2O_3 Powder, Ceramic Bulletin, Vol. 69, No.7, str.1177-1183, 1990

[13] Vídenská, M., Revaj, M.: Vliv podmínek na kinetiku vzniku hlinito-horečnatého spinelu, IX. konferencia o žiaromateriáloch , Bratislava 120 / 87, Dom techniky ČSVTS, str. 156-165, 1987

[14] Bratton, R.J.: Coprecipitates Yielding $MgAl_2O_4$ Spinel Powders. CERAMIC BULLETIN, Vol. 48,No. 8, str. 759 - 762, 1969

[15] Hamano, K., Nakagawa, Z., Sakaguchi, M., Hasegawa, M.: Effect of MgO/Al_2O_3 Ratio on Sintering of Spinel Ceramics, Report of the Research Laboratory of Engineering Materials, Tokyo Institute of Technology, No. 9, Nagatsuta, str.99-111,1984

[16] Mingsheng, W., Mamoua, M.: Synthesis and Characterization of $MgAl_2O_4$ Spinel Ceramic Precursors, Materials Science Forum Vols. 235-238, str. 241-248, 1997

[17] Březina, Z., Mollin, J., Pastorek, R., Šindelář, Z.: Chemické tabulky anorganických sloučenin, SNTL Praha, 1986, str. 344

[18] Raschman P. a kol.: Teplotná rozťažnosť sústavy periklas-spinel, Zborník príspevkov z konferencie SIMAG 96, Košice, 1.-2. Október, 1996, str.57-62