

УДК 666.3-1

DOI: 10.31675/1607-1859-2022-24-3-138-146

*В.В. ШЕХОВЦОВ, Н.К. СКРИПНИКОВА, А.Б. УЛМАСОВ,  
Томский государственный архитектурно-строительный университет*

## СИНТЕЗ АЛЮМОМАГНЕЗИАЛЬНОЙ КЕРАМИКИ $MgAl_2O_3$ В СРЕДЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ПЛАЗМЫ\*

**Аннотация.** Поиск новых методов синтеза керамики на основе алюмомагнезиальной шпинели  $MgAl_2O_3$  на сегодняшний день является актуальной задачей для огнеупорной, металлургической и оптической промышленности.

В работе представлены результаты экспериментальных исследований по получению алюмомагнезиальной шпинели  $MgAl_2O_3$  в среде термической плазмы. Синтез образцов производился из природных материалов (магнезит  $MgCO_3$  и бёмит  $\gamma-AlO(OH)$ ) в стехиометрическом соотношении  $Al_2O_3/MgO = 2,53$ .

Установлено, что оптимальным режимом синтеза керамического образца является: сила тока 100 А, напряжение 90 В, расход плазмообразующего газа 1 г/с, время плавления 30 с. При таких параметрах формируется полусферическая капля расплава, что говорит о полном плавлении исходных компонентов. Плотность закристаллизованного образца соответствует  $3,5 \text{ г/см}^3$ . Синтезированная керамическая матрица характеризуется высокой концентрацией стехиометрической фазы  $MgAl_2O_4$ . При этом для  $2\theta = 29,4^\circ$  и  $30,8^\circ$  присутствует расщепление рефлекса, которое относится к нестехиометрической шпинели (Mg, Al)  $Al_2O_4$  переменного состава. Морфология керамической матрицы представлена призматическими зёрнами 30–60 мкм, соединёнными волокнами диаметром 1–3 мкм.

**Ключевые слова:** керамика, алюмомагнезиальная шпинель, термическая плазма, физико-химические исследования

**Для цитирования:** Шеховцов В.В., Скрипникова Н.К., Улмасов А.Б. Синтез алюмомагнезиальной керамики  $MgAl_2O_3$  в среде термической плазмы // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. 2022. Т. 24. № 3. С. 138–146.

DOI: 10.31675/1607-1859-2022-24-3-138-146

*V.V. SHEKHOVTSOV, N.K. SKRIPNIKOVA, A.B. ULMASOV,  
Tomsk State University of Architecture and Building*

## SYNTHESIS OF ALUMINUM-MAGNESIAN CERAMICS $MgAl_2O_3$ IN THERMAL PLASMA ENVIRONMENT

**Abstract.** A search for new methods for the synthesis of magnesium-aluminum ceramics is currently an urgent task for the refractory, metallurgical, and optical industries. The paper presents the experimental results of the magnesium-aluminum spinel  $MgAl_2O_3$  synthesis in the thermal plasma. The samples are synthesized from natural materials such as magnesite  $MgCO_3$  and boehmite  $\gamma-AlO(OH)$  in the stoichiometric ratio  $Al_2O_3/MgO = 2.53$ . It is shown that the optimum conditions for the ceramic sample synthesis include 100 A current strength, 90 V voltage, 1 g/s gas rate, 30 s melting time. In these conditions, the formation of a hemispherical melt drop is observed, which confirms a complete melting of the initial components. The density of the crystallized sample is  $3.5 \text{ g/cm}^3$ . The synthesized ceramic matrix is characterized by a high con-

\* Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ МК-66.2022.4.

centration of the stoichiometric phase  $MgAl_2O_4$ . At the same time, for  $2\theta = 29.4^\circ$  and  $30.8^\circ$ , the reflection splits, thereby indicating to the nonstoichiometric spinel  $(Mg, Al)Al_2O_4$  of variable composition. The ceramic matrix morphology represents prismatic grains 30–60  $\mu m$  in size connected by fibers with a diameter of 1–3  $\mu m$ .

**Keywords:** ceramics, magnesium-aluminum spinel, thermal plasma, physicochemical research

**For citation:** Shekhovtsov V.V., Skripnikova N.K., Ulmasov A.B. Sintez alumomagnezial'noi keramiki  $MgAl_2O_3$  v srede termicheskoi plazmy [Synthesis of aluminum-magnesian ceramics  $MgAl_2O_3$  in thermal plasma environment]. Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo arkhitekturno-stroitel'nogo universiteta – Journal of Construction and Architecture. 2022. V. 24. No. 3. Pp. 138–146.

DOI: 10.31675/1607-1859-2022-24-3-138-146

На сегодняшний день активно развивается область получения шпинелевой керамики. Шпинели наиболее часто встречаются в контактово-метасоматических образованиях среди доломитов и магнезиальных известняков, где образуются в результате воздействия пневматолитовых агентов магмы при высоких температурах [1]. Изредка в природе можно встретить чистые шпинели, обычно они содержат различные примеси. Кристаллы бывают окрашены минеральными примесями в различные сочные цвета: бурый, чёрный, розовый, красный, синий [2]. Наиболее перспективными добавками являются те, которые образуют твердые растворы. Ими могут быть оксиды галлия, скандия или других редкоземельных элементов, которые будут способствовать образованию твердых растворов с  $MgO$  и  $Al_2O_3$ . Перечисленные добавки играют большую роль в образовании твердых растворов в обеих подрешетках шпинели с возникновением вакансий, что обеспечит на этапе спекания достижение плотности, близкой к теоретической [3].

При синтезе шпинелей, содержащих оксиды переменной валентности, важно соблюдать соответствующую газовую среду, предохраняющую эти оксиды от окисления или восстановления. Свойства и области применения весьма разнообразны. Материалы на основе  $MgO \cdot Al_2O_3$  применяются в металлургии [4], производстве портландцемента, радиотехнике, химической промышленности, считаются перспективными в атомной энергетике [5].

Наиболее подробно изучена и применяется так называемая благородная магнезиальная шпинель  $MgAl_2O_3$ , которая используется как огнеупорный конструкционный и электроизоляционный материал. Известно большое число синтетических шпинелей (получают сплавлением или спеканием соответствующих оксидов при температуре 1400–1920  $^\circ C$ , а также нагреванием  $Al$ - и  $Mg$ -содержащих минералов, например мусковита), в которых, кроме катионов, характерных для природных минералов, могут содержаться ионы  $Ca$ ,  $Li$ ,  $Cd$ ,  $Cu$ ,  $W$ ,  $Ga$ ,  $Ge$ ,  $Ag$ ,  $Sb$ ,  $Nb$ ,  $In$ . Как разновидность ферритов эти шпинели лежат в основе разнообразных магнитных материалов и диэлектриков, используемых для изготовления элементов запоминающих устройств ЭВМ [6]. Шпинельная керамика обладает высокой механической прочностью, коррозионной и радиационной стойкостью и предлагается в качестве инертной матрицы в ядерном топливе, матрицы в мишенях для трансмутации актиноидов, а также для иммобилизации радиоактивных отходов.

Основные методы получения шпинелевой керамики: керамический, золь-гель метод [7], а также самораспространяющийся высокотемпературный синтез [8]. Альтернативным методом формирования тепловой энергии на сегодняшний день при обработке, нагреве, плавлении и испарении тугоплавких материалов является применение электродуговой плазмы. Данный вид источника позволяет реализовать высокие удельные тепловые потоки, что обеспечивает высокую температуру среды, достигающую среднемассовой от 3500 до 10000 К. Данный факт говорит о высоком КПД: на порядок выше, чем электрические печи при меньших электрозатратах.

Целью настоящей работы является исследование возможности применения энергии термической плазмы как эффективной среды для синтеза керамики на основе алюмомагнезиальной шпинели  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ .

В работе использовались следующие материалы: бёмит (месторождение бокситов, Северный Урал) и магнезит (Савинское месторождение, Иркутская область). В табл. 1 представлен усредненный оксидный состав.

Таблица 1

Усредненный оксидный состав

Материалы	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{R}_2\text{O}_3$	$\Delta m_p$
Бёмит	0,03	<b>88,45</b>	0,02	—	—	0,3	—	11,2
Магнезит	1,50	—	—	0,56	<b>46,26</b>	—	1,51	50,24

На рис. 1 представлены рентгенограммы исходных материалов и подготовленной шихты со стехиометрическим соотношением  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO} = 2,53$ . Фазовый состав исходных материалов соответствует:  $\text{MgCO}_3 - 2\theta = 32,5; 35,8; 42,9; 53,8; 69,3^\circ$ ;  $\gamma\text{-AlO(OH)} - 2\theta = 19,7; 32,8; 37,5; 45,5; 67,2^\circ$ . Особенностью подготовленной шихты является влияние  $\gamma\text{-AlO(OH)}$  на формирование рентгено-аморфного фона-галла (рис. 1, б). Стоит отметить, что карбонат магния  $\text{MgCO}_3$  обладает высокой интенсивностью, соответствующей  $2\theta = 32^\circ$ ,  $d = 0,210$  нм.

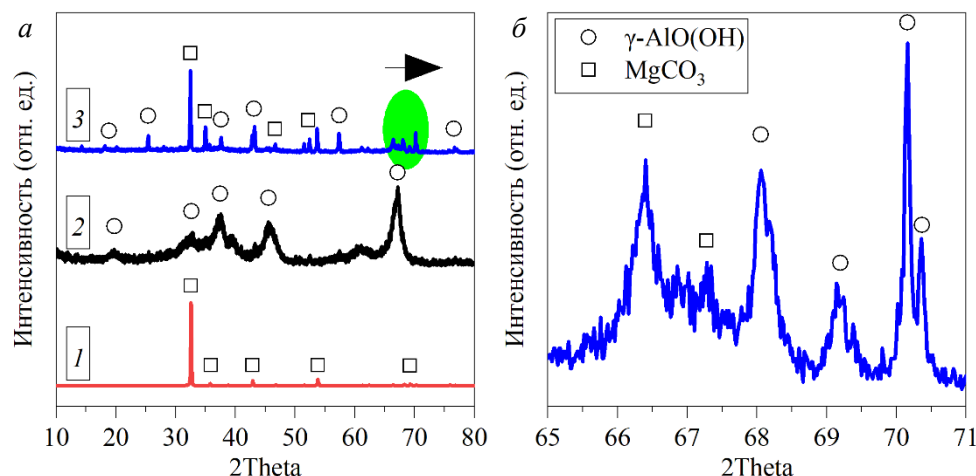


Рис. 1. Рентгенограммы исходных материалов (а); участок с дифрактограммы № 3 для  $2\theta = 65\text{--}71^\circ$  (б):  
1 – магнезит  $\text{MgCO}_3$ ; 2 – бёмит  $\gamma\text{-AlO(OH)}$ ; 3 – шихта  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO} = 2,53$

На рис. 2 представлена схема процесса получения керамических образцов на основе алюмомагнезиальной шпинели  $MgAl_2O_4$  методом плазменной плавки. Для проведения экспериментальных исследований использовался оригинальный стенд по плавлению тугоплавких материалов [9–11]. В состав стенда входит: электродуговой плазмотрон, катод (марка ВПР-410); источник питания (инвертор CUT 160В); графитовый тигель (высота 55 мм, диаметр 34 мм, толщина стенки 3 мм), выступающий анодом; система подачи плазмообразующего газа (азот – 15 Нл/мин).

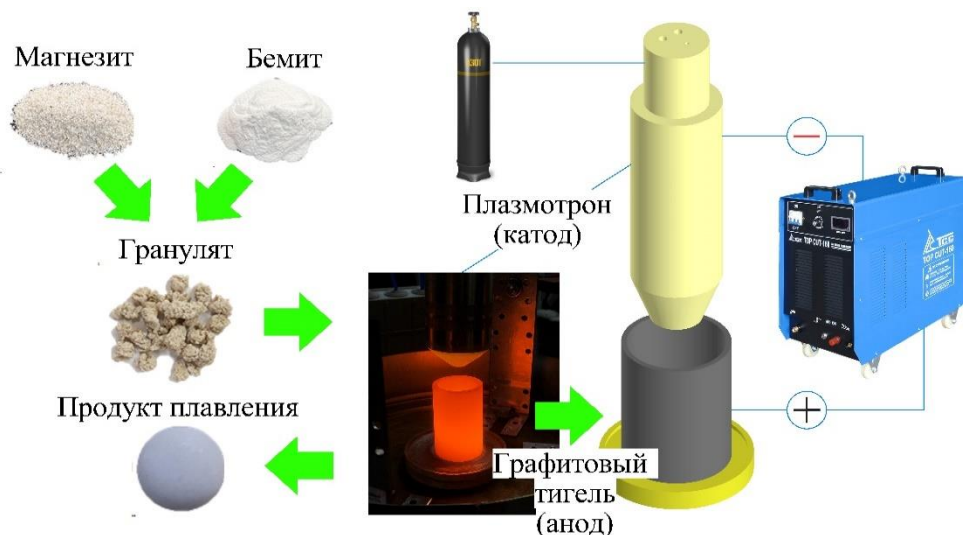
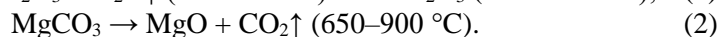


Рис. 2. Схема процесса получения керамических образцов на основе алюмомагнезиальной шпинели  $MgAl_2O_4$  методом плазменной плавки

Подготовленные сырьевые материалы тщательно перемешивали в сухом виде до однородного состояния, затем добавляли связующее вещество, которым служил раствор дистиллированной воды и жидкого стекла, полученное сырье формовали через сито размером 5 мм, далее проходила естественная сушка 24 ч. Затем образцы подвергались плавлению в течение 30 с по 7,5 г. В ходе проведения экспериментальной работы методом инфракрасной пирометрии (пирометр GM2200, Китай) установлено, что внешняя стенка графитового тигля в течение 30 с работы плазмотрона нагревается до температуры 2047 °С (скорость нагрева 68,2 °С/с). После отключения плазмотрона графитовый тигель остывает со скоростью 6,75 °С/с.

В результате эксперимента получается полусферическая капля расплава, что говорит о полном плавлении исходных компонентов. Плотность закристаллизованного образца соответствует 3,5 г/см<sup>3</sup>.

На рис. 3 представлены результаты рентгенофазового анализа полученных керамических образцов. Для верификации результатов проводились отдельно эксперименты по плавлению исходных материалов. Как и ожидалось, в процессе воздействия энергии термической плазмы протекают следующие основные реакции:



Таким образом, основной фазой продуктов плавления являются высокотемпературные модификации корунд  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  и периклаз  $\text{MgO}$ , других примесей в продуктах плавления не обнаружено.

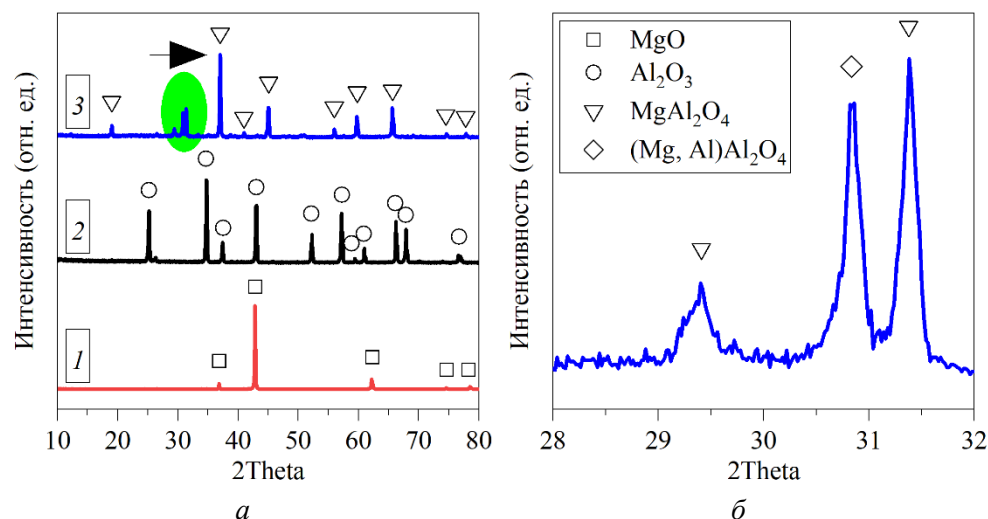


Рис. 3. Рентгенограммы продуктов плавления (а); участок с дифрактограммы № 3 для  $2\theta = 28\text{--}32^\circ$  (б):

1 – магнезит  $\text{MgCO}_3$ ; 2 – бемит  $\gamma\text{-AlO(OH)}$ ; 3 – шихта  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO} = 2,53$

Синтезированный продукт  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO} = 2,53$  характеризуется наличием стехиометрической фазы  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , что доказывается относительной интенсивностью дифракционных пиков основных кристаллических фаз в образце при  $2\theta = 19, 32, 37, 45, 60, 66^\circ$ . Это достигается за счет односторонней диффузии  $\text{Mg}^{2+}$  на границе раздела оксида алюминия. При этом для  $2\theta = 29,4$  и  $30,8^\circ$  присутствует расщепление рефлекса (рис. 3, б), которое относится к нестехиометрической шпинели  $(\text{Mg, Al})\text{Al}_2\text{O}_4$  переменного состава. Это значит, что часть принадлежащих ей атомов находится не только в узлах, но и междоузлиях кристаллической решетки. Способствует данному процессу замещение атомами  $\text{Mg}$  атомов  $\text{Al}$  в структурном каркасе шпинели на этапе кристаллизации продукта.

На рис. 4 представлены электронные снимки поверхности (а) и скола (б) синтезированного керамического образца. На рис. 4, в представлены результаты энергодисперсионного анализа. Морфология поверхности керамической матрицы представлена призматическими зернами 30–60 мкм, соединенными волокнами диаметром 1–3 мкм. Энергодисперсионный анализ показал, что призматические зерна (область № 1) соответствуют элементному составу:  $\text{C} \sim 16,83$ ,  $\text{O} \sim 38,27$ ,  $\text{Mg} \sim 13,2$ ,  $\text{Al} \sim 31,7$  масс. %, что в стехиометрическом соотношении составляет  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO} = 2,4$  и является классическим типом  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ . Также на поверхности обнаружены открытые поры, размер варьируется от 10 до 80 мкм, концентрация пор не превышает 3 %.

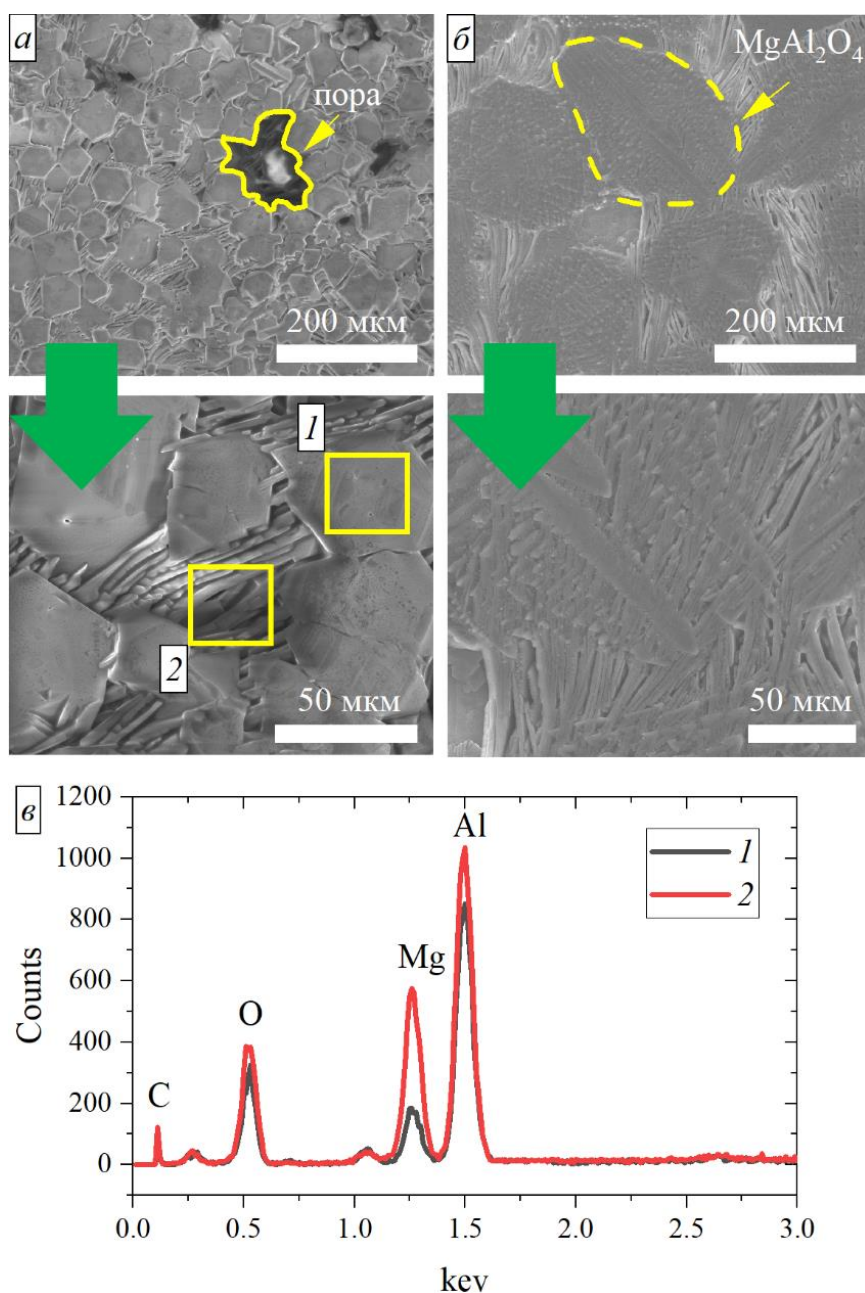


Рис. 4. Результаты сканирующей электронной микроскопии:

*a* – электронный снимок поверхности керамического образца; *б* – электронный снимок скола керамического образца; *в* – энергодисперсионные рентгеновские спектры

Энергодисперсионный анализ с области № 2 показал, что элементный состав волокон представлен: C ~ 9,03; O ~ 39,25; Mg ~ 21,17; Al ~ 30,55 масс. %, что в стехиометрическом соотношении составляет  $Al_2O_3/MgO = 1,44$ . Отметим,

что в системе  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$  шпинель  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  является одним бинарным соединением, это достигается за счет гомодесмической структуры матрицы, поскольку связи  $\text{Mg-O}$  и  $\text{Al-O}$  практически сопоставимы. Полученные электронные снимки поверхности скола керамического образца показывают наличие кооперации овальных областей, имеющих дендритную структуру, также присутствуют связи между этими областями.

Таким образом, можно сделать следующее предположение о механизме роста кристаллического каркаса алюмомагнезиальной шпинели из расплава, полученного в среде термической плазмы: ввиду того, что поверхность конденсированной капли подвергнута интенсивному охлаждению в процессе кристаллизации, формируются плотные шестигранные зерна шпинели с пронизывающими волокнами. Призматические зерна формируются в процессе строгой кристаллизации по классическому механизму. Образование волокон достигается за счет перемещения границ между зернами меньшего размера в процессе вторичной рекристаллизации от основных кристаллов (большого размера), растягиваемых силами межфазного поверхностного натяжения, к соседнему, сжимаемому этими же силами, что в конечном счете приводит к уменьшению внутренней поверхностной энергии системы и формированию волокнистой структуры, пронизывающей основные зерна шпинели.

Это подтверждается результатами электронной сканирующей микроскопии внутреннего каркаса матрицы керамических образцов, где морфология зерен представлена исключительно дендритным ростом с образованием ветвистых агрегатов, что характерно для механизма «затор в движении».

В результате проведенных исследований установлена возможность и определены экспериментальные параметрические характеристики процесса синтеза алюмомагнезиальной шпинели из расплава, полученного из распространенных природных материалов в среде термической плазмы. Установлены отличительные особенности при формировании фазовых переходов, протекающих при интенсивном процессе плавления и кристаллизации. Исследована морфология керамической матрицы, из которой предложен механизм роста кристаллов. Полученные результаты будут интересны для отрасли производства высокотемпературной керамики.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Алтыбаева Д.Т., Апышова А.Р., Шайимкулова М.А. Актуальные проблемы получения экологически чистых шпинелей // Вестник Омского государственного университета. 2019. № 1. С. 222–224.
2. Подболотов К.Б., Дятлова Е.М. Синтез керамических шпинельсодержащих композиционных материалов в режиме горения смесей магнезита и алюминия // Огнеупоры и техническая керамика. 2008. № 7. С. 16–21.
3. Ульянова А.В., Сенина М.О., Лемешев Д.О. Влияние способа введения добавки оксида галлия на получение плотной керамики на основе алюмомагнетитовой шпинели // Успехи в химии и химической технологии. 2020. № 5 (228). С. 94–96.
4. Hossain S.S., Roy P.K. Preparation of multi-layered (dense-porous) lightweight magnesium-aluminum spinel refractory // Ceram. Int. 2021. № 47 (9). P. 13216–13220. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.01.076>

5. Ko Y.-C. Influence of the characteristics of spinels on the slag resistance of  $Al_2O_3 \cdot MgO$  and  $Al_2O_3$ -Spinel castables // *Journal of the American Ceramic Society*. 2004. V. 83. № 9. P. 2333–2335.
6. Левицкий В.И., Петрова З.И. Некоторые закономерности формирования проявлений благородной шпинели в Прибайкалье // *Минералогия и генезис цветных камней Восточной Сибири*. Новосибирск : Наука, 1983. С. 5–13.
7. Морозова Л.В., Белоусова О.Л., Панова Т.И., Шорников Р.С., Шилова О.А. Золь-гель синтез нанокристаллической алюмомagneзиевой шпинели и получение на ее основе плотной, пористой и прозрачной керамики // *Физика и химия стекла*. 2012. № 6. С. 768–776.
8. 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. № 2. С. 151–159.
9. Vlasov V., Skripnikova N., Volokitin O., Shekhovtsov V., Volokitin G. Plasma technologies in construction industry // *Key Engineering Materials*. 2018. V. 781 KEM. P. 143–148.
10. Волокитин О.Г., Шеховцов В.В. Перспективы использования низкотемпературной плазмы в строительстве и архитектуре // *Физика и химия стекла*. 2018. Т. 44. № 3. С. 324–327.
11. Волокитин О.Г., Шеховцов В.В. Процессы получения силикатных расплавов и материалов на их основе в низкотемпературной плазме // *Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета*. 2017. Т. 60. № 1. С. 144–148.

## REFERENCES

1. Altybaeva D.T., Apyshova A.R., Shaimkulova M.A. Aktual'nye problemy polucheniya ekologicheskii chistykh shpinelei [Actual problems of obtaining environmentally friendly spinel]. *Vestnik Oshskogo gosudarstvennogo universiteta*. 2019. No. 1. Pp. 222–224. (rus)
2. Podbolotov K.B., Dyatlova E.M. Sintez keramicheskikh shpinel'soderzhashchikh kompozitsionnykh materialov v rezhime goreniya smesei magnezita i alyuminiya [Synthesis of ceramic spinel-containing composite materials in the combustion mode of magnesite and aluminum mixture]. *Ogneupory i tekhnicheskaya keramika*. 2008. No. 7. Pp. 16–21. (rus)
3. Ulyanova A.V., Senina M.O., Lemeshev D.O. Vliyanie sposoba vvedeniya dobavki oksida galliya na poluchenie plotnoi keramiki na osnove alyumomagnievoi shpineli [Influence of the method of introducing gallium oxide additives on the production of dense ceramics based on aluminum-magnesium spinel]. *Uspekhi v khimii i khimicheskoi tekhnologii*. 2020. No. 5 (228). Pp. 94–96. (rus)
4. Hossain S.S., Roy P.K. Preparation of multi-layered (dense-porous) lightweight magnesium-aluminum spinel refractory. *Ceramics International*. 2021. V. 47. No. 9. Pp. 13216–13220. DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.01.076
5. Ko Y.-C. Influence of the characteristics of spinels on the slag resistance of  $Al_2O_3 \cdot MgO$  and  $Al_2O_3$ -spinel castables. *Journal of the American Ceramic Society*. 2000. V. 83. No. 9.
6. Levitsky V.I., Petrova Z.I. Nekotorye zakonomernosti formirovaniya proyavlenii blagorodnoi shpineli v Pribaikal'e [Some regularities in the formation of manifestations of noble spinel in the Baikal region]. *Mineralogiya i genezis tsvetnykh kamnei Vostochnoi Sibiri*. Novosibirsk: Nauka, 1983. Pp. 5–13. (rus)
7. Morozova L.V., Belousova O.L., Panova T.I., Shornikov R.S., Shilova O.A. Zol'-gel' sintez nanokristallicheskoj alyumomagnievoi shpineli i poluchenie na ee osnove plotnoi, poristoi i prozrachnoi keramiki [Sol-gel synthesis of nanocrystalline aluminum-magnesium spinel and production of dense, porous and transparent ceramics]. *Fizika i khimiya stekla*. 2012. No. 6. Pp. 768–776. (rus)
8. Radishevskaya N.I., Nazarova A.Yu., Lvov O.V., Kasatsky N.G., Salamatov V.G., Saikov I.V., Kovaliev D.Yu. Sintez shpineli  $MgAl_2O_4$  metodom samorasprostranyayushchegosya vysokotemperaturnogo sinteza [Synthesis of spinel  $MgAl_2O_4$  using self-propagating high-temperature synthesis]. *Neorganicheskie materialy*. 2020. No. 2. Pp. 151–159. (rus)
9. Vlasov V., Skripnikova N., Volokitin O., Shekhovtsov V., Volokitin G. Plasma technologies in construction industry. *Key Engineering Materials*. 2018. V. 781. Pp. 143–148.



10. Volokitin O.G., Shekhovtsov V.V. Perspektivy ispol'zovaniya nizkotemperaturnoy plazmy v stroitel'stve i arkhitekture [Prospects of low-temperature plasma in construction and architecture]. *Fizika i khimiya stekla*. 2018. V. 44. No. 3. Pp. 324–327. (rus)
11. Volokitin O. G., Shekhovtsov V. V. Protsessy polucheniya silikatnykh rasplavov i materialov na ikh osnove v nizkotemperaturnoi plazme [Silicate melt and material production in low-temperature plasma]. *Vestnik of Tomsk State University of Architecture and Building*. 2017. V. 60. No. 1. Pp. 144–148. (rus)

#### Сведения об авторах

*Шеховцов Валентин Валерьевич*, канд. техн. наук, Томский государственный архитектурно-строительный университет, 634003, г. Томск, пл. Соляная, 2, shehovcov2010@yandex.ru

*Скрипникова Нелли Карповна*, докт. техн. наук, профессор, Томский государственный архитектурно-строительный университет, 634003, г. Томск, пл. Соляная, 2, nks2003@mail.ru

*Улмасов Ахрорбек Боходиржон*, магистрант, Томский государственный архитектурно-строительный университет, 634003, г. Томск, пл. Соляная, 2, akhrorbek001@mail.ru

#### Authors Details

*Valentin V. Shekhovtsov*, PhD, Assistant Lecturer, Tomsk State University of Architecture and Building, 2, Solyanaya Sq., 634003, Tomsk, Russia, shehovcov2010@yandex.ru

*Nelli K. Skripnikova*, DSc, Professor, Tomsk State University of Architecture and Building, 2, Solyanaya Sq., 634003, Tomsk, Russia, nks2003@mail.ru

*Akhrorbek B. Ulmasov*, Graduate Student, Tomsk State University of Architecture and Building, 2, Solyanaya Sq., 634003, Tomsk, Russia, akhrorbek001@mail.ru