

ФЕРОШПИНЕЛНА КЕРАМИКА ОТ ОТПАДЪК

Михаил Дойнов, Цветан Димитров, Драгостин Маринов
Русенски Университет "Ангел Кънчев" - Филиал Разград,
7200, България, гр. Разград, бул. "Априлско въстание" № 47 п.к. 110

FERRO SPINEL TECHNICAL CERAMICS FROM WASTE

Mihail Doynov, Tsvetan Dimitrov, Dragostin Marinov
University of Ruse "Angel Kanchev", Branch Razgrad,
7200 Bulgaria, Razgrad, Bul. "Aprilsko Vastanie" 47, p.b. 110

ABSTRACT

Synthesized was ferro spinel ceramics such $MgFe_2O_4$ through mechanical mixing and grinding of the starting ingredients in a planetary mill with zircon grit fixtures during 10 h and subsequent annealing at temperatures from 973 K to 1373 K in an air environment. At the high temperatures to form larger crystals such $MgFe_2O_4$ and at lower temperatures - nano- and microparticles. Samples have good electromagnetic properties.

Key words: ferrous spinel, technical ceramics, magnetic properties

ВЪВЕДЕНИЕ

Синтезирана е ферошпинелна керамика от типа $MgFe_2O_4$ чрез механично смесване и смилане на изходните съставки в топкова мелница с цирконови мливни тела за време 120 h и последващо изпичане при температури от 873 K до 1273 K във въздушна среда [1-6]. При високите температури се образуват по-големи кристали от типа $MgFe_2O_4$ а при по-ниските температури - нано- и микрочастици. Образците имат добри електромагнитни свойства.

Получен е композиционен шпинелен прах по метода на пламъчната пиролиза, като воден разтвор на $Mg(NO_3)_2$ и $Al(NO_3)_3$ се запалва в горната зона на електропещ при температура 1173 K [3-5]. Съставът на получения прах е 93,36 mol % - $MgAl_2O_4$ и 6,64 mol % Y_2O_3 . По същия метод, но от воден разтвор на YCl_3 и при същите условия на синтез е получен композиционен шпинелен прах, съдържащ 75,75 mol% $MgAl_2O_4$. Тези композиционни материали съдържат частици с диаметър 2 μm и иглообразни кристали. След мокро смилане и последващо изпичане при 2073 K за време 10 часа, от композиционния прах е получена керамика с относителна плътност 97,6 % от теоретичната.

При термичното разлагане на никелов и железен ацетат е получен треворит $NiFe_2O_4$, кристализиращ между 573 и 773 K [3,7-12]. Специфичната му повърхност е до 500 m^2/g . Дългото време на престой намалява специфичната повърхност. Полученият кристален шпинелен прах е силно агрегирал и размерът на частиците достига до 15 μm . След допълнителна обработка с ултразвук са получени частици с размери по-малки от 1 μm .

ЕКСПЕРИМЕНТ

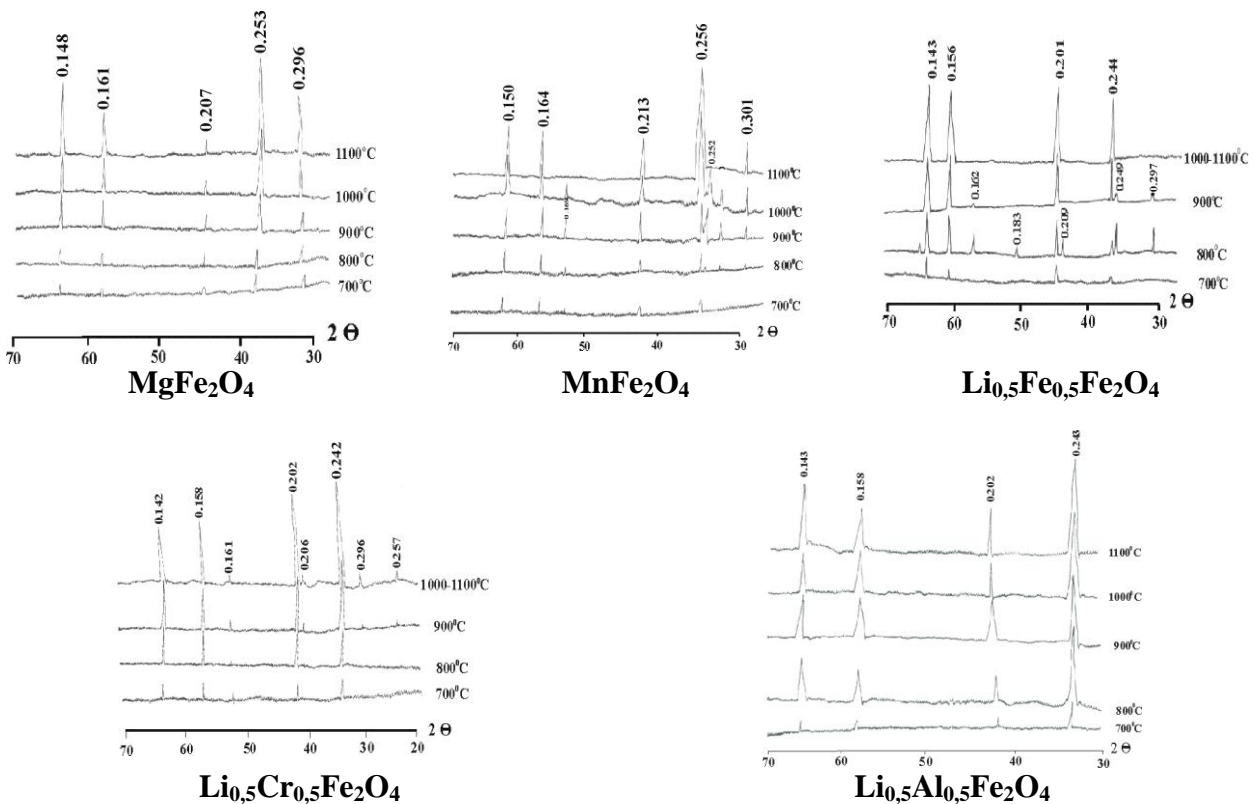
По метода на термичното разлагане на соли от нитратите на магнезия - $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, цинка - $Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, кобалта - $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, никела - $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, мангана - $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, медта - $Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, лития - $LiNO_3$, алуминия - $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, хрома - $Cr(NO_3)_2 \cdot 9H_2O$ и желязото - $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, взети в стехиометрични количества за съответния шпинел и добавени към отпадък – фино смлян отпадъчен катализатор, чрез изотермична кристализация в интервала от 973 до 1373 K през всеки 53 (123) K в продължение на един час са получени следните ферошпинели: $MgFe_2O_4$, $ZnFe_2O_4$; $CoFe_2O_4$; $NiFe_2O_4$; $MnFe_2O_4$; $CuFe_2O_4$; $Li_{0,5}Fe_{0,5}Fe_2O_4$; $Li_{0,5}Cr_{0,5}Fe_2O_4$; $Li_{0,5}Al_{0,5}Fe_2O_4$.

РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

Получените ферошпинели са характеризирани с помощта на рентгеноструктурния анализ и с електронно-микроскопски метод. Химичният състав на синтезираните ферошпинели е представен в табл. 1, дифрактограмите им на фиг. 1, електронно – микроскопските им микрофотографии – на фиг. 2. В табл. 2 са дадени температурите на шпинелообразуване и средния размер на кристалите. Параметрите на елементарната клетка (a_0), характерните междуплоскостни разстояния и ивиците на поглъщане в инфрачервената област са посочени в табл. 3.

Таблица 1
Химичен състав на ферошпинелите

№	Ферошпинели	Оксиди, мас. %										Сума
		MgO	ZnO	CoO	NiO	MnO	CuO	Li ₂ O	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	
1	MgFe ₂ O ₄	20,2								79,85		100
2	ZnFe ₂ O ₄		33,7							66,24		100
3	CoFe ₂ O ₄			31,94						68,06		100
4	NiFe ₂ O ₄				31,87					68,13		100
5	MnFe ₂ O ₄					30,75				69,25		100
6	CuFe ₂ O ₄						33,25			66,75		100
7	Li _{0,5} Fe _{0,5} Fe ₂ O ₄							3,61		96,39		100
8	Li _{0,5} Cr _{0,5} Fe ₂ O ₄							3,64		77,84	18,52	100
9	Li _{0,5} Al _{0,5} Fe ₂ O ₄							3,88	13,23	82,89		100

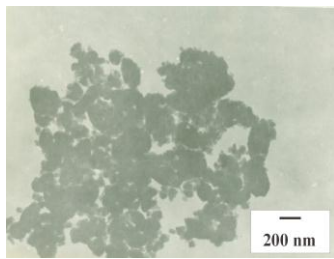


Фиг. 1. Дифрактограми на синтезираните ферошпинели след изотермична обработка в интервала от 973 до 1373 К

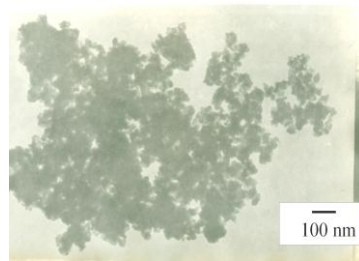
Таблица 2

Температури на шпинелообразуване (T_{sp}) и среден размер на кристалите (I_m) при 973 и 1273K

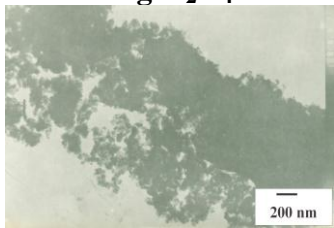
№	Ферошпинели	T_{sp} , К	I_m , μm	
			973 К	1073 К
1	MgFe_2O_4	973	0,10	0,5
2	ZnFe_2O_4	973	0,10	0,8
3	CoFe_2O_4	973	0,10	0,8
4	NiFe_2O_4	973	0,15	0,5
5	MnFe_2O_4	973	0,05	0,7
6	CuFe_2O_4	973	0,20	1,0
7	$\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	1073	0,05	0,6
8	$\text{Li}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	1073	0,15	0,9
9	$\text{Li}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	1073	0,10	0,6



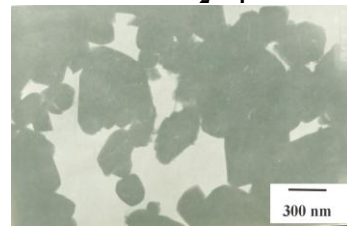
MgFe_2O_4



MnFe_2O_4



$\text{Li}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$



$\text{Li}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$

Фиг. 2. Електронно-микроскопски снимки на някои от синтезираните при 973 К ферошпинели

Таблица 3

Параметри на елементарната клетка (a_0), характерни междуплоскостни разстояния (d), интензивни ивици на поглъщане (ν) и абсорбция (A) на ферошпинелите

Ферошпинели	a_0 , nm	d , nm	ν , cm^{-1} (A , %)
MgFe_2O_4 - магнезиоферит	0,837	0,253 – 0,161 – 0,148	575(100)-470(80)
ZnFe_2O_4 - франклинит	0,844	0,254 – 0,298 – 0,149	576(100)-440(90)
CoFe_2O_4	0,837	0,253 – 0,148 – 0,297	534(100)
NiFe_2O_4 - треворит	0,834	0,251 – 0,295 – 0,147	596(100)-405(70)
MnFe_2O_4 - яacobсит	0,850	0,256 – 0,150 – 0,301	532(65) - 405(100)
CuFe_2O_4 - купрошпинел	0,835	0,252 – 0,148 – 0,296	546(80) - 445(100)
$\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	0,809	0,244 – 0,201 – 0,143	521(80) - 451(100)
$\text{Li}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	0,803	0,242 – 0,202 – 0,142	580(95)-521(100)-446(100)
$\text{Li}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	0,809	0,243 – 0,202 – 0,143	526(65) - 415(100)

По керамична технология от прахообразни оксиди с чистота ч и чза и технологичен отпадък – катализатор, са синтезирани железни шпинели в системата треворит – франклинит.

Дифрактометричните изследвания показват, че при 973 К и задръжка 1 h протича процес на интензивно образуване на никел – цинкови шпинели. Част от Fe_2O_3 обаче остава несвързан, идентифициран на дифрактограмите като хематит α - Fe_2O_3 (0,269 – 0,251 – 0,161 nm). С увеличаване на температурата и задръжката при тях количеството на хематита намалява. При температура 1223 К – 1 h, както и при температура 1273 К – 4 h хематит не се открива. Това дава основание да се смята, че при температури, по-високи от 1273 К при задръжка 2 h (или по-високи от 1123 К при задръжка 4 h) се постига пълно превръщане на шихтите съответно в треворит NiFe_2O_4 (0,251 – 0,147 – 0,295 nm), франклинит ZnFe_2O_4 (0,254 – 0,298 – 0,149 nm) и ферошпинели.

ИЗВОДИ

Железни шпинели (ферошпинели) са получени чрез пиролиза на смеси от нитрати – кристалохидрати и по класическа керамична технология от прахообразни оксиди. Сравнявайки двата метода се вижда, че температурата на синтез (феритизация) е с 273 К по-ниска от температурата на синтез на същите шпинели от оксидни смеси.

Благодарност: Настоящото изследване е проведено с финансовата помощ на дог. ДДВУ02/32 -2010 към НФНИ, за което авторите изказват благодарност.

ЛИТЕРАТУРА

1. Huerta A., Ordonez R., Calderan H.A., Tsuchiya K., Umemoto M., 2000, Production and sintering of $\text{MgO-MgFe}_2\text{O}_4$ powder ceramics by mechanical alloying, *Depot de Ciencia de Materiales. Apdo, Postal 705-707*
2. Suzuki T.V., Itatani K.A., Aizawa M., Howell F.S., Kishioka A., 1996, Sinterability of spinel (MgAl_2O_4)- zirconia composite powder prepared by double nozzle ultrasonic spray pyrolysis, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1171-1178
3. Heegn H., Trinkler H., Langbein H., 2000, Phase Formation and Solid State Structure on Calcination of nickel Ferrite Acetate Precursor, *Cryst. Res. Technol.*, 35, 1125-1132
4. Белоусова О.Л., Рахманкулов Р.М., 1997, Микроструктура и свойства шпинельно-циркониевого композита, *Физ. Хим. Пробл. Создания керамики спец. и общ. назначения на основе синтез. и природ. матер.*, 4-7
5. Белоусова В.Ю., Пингвинский Ю.Е., Галенко И.В., 1997, О пресовании керамобетонного шпинельного состава, *Международ. Конф. пром-сть стройматер. и стройиндустрия*, 3, 13-15
6. Uzunova E.L., Mitov I.G., Klissurski D.G., 1997, Synthesis of nano-dimensional iron-cobalt spinel mixed oxides from layered-type carbonate hydroxide precursors, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 1985-1993
7. Meng, Ming, Lin, Peyan, Fu, Yilu, 2001, XAFS characterization on the active sites of Ni/ γ - Al_2O_3 catalysts for on-SCR by propene, *Spectroscopy Lett.*, 34, 1, 10-83
8. Данчевская М.Н., Муравьева Г.П., 1998, Механизм синтеза магнезиальной шпинели в атмосфере паров воды в до- и надкритических областях, *Материаловедение*, 2, 10-22,
9. Miura S., Yoshitake T., Matsubara S., Miyasaka Y., Shohata N., 1998, Epitaxial Y – Ba-Cu-O films on si with intermediate layer by rf magnetron sputtering, *Appl. Phys. Lett.*, 53 (20)
10. Yasuda B.K., Kinoshita C., Morisaki R., 1998, Role of irradiation spectrum in the micro structural evolution of magnesium aluminate spinel, *Philosophical Magazine A.*, 78 (3), 583-598
11. Харашвили, Тенденция развития керамических пигментов (обзор), 1985, *Стекло и керамика*, 10, 20-22
12. Кукушкина Г. Н., Демидовская А. Н., Крупа А. А., Машинская В. Ф., 1990, Охристый керамический пигмент, *Стекло и керамика*, 10, 10-11