

VPLYV PLYNNÉHO PROSTREDIA NA SPEKANIE MgO

VILIAM FIGÜSCH, MIROSLAV HAVIAR, ZDENĚK PÁNEK

Ústav anorganickej chémie SAV, 809 34 Bratislava, Dúbravská cesta 5

Došlo 9. 6. 1978

Spekanie MgO, pripraveného rozkladom $\text{Mg}(\text{OH})_2$, sa sledovalo v prostredí dusíka, vodnej pary a vo vzdušnej atmosfére. Meralo sa zmrštenie vzoriek pri postupných záhrevoch v oblasti 1100—1500 °C pomocou vysokoteplotného mikroskopu. V celom teplotnom rozsahu sa rýchlosť zmršťovania MgO v prostredí vodnej pary v porovnaní so vzduchom a dusíkom zvyšuje. Najväčšie rozdiely v rýchlosti zmršťovania sa zaznamenali v prvých minútach izotermických záhrevov. Zo získaných výsledkov a z teórie spekania vyplýva, že vodná para urýchljuje transport materiálu difúziou po rozhraniach zŕn a vo vnútri zŕn MgO alebo aspoň jeden z týchto procesov a to v počiatočnom a v strednom štádiu spekania.

ÚVOD

Svetová produkcia syntetického hydroxidu horečnatého má stúpajúcu tendenciu, pretože sa zvyšuje použitie stavív na báze MgO pri výrobe ocele. S náročnosťou podmienok, ktorým sú tieto materiály pri technologickom procese vystavené, rastú aj požiadavky na ich čistotu, pričom sa súčasne vyžaduje nízka pórovitosť polykrystalického kysličníka horečnatého.

Ak má výsledný produkt nadobudnúť želateľné vlastnosti, je nutná dokonalá kontrola podmienok prípravy $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (zrážanie, filtrácia) a jeho teplotného rozkladu, peletizácie a spekania.

Problematickou podmienok zrážania a ich vplyvu na vlastnosti $\text{Mg}(\text{OH})_2$ sa zaoberajú práce Halla a Spencera [1], Guiliatta a Bretta [2], [3], [4], De Vleesschauwera [5], Sturma a spol. [6] a Rhodesa a Wuenscha [7]. O mechanizme rozkladu hydroxidu horečnatého pojednávajú práce Freunda [8], Svejdu a spol. [9] a Glassera [10].

Spomedzi prác, zaoberajúcich sa spekaním MgO v prostredí rôznych plynov, možno upozorniť na tieto: Wermuch a Knapp [11] sledovali zmršťovanie pri izotermickom zehreve MgO v suchom dusíku a zistili, že zmrštenie je úmerné $t^{0,34}$, čo súhlasí s modelom uvažujúcim difúziu po rozhraniach zŕn. Anderson a Morgan [12] pozorovali výrazné zrýchlenie spekania v prítomnosti vodnej pary pri teplotách nad rozkladnou teplotou $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Rýchlosť spekania, za ktorú títo autori považovali rýchlosť poklesu merného povrchu, sa pri ich pokusoch zvýšila až o tri poriadky oproti vákuu. Zvýšenie rýchlosti vysvetlili intenzívnou povrchovou difúziou, ktorú zapríčiňuje H_2O adsorbovaná na povrchoch. Eastman a Cutler [13] zistili meraním zmršťovania pri izotermickom zehreve vzoriek, že vo vodnej pare sa zvyšuje rýchlosť počiatočného štádia spekania MgO. Podľa uvedených autorov je v prítomnosti vodnej pary riadiacim mechanizmom transportu hmoty difúzia po rozhraniach zŕn. Zvýšením tlaku vodnej pary na 0,1 MPa sa difúzny koeficient zvyšuje tisícnásobne. White [14] sledoval spekanie MgO v statickom vzduchu pri prietoku vzduchu

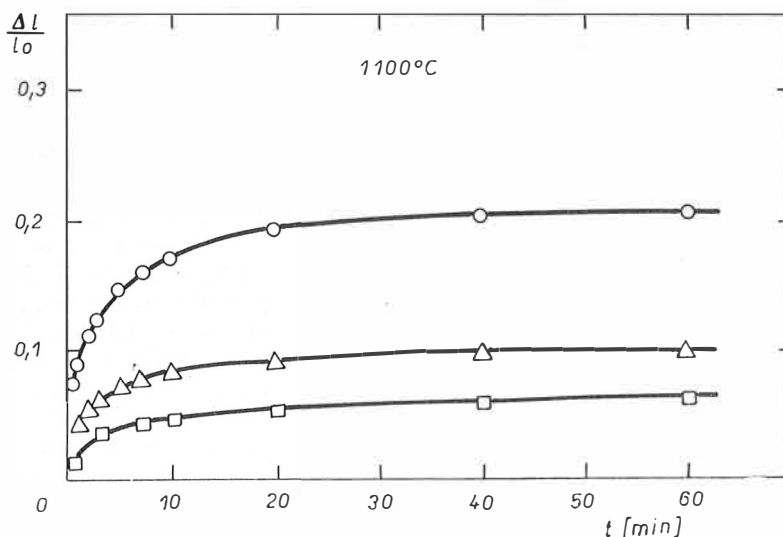
a prietoku vodnej pary a zistil najrýchlejší priebeh procesu v prostredí vodnej pary.

Viacerí autori pozorovali tiež zvýšenú schopnosť spekania práškov MgO, pripravených kalcináciou $\text{Mg}(\text{OH})_2$ v porovnaní s kyslíčnikom horečnatým, pripraveným iným spôsobom. Yamaguchi a spol. [15] spekali MgO, pripravený hydrolýzou alkoholátov, kde je medziproduktom $\text{Mg}(\text{OH})_2$, a získali po 3-hodinovom zžehre pri 1200°C vzorky s pórovitosťou nižšou ako 4 %. Dequenue a Duvigneaud [16] dosiahli najpriaznivejšie výsledky pri spekaní MgO, pripraveného rozkladom $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Freund [8] na základe meraní zmien mriežkových parametrov $\text{Mg}(\text{OH})_2$ pri jeho rozklade na MgO postuloval existenciu aniónovej defektnej fázy $\text{Mg}(\text{OH})_{2-x}\text{O}_{x/2}\square_{x/2}$, kde $x = 1,8-2$. Balkovic [19] z pozorovania zmien v práškovom difrakčnom zázname počas rozkladu $\text{Mg}(\text{OH})_2$ pri definovanom parciálnom tlaku H_2O usúdil, že štruktúra vyššie uvedenej defektnej fázy vzniká poruchou roviny (0001) brucitu pri jej topochemickom prechode na rovinu (111) MgO.

Cieľom nášho príspevku bolo posúdiť vplyv rôzneho plynného prostredia na rýchlosť spekania MgO, pripraveného rozkladom $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ A VÝSLEDKY

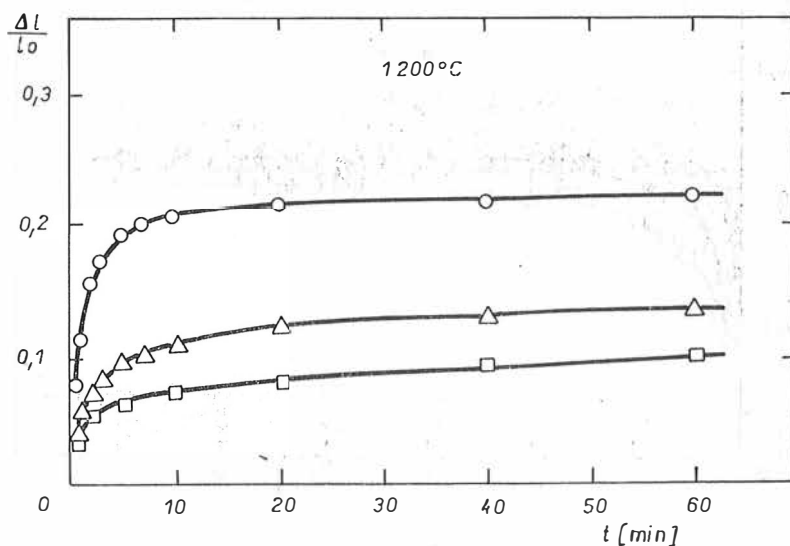
Hydratáciou kyslíčnika horečnatého (zur Analyse, Merck, Darmstadt) vo vriacej vode sa pripravil hydroxid horečnatý, ktorý sa rozložil zžehvom rýchlosťou $200^\circ\text{C}/\text{h}$ na 800°C s 1-hodinovou výdržou pri tejto teplote. Zo získaného prášku sa v dvojčinnnej lisovacej forme tlakom 100 MPa vylisovali tablety $\varnothing 12,2$ mm, výšky cca 2,2 mm. Objemová hmotnosť tabliet sa pohybovala v rozmedzí $1,43-1,47\text{ g cm}^{-3}$. Po vylisovaní sa tablety zahriali vo



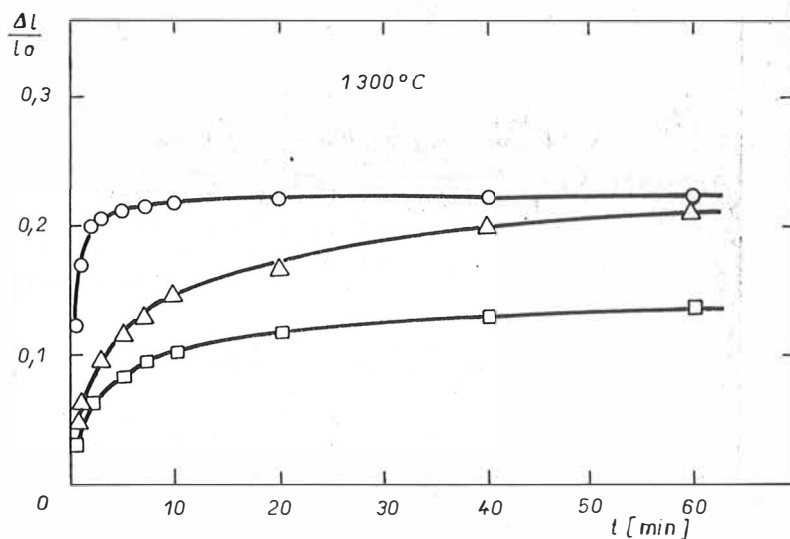
Obr. 1—5. Vplyv plynného prostredia na kinetiku zmrštenia MgO
1 — 1100°C , 2 — 1200°C , 3 — 1300°C , 4 — 1400°C , 5 — 1500°C .
○ — H_2O , △ — statický vzduch, □ — N_2 .

vzdušnej atmosfére rýchlosťou 200 °C/h na 800 °C a po ochladení sa chránili pred prístupom vzdušnej vlhkosti.

Spekanie sa sledovalo pri záhreve so vzostupom teploty 10 °C/min do 1500 °C a izotermicky pri 1100, 1200, 1300, 1400 a 1500 °C po dobu 60 min. Zmrštenie



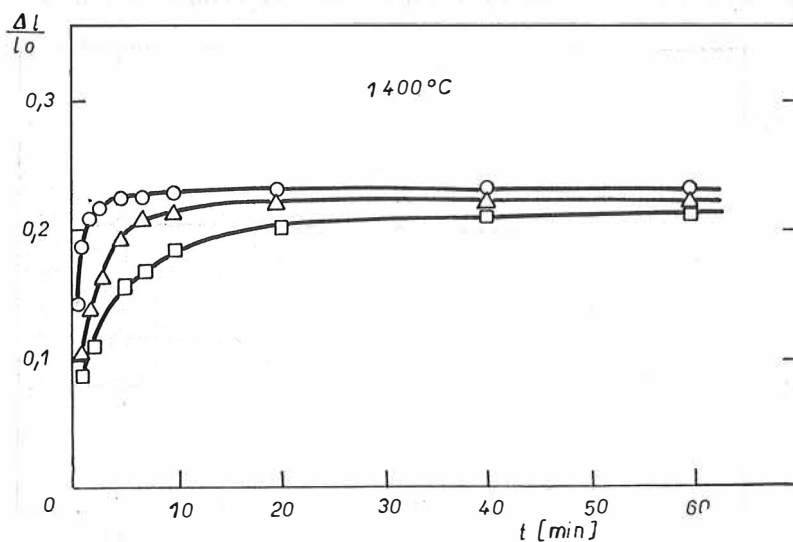
Obr. 2



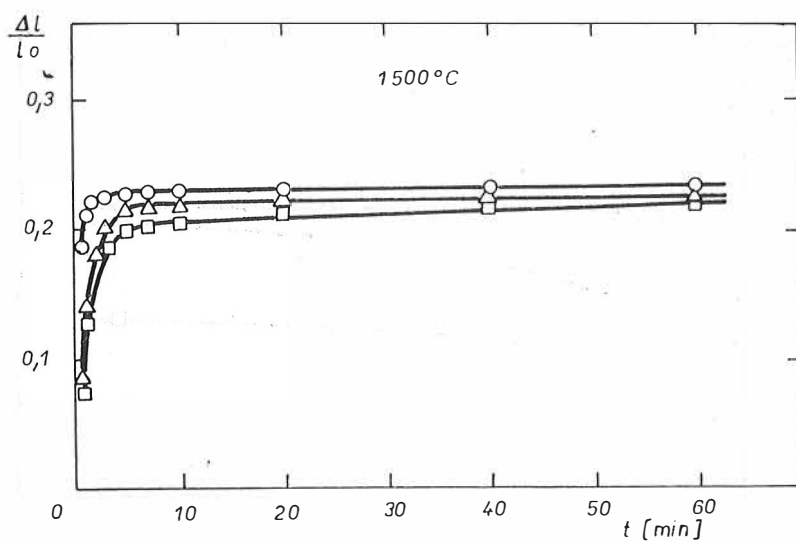
Obr. 3

vzorky počas záhrevu sa meralo pomocou zahrievacieho mikroskopu Leitz v statickom vzdušnom prostredí a pri prietoku dusíka a vodnej pary. Použitý dusík bol kvality pre žiarovky.

Pri izotermických záhrevoch sa postupovalo tak, že nosič so vzorkou sa postupne zasúval dovnútra pece (vzostup teploty približne 100 °C/min) a po-
nechal sa 5 minút v zóne pece s teplotou 800 °C. Zmrštenie sa začalo merať



Obr. 4

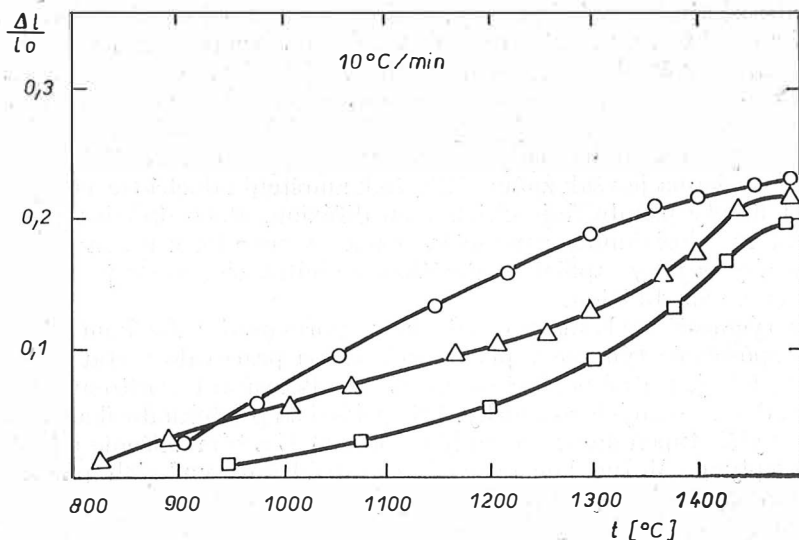


Obr. 5

hneď po zasunutí vzorky do izotermnej zóny pece. Priebežne sa registrovala zmena dĺžky vzorky.

Priebeh zmršťovania vzoriek pri izotermických záhrevoch v rôznych pro-

strediac znázorňujú obrázky 1—5. Rýchlosť spekania v celom skúmanom rozmedzí teplôt výrazne zvyšuje prítomnosť vodnej pary. Najväčšie rozdiely v rýchlosti zmršťovania sa zaznamenali v prvých minútach zohrevu, v ďalšom



Obr. 6. Priebek zmršťovania MgO pri postupnom zohreve 10 °C/min
○ — H₂O, △ — statický vzduch, □ — N₂.

priebehu sa rýchlosti procesu v rôznych prostrediach vyrovnávali. Pri zohreve vzoriek rýchlosťou 10 °C/min zodpovedal priebeh spekania (obr. 6) v rôznych prostrediach tomu, čo sa pozorovalo pri izotermických zohrevoch.

Porovnaním objemových hmotností, zistených meraním vztlačkovej sily, ktorá pôsobí na vzorku pri jej ponorení do ortuti, s hustotou MgO (3,581 g cm⁻³), sa vyčíslili pórovitosti vzoriek. Konečné pórovitosti všetkých skúmaných vzoriek sú v tab. I. Niektoré z hodnôt sú ovplyvnené tvorbou jemných trhlín vo vzorkách. Tento jav sa nepodarilo odstrániť úplne ani vyššie spomínaným predzohrevom tabliet.

Tabuľka I
Pórovitosť vzoriek MgO po výpale

Podmienky výpalu	Pórovitosť [% obj.]		
	N ₂	vzduch	H ₂ O
1100 °C 1 h	49,4	42,6	24,5
1200 °C 1 h	44,0	36,0	16,1
1300 °C 1 h	30,5	14,5	9,4
1400 °C 1 h	12,3	10,2	9,1
1500 °C 1 h	9,9	9,2	7,1
vzostup 10 °C/min do 1500 °C	12,3	8,6	8,5

DISKUSIA

Anderson a spol. [17] študovali povrchovú hydratáciu MgO, pripraveného rozkladom hydroxidu horčecnatého sorpčnou metódou a infračervenou absorpčnou spektroskopiou. Zistili, že chemisorbované OH⁻ skupiny sa pri 1000 °C desorbujú len veľmi pomaly. Možno tiež predpokladať, že časť aniónových vakancií, ktoré obsahuje prechodná defektná fáza popísaná Freundom [8], sa zachováva i v štruktúre kubického MgO. Aj keď sa chemisorbovaná voda nad 1000 °C desorbuje, vzorka udržiavaná pred pokusom pri 800 °C mala na povrchu v prostredí vodnej pary určité množstvo chemisorbovaných OH⁻ skupín, čo vytvára predpoklady pre intenzívnu povrchovú difúziu.

Z teórie spekania je však známe [18], že k zmršteniu dochádza vtedy, keď sa transport hmoty uskutočňuje objemovou difúziou, alebo difúziou po rozhraniach zŕn. Pre dosiahnutie zmenšenia rozmerov telieska z lisovaného prášku je nutné, aby sa póry zaplňali materiálom z vnútra zŕn, čo nie je možné realizovať povrchovou difúziou.

Vyššie rýchlosti spekania vo vzduchu v porovnaní s dusíkom sú pravdepodobne spôsobené tým, že v prvom prípade sa pracovalo v statických podmienkach, kde je nutné počítať so vzdušnou vlhkosťou i s prítomnosťou vodných pár, desorbovaných zo vzorky. Pri spekaní za prietoku dusíka sa dá predpokladať vyšší stupeň desorpcie vody už od 800 °C a tým zníženie jej intenzifikačného vplyvu. Možno konštatovať, že odvádzanie vodných pár z okolia vzorky má záporný vplyv na rýchlosť jej zmršťovania.

Aj keď je spekanie kysličníka horečnatého, pripraveného z Mg(OH)₂ urýchlené prítomnosťou vodnej pary, nevieme dosiaľ určiť, čo hrá rozhodujúcu úlohu v tomto procese. Koncentrácia zvyškových OH⁻ iónov v objeme i koncentrácia molekúl H₂O a iónov OH⁻ na povrchu a rozhraniach zŕn MgO je závislá od parciálneho tlaku vodných pár v okolí vzorky a to isté sa dá predpokladať o kinetike ich zmien. Otázky o pôvode aktivačného činiteľa a o prevládajúcom mechanizme vplyvu vodnej pary sa pokúsime v ďalšej práci zistiť pokusmi so spekaním MgO rôzneho pôvodu v prostredí pár D₂O a analýzou pomocou IČ spektroskopie.

Literatúra

- [1] Hall R. J., Spencer D. R. F.: *Interceram.* [3], 212 (1973).
- [2] Guiliat I. F., Brett N. H.: *Trans. Brit. Cer. Soc.* 69, 1 (1970).
- [3] Guiliat I. F., Brett N. H.: *Phil. Mag.* 23, 647 (1971).
- [4] Copperthwaite M., Brett N. H.: *Sci. Ceram.* 8, 85 (1976).
- [5] De Vleeschauwer W. F. N. M.: *Active Magnesia*, Doktorská práca, Delft 1967.
- [6] Sturm B. J., Quincy R. B., Butler Ch. T.: *Am. Ceram. Soc. Bull.* 51, 529 (1972).
- [7] Rhodes W. H., Wuensch B. J.: *Amer. Ceram. Soc.* 56, 495 (1973).
- [8] Freund F.: *Ber. Dtsch. Ker. Ges.* 52, 53 (1975).
- [9] Svejda P., Haul R., Mikelcic D., Schnidler R. N.: *Ber. Bunsenges. Physik. Chemie.* 79, 71 (1975).
- [10] Glasser L. S. D., Glasser F. P., Taylor H. F. W.: *Quarterly Rev.*, 16, 343 (1962).
- [11] Wermuch F. R., Knapp W. I.: *J. Amer. Ceram. Soc.* 56, 401 (1973).
- [12] Anderson P. I., Morgan P. L.: *Trans. Faraday Soc.* 60, 930 (1964).
- [13] Eastman P. T., Cutler I. B.: *J. Amer. Ceram. Soc.* 49, 526 (1966).
- [14] White I.: *J. Australian Cer. Soc.* 9, 60 (1973).
- [15] Yamaguchi O., Tonami H., Shimizu K.: *Chemistry Letters* 799 (1976).
- [16] Dequenne I., Duvinéaud P. H.: *Bul. Soc. Fr. Cer.* No. 100, 77 (1973).
- [17] Anderson P. I., Horlock R. F., Oliver I. F.: *Trans. Soc.* 61, 2754 (1965).
- [18] Kuczynski G. C.: *Sci. of Sint.* 9, 3, 243 (1977).
- [19] Balkovic S.: Kandidátska dizertačná práca, Ústav anorganickej chémie SAV, Bratislava 1977.

ВЛИЯНИЕ ГАЗОВОЙ СРЕДЫ НА СПЕКАНИЕ MgO

Вилиам Фигуш, Мирослав Гавиар, Зденек Панек

Институт неорганической химии САН, Братислава

Исследовали спекание окиси магния, полученной разложением гидрата окиси магния. Измеряли линейную усадку образцов при постепенных нагревах до температуры 1500 °C и при изотермических нагревах в пределах температуры 1100—1500 °C с помощью нагревательного микроскопа Leitz в статическом воздухе, с подводом азота и водяного пара. Было установлено (см. рис. 1—6), что скорость спекания во всем исследуемом диапазоне температур резко повышается водяным паром. Наибольшие разности в скорости усадки установили в первых минутах нагрева, во время дальнейшего спекания скорости рассматриваемого процесса в разной среде выравниваются.

Из полученных результатов и теории спекания следует, что водяной пар ускоряет перенос материала диффузией вдоль границ и внутри зерен MgO, или в крайнем случае один из этих процессов в начальном и среднем этапах спекания.

Рис. 1—5. Влияние газовой среды на кинетику усадки MgO; 1 — 1100 °C, 2 — 1200 °C, 3 — 1300 °C, 4 — 1400 °C, 5 — 1500 °C: ○ — H₂O, △ — статический воздух, □ — N₂.

Рис. 6. Ход усадки MgO при постепенном нагреве 10 °C/мин.; ○ — H₂O, △ — статический воздух, □ — N₂.

THE EFFECT OF GASEOUS MEDIUM
ON THE SINTERING OF MgO

Viliam Figusch, Miroslav Haviar, Zdeněk Pánek

*Institute of Inorganic Chemistry, Slovak Academy of Sciences
Bratislava*

The sintering of magnesium oxide prepared by decomposition of magnesium hydroxide was studied. Linear shrinkage of the samples was measured during gradual heating up to 1500 °C and during isothermic heatings at various temperatures in the interval of 1100 to 1500 °C using the Leitz heating microscope in static air, in the stream of nitrogen and in that of water vapour respectively. The rate of sintering within the whole temperature range studied was found to be increased substantially by the effect of water vapour. The largest differences in the rate of shrinking were recorded within the first minutes of heating; during the course of further heating the rates of sintering in the individual media became equalized.

The results obtained and the theory of sintering indicate that water vapour accelerates the material transport by diffusion along the grain boundaries and inside the MgO grains, or at least speeds up one of these processes in the initial and intermediate stages of sintering.

Figs. 1—5. The effect of gaseous medium on the MgO shrinkage kinetics; 1 — 1100 °C, 2 — 1200 °C, 3 — 1300 °C, 4 — 1400 °C, 5 — 1500 °C. ○ — H₂O, △ — static air, □ — N₂.

Fig. 6. The course of MgO shrinkage in the course of gradual heating at a rate of 10 °C/min. ○ — H₂O, △ — static air, □ — N₂.