

I. В. Луцюк, I. О. Ілючок

Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра хімічної технології силікатів,  
Iryna.V.Lutsiuk@lpnu.ua

## СПОСОБИ ОТРИМАННЯ ПОРОШКІВ АЛЮМОМАГНЕЗІАЛЬНОЇ ШПІНЕЛІ. ОГЛЯД

<https://doi.org/>

Проаналізовано основні методи синтезу порошків алюмомагнезійної шпінелі, їхні особливості та переваги. Розглянуто характер фізико-хімічної взаємодії компонентів у системі  $MgO-Al_2O_3$ , фізичні, кристалографічні характеристики та структурні параметри кристалічної ґратки алюмомагнезійної шпінелі. Наведено умови синтезу та здійснено якісне порівняння можливостей методів синтезу з погляду на властивості порошків шпінелі. Показано вплив різних чинників на повноту шпінелеутворення за різних методів синтезу шпінелі.

**Ключові слова:** алюмомагнезійна шпінель, синтез шпінелі, твердофазовий синтез, золь-гель процес, метод Печіні, цитратний золь-гель синтез.

### Вступ

Одним із найважливіших завдань сучасного матеріалознавства є отримання якісних керамічних матеріалів певного складу, структури та з високими фізико-механічними й експлуатаційними властивостями. Серед таких матеріалів особливе місце займає шпінельна кераміка на основі оксидів системи  $MgO-Al_2O_3$ . Таку кераміку широко застосовують у різних галузях промисловості: для виробництва високоякісних вогнетривких виробів для футерування печей чорної і кольорової металургії [1–5], у хімічному виробництві для отримання стійких керамічних фарб та пігментів широкої кольорової гами [6, 7], радіотехніці, ядерній енергетиці як інертну матрицю в ядерному паливі [6, 8, 9] тощо. Кераміка з алюмомагнезійної шпінелі затребувана у таких високотехнологічних галузях, як оптичне приладобудування, нанофотоніка, аерокосмічна і військова техніка, системи безпеки, і є лідером на ринку нових і перспективних бронематеріалів (деталі засобів індивідуального бронезахисту, вікна банків, офісів тощо) [10–16]. Таке широке застосування алюмомагнезійної кераміки пов'язано із низкою виняткових властивостей, а саме ізотропністю структури, оптичною прозорістю в широкому спектральному діапазоні від ультрафіолетової до інфрачервоної області

спектру, високими міцністю, твердістю, термостійкістю, вогнетривкістю, стійкістю до впливу агресивних середовищ, низькою ударною в'язкістю.

Кераміку на основі алюмомагнезійної шпінелі отримують переважно у три стадії: синтез порошку шпінелі, формування напівфабрикату і спікання у відновному середовищі або вакуумі. Завдяки цьому найважливішим етапом є отримання нанодисперсних порошків  $MgAl_2O_4$ , від складу, структури і дисперсності якого значною мірою залежать властивості кінцевого продукту. Незважаючи на значні успіхи щодо способів синтезу якісного порошку алюмомагнезійної шпінелі, пошук найоптимальнішого методу його отримання за результатами порівняння морфологічних і структурних властивостей є актуальним завданням, що дасть змогу розв'язати проблему отримання високоякісних монодисперсних нанопорошків.

### Аналіз літературних даних

До групи шпінелей належать сполуки кубічної системи із загальною формулою  $AB_2O_4$  або  $A(AB)O_4$ , де А –  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ , іноді  $Mn^{2+}$ ,  $Be^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ , а В –  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $V^{3+}$ ,  $Mn^{3+}$ ,  $Ti^{4+}$ . Матеріали зі структурою шпінелей володіють об'ємною елементарною коміркою, що

містить 8 атомів типу А, 16 атомів типу В і 32 атоми Оксигену. Позиції атомів Оксигену переважно є стабільними, а позиції катіонів А і В залежать від багатьох чинників, що призводить до істотних відмінностей у властивостях сполук із таким структурним типом. Цим і пояснюється здатність сполук цієї групи утворювати тверді розчини заміщення, в яких незначна кількість одного або обидвох катіонів заміщається іншими у вузлах кристалічної ґратки без істотних змін її параметрів. Серед великої групи штучних шпінелей найпоширенішою є благородна або алюмомагнезійна шпінель  $MgAl_2O_4$  ( $MgO \cdot Al_2O_3$ ), яка теоретично містить  $Al_2O_3$  – 71,67 % (мас.) і  $MgO$  – 28,33 % (мас.).

Відомості про характер фізико-хімічної взаємодії компонентів у складних системах має важливе значення для отримання матеріалів і виробів із заданими властивостями. Фазова діаграма стану системи  $MgO-Al_2O_3$  (рис. 1) слугує теоретичною основою для шпінельвмісних матеріалів [17]. У системі утворюється єдина хімічна сполука – алюмомагнезійна шпінель  $MgAl_2O_4$ , що плавиться конгруентно за температури 2135 °С. У системі існують дві евтектики: за температури 1925 °С (98 % (мас.)  $Al_2O_3$  – 2 % (мас.)  $MgO$ ) і за 2030 °С (55 % (мас.)  $Al_2O_3$  – 45 % (мас.)  $MgO$ ). Всі інші матеріали, які отримують на основі маґнію оксиду і глинозему є твердими розчинами, і відрізняються один від одного за своїми фізичними властивостями, однак їх називають шпінельними матеріалами [2, 18].

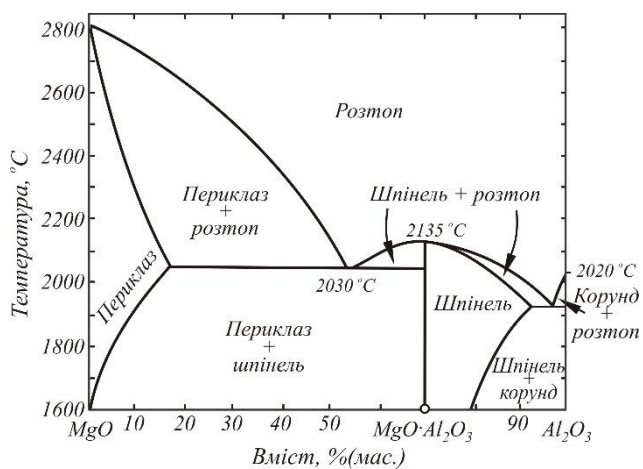


Рис. 1. Фазова діаграма системи  $MgO-Al_2O_3$  [17]

Для алюмомагнезійної шпінелі характерна виражена кристалічна індивідуальність із утворенням кристалів октаедричної форми і двійників по  $\{111\}$  і  $\{211\}$ . За своєю структурою мінерал є прикладом нормальної (або прямої) шпінелі. Її елементарна комірка складається з 8 формульних одиниць  $AB_2O_4$  ( $MgAl_2O_4$ ) і містить 32 іони Оксигену (рис. 2). Структурою формульних одиниць є гранецентрований куб. Іони Оксигену утворюють 64 тетраедричні й 32 октаедричні пустоти. У цьому разі у структурі шпінелі заповненими є тільки 8 тетраедричних та 16 октаедричних позицій. Вільні не зайняті позиції можуть бути заповнені у межах стабільності структури за високих температур і тисках [19, 20].

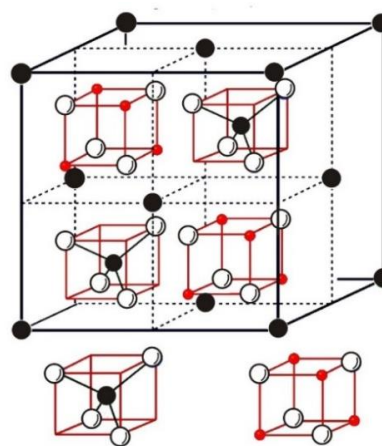


Рис. 2. Кристалічна структура шпінелі  $AB_2O_4$  [21]

- – Оксиген
- – В-атоми в октаедричних позиціях
- – А-атоми в тетраедричних позиціях

Таблиця 1

**Фізичні та кристалографічні характеристики шпінелі**

	Показник
Сполука	$MgAl_2O_4$
Структурна комірка	$Mg_8Al_{16}O_{32}$
Структура	нормальна
Сингонія	кубічна
Просторова група	Fd3m
Параметри комірки, $a$ , нм [22]	0,86
Температура плавлення, °С	2135
Густина, $kg/m^3$	3500–3700
Твердість за шкалою Мооса	8
Мікротвердість, МПа	14000–15000
Показник заломлення, $N_g$	1,718–1,750

Фізичні та кристалографічні характеристики шпінелі наведено у табл. 1, а структурні параметри кристалічної ґратки шпінелі [ICDD] у табл. 2.

Таблиця 2

**Структурні параметри кристалічної ґратки шпінелі [ICDD]**

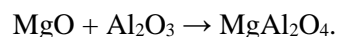
PDF	Параметри елементарної комірки, $a, \text{Å}$	Об'єм елементарної комірки $V, \text{Å}^3$
21-1152	8,0831	528,1
73-1959	8,0500	521,7
74-1133	8,0850	528,5
75-711	8,1740	546,1
75-1797	8,0948	530,4
75-1798	8,1336	538,1
75-1799	8,1251	536,4
75-1800	8,1311	537,6
75-1802	8,1860	548,5
75-1803	8,2065	552,7
84-377	8,0806	527,6

*Способи отримання порошку  $MgAl_2O_4$ .* Природних родовищ шпінелі, придатних для виробництва керамічних матеріалів, зокрема вогнетривких, абразивних тощо, не існує. У незначних кількостях шпінель може траплятися у місцях взаємодії магматичних і осадових порід у вигляді окремих кристалів [22]. У зв'язку з цим, протягом останніх десятиліть розвивалися різні технології отримання порошків алюмомагnezіальної шпінелі. У літературі описано різні методи, кожен з яких має низку своїх переваг і недоліків, обмеження і можливості удосконалення залежно від мети роботи і задач формування того чи іншого матеріалу. Їх можна поділити за принципом реакцій між компонентами, що відбуваються: у твердій, рідкій і газовій фазі [23, 24].

У промисловості шпінель отримують за загальноприйнятою методикою, а саме синтезом із технічних матеріалів: глинозему і кальцинованого  $MgO$ . Завдяки цьому використовують два способи: спікання і плавлення суміші  $MgO$  і  $Al_2O_3$ . Склади і вміст основних компонентів сировинних матеріалів наведено у табл. 3 [2, 17].

*Спікання.* В основу цього методу покладено взаємну дифузію іонів  $Mg^{2+}$  і  $Al^{3+}$  за схемою

(рис. 3), запропонованою Вагнером [2, 25], за реакцією



Твердофазовий процес шпінелеутворення за цією схемою є гетерогенною реакцією, яка відбувається і на поверхні розділу фаз  $MgO - MgAl_2O_4$ , і на поверхні розділу фаз  $Al_2O_3 - MgAl_2O_4$ , тобто включає міграцію катіонів  $Al^{3+}$  і  $Mg^{2+}$  по границях фаз. Внаслідок перенесення катіонів у взаємнопротилежних напрямках і обміну місцями у тетраедрах ґратки утворюється шпінель. Подальший процес лімітується дифузією вихідних компонентів. При цьому кількісне співвідношення продуктів реакції по обидві сторони розділу фаз становить 1:3 і відповідає стану електронейтральності кристалічної ґратки. Велика рухливість катіонів  $Mg^{2+}$  сприяє інтенсивнішому впровадженню у ґратку  $Al_2O_3$  із заміщенням катіонів  $Al^{3+}$  і з відповідним утворенням шпінелевої структури.

Твердофазовий синтез шпінелі супроводжується двома протилежними процесами: процес спікання, переважно  $Al_2O_3$ , під час якого відбувається ущільнення із зсіданням, і процес шпінелеутворення, що супроводжується розширенням із розрихленням. На формування кінцевої структури сумішей впливає порівняно низька розчинність на границі розділу  $MgO - MgAl_2O_4$  порівняно з розчинністю на границі розділу  $Al_2O_3 - MgAl_2O_4$ , і різниця ТКЛР  $MgO - MgAl_2O_4$  і  $Al_2O_3 - MgAl_2O_4$  [2].

Повнота шпінелеутворення при твердофазовому синтезі залежить від низки чинників:

- активності компонентів, що реагують між собою. За даними [2, 26]  $MgO$  до складу мас доцільно вводити в активному стані, наприклад через каустичний магнезит, а  $Al_2O_3$  –  $\gamma$ -формі. Тоді синтез шпінелі в суміші  $MgO$  і  $\gamma$ - $Al_2O_3$  починається за  $700^\circ C$ , а в суміші  $MgO$  і  $\alpha$ - $Al_2O_3$  за  $920^\circ C$ . Для підвищення активності вихідних компонентів автори [18, 27] пропонують оксиди перевести в гідрати, що під час випалювання розкладаються з виділенням оксидів, які, своєю чергою, зумовлюють високу активність, а, відповідно, і утворення шпінелі за нижчих температур;

- дисперсності вихідних компонентів. Відомо, що збільшення дисперсності твердої фази пришвидшує швидкість твердофазового синтезу. В зв'язку з цим, рекомендується молоти технічний глинозем і периклаз у трубних або вібраційних

млинах до залишку на ситі № 006 не більше ніж 0,5 % (мас.). Такий помел забезпечує отримання продукту з розміром зерен менше ніж 10 мкм у кількості 85–95 %. При цьому температура синтезу шпінелі становить 1300–1500 °С, а сам процес шпінелеутворення відбувається на поверхні зерен корунду з утворенням реакційних оболонок, які згодом ущільнюються аж до повного перетворення зерен глинозему в шпінель зі збільшенням їх вихідного об'єму [2, 3];

– наявності добавок-мінералізаторів, які пришвидшують і процес шпінелеутворення, і процес її спікання. Ефективними добавками є  $V_2O_5$  (до 2 % (мас.)),  $B_4C$  (до 3 % (мас.)),  $BeO$  (до 1,3 % (мас.)),  $TiO_2$  (до 0,5 % (мас.)). Так, введення борного ангідриду сприяє утворенню шпінелі вже за 1300 °С на 90 %.

На підставі вищенаведеного принципова схема отримання шпінелі твердофазовим синтезом охоплює такі основні технологічні операції [2, 3]:

– тонке подрібнення вихідних компонентів. При цьому отримана суміш повинна містити не більше ніж 20 % фракції з розміром частинок більше ніж 0,063 мм;

– змішування подрібнених компонентів з одночасним введенням тимчасової технологічної зв'язки, наприклад ЛСТ (вологість шихти 5–6 %);

– пресування брикету з готової шихти за питомого тиску пресування 60–70 МПа;

– випал брикету за температури 1650 °С з витримкою за кінцевої температури приблизно 8 год.

За даними [2, 28] за твердофазового синтезу алюмомагнезійної шпінелі з техніко-економічних міркувань доцільно технічний глинозем у шихті замінити на високодисперсні продукти кальцинації глинозему, що утворюються в системі аспірації обертових печей глиноземного виробництва. Вказані продукти з розміром частинок  $Al_2O_3$  менше ніж 10 мкм не потребують додаткового подрібнення. У цьому разі температура синтезу шпінелі знижується з одночасним зростанням повноти синтезу матеріалу.

Таблиця 3

Характеристика типових шпінельних матеріалів [2]

Показник	Спечена шпінель			Плавлена шпінель
Вміст оксидів, % (мас.):				
$Al_2O_3$	64–70	75–77	89–90	68–70
$MgO$	29–35	22–24	9–10	21–29
$CaO$	< 0,40	0,20–0,50	< 0,25	0,20–1,00
$Fe_2O_3$	0,10–1,00	0,15	< 0,10	0,20–0,70
$SiO_2$	< 0,15	0,10–0,15	< 0,10	0,20–0,70
$Na_2O + K_2O$	0,10–0,20	–	< 0,17	0,10–0,70
Істинна густина шпінелі, $кг/м^3$	3680			3570–3580
Насипна густина зерен, $кг/м^3$	3100–3270	3250–3300	3300	3400–3500
Відкрита пористість, %	1,3–5,5	1,5–2,0	2,0	0–1,0
Розмір кристалів, мкм	25–40	70	70	1200–4000
Основна мінеральна фаза	шпінель, периклаз	шпінель	шпінель, корунд	шпінель, периклаз

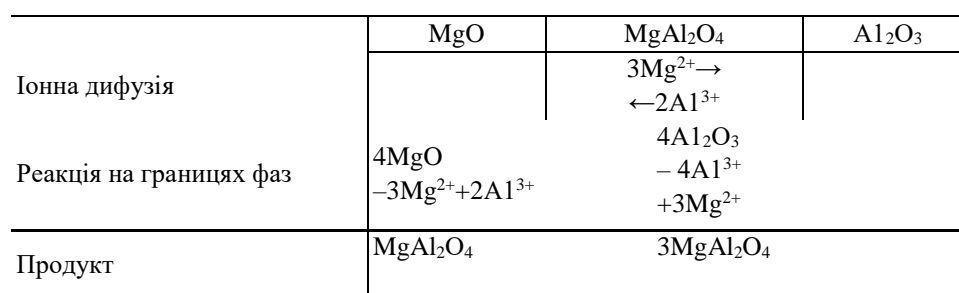


Рис. 3. Схема твердофазового процесу шпінелеутворення за Вагнером

*Синтез методом плавлення* здійснюється в електродугових печах двома способами:

– *на блок* реалізується за схемою плавлення MgO в електродугових печах. Плавлення здійснюється поступово з повільним підніманням електродів з розтопу в печі у міру розплавлення матеріалу. Недоліком цього способу є те, що наплавлені шпінельні блоки неоднорідні за густиною, макро- і мікроструктурі;

– *на злив* реалізується двома варіантами. За першим вихідні компоненти шихти периклазовий порошок і технічний глинозем ретельно перемішують у змішувачі і подають у приймальний бункер електродугової печі, з якого за допомогою дозатора шихта подається у зону плавлення печі. Для запобігання пиловиносу шихту попередньо гранулюють або брикетують. Після плавлення шихти розтоп зливають у V-подібну форму, на стінки якої попередньо втрамбовують шар шпінелі товщиною 200–250 мм. Після охолодження відливка легко витягується з форми для подальшого перероблення. За другим варіантом вихідні компоненти подають у піч окремо [2, 29]: спочатку периклазовий порошок як більш тугоплавкий компонент (температура плавлення MgO вища ніж 2800 °C), а потім технічний глинозем як менш тугоплавкий (температура плавлення Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> приблизно 2000 °C). Внаслідок перегрівання розтопу Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> різко зменшується його в'язкість (із 0,4 до 0,005 Па·с), що врешті-решт сприяє повному перебігу реакції шпінелеутворення. Отримання шпінелі за другим варіантом не потребує складного апаратурного оформлення, але вимагає ретельного дотримання і витримування технології плавлення, контроль за яким ведеться за струмом і витратою електроенергії на процес плавлення.

Після охолодження відливки шпінелі подрібнюють, розмелюють і класифікують для отримання порошоків необхідного зернового складу.

Описані вище методи отримання алюомгнезійної шпінелі є енергоємними процесами, що потребують тривалого випалювання за високих температур, складного дороговартісного обладнання і не дають можливості лімітувати вміст домішок у кінцевому продукті [1, 30].

*Золь-гель процес.* Суть золь-гель процесу полягає у переході гомогенних розчинів пре-

курсорів у золь, а потім у гель за рахунок процесів гідролізу та конденсації, з подальшим старінням гелю, який після сушіння та термічного оброблення за порівняно низьких температур перетворюється у порошок [31–34]. Золь-гель метод забезпечує отримання порошоків із високою однорідністю і за хімічним, і гранулометричним складом, із регульованим розподілом частинок за розмірами [15, 35–37]. Найважливішими перевагами цього методу є те, що властивості золів та гелів дають можливість застосовувати їх для отримання продуктів у вигляді волокон, порошоків, плівок, мікросфер і синтезувати принципово нові матеріали з різними властивостями за рахунок зміни низки параметрів на різних стадіях технологічного процесу [31–34, 36–38].

До недоліків методу належать: значна тривалість процесу, необхідність точного дотримання послідовності і умов проведення процесу, значне зсідання під час синерезису і термооброблення, шкідливий вплив на здоров'я людини органічних розчинників [33, 34].

Існує декілька типів золь-гель процесу, що поділяють залежно від виду вихідних матеріалів, середовища, механізму гелеутворення тощо [32, 33].

*Цитратний золь-гель метод (метод Печіні).* Суть цього методу полягає у синтезі нанодисперсних оксидних порошоків із використанням комплексоутворення, а саме здатності  $\alpha$ -гідроксокарбонових кислот утворювати комплекси із більшістю катіонів металів і проміжним отриманням полімерного гелю. Цитратний метод поєднує золь-гель метод і метод саморозповсюджуючого високотемпературного синтезу (СВС). У цьому разі досягається висока ступінь змішування катіонів у розчині на молекулярному рівні, контрольований перехід розчину у полімерний гель, видалення полімерної матриці з утворенням оксидного прекурсору і збереження високої гомогенності продукту.

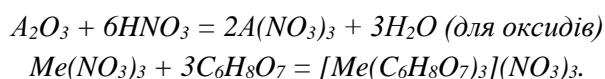
Вихідними реагентами для синтезу складних оксидів слугують водні розчини нітратів металів, які змішують у стехіометричному співвідношенні. В отриманий розчин вводять органічну сполуку, яка у золь-гель процесі виконує роль:

- 1) органічного палива в реакції горіння;

2) комплексоутворювача (хелатний агент), в якому карбоксильні групи є лігандами.

Під час термічного оброблення за рахунок виділення великої кількості газоподібних продуктів, утворених в умовах низькотемпературної реакції горіння між нітратами металів і органічною сполукою, формуються дуже пористі продукти з високою площею поверхні.

Як комплексоутворювач використовують цитратну, винну, амінооцтову, етилендіамінтетрацтову кислоти. Рівняння відповідних реакцій можна записати у вигляді:



Синтез методом Печіні можна здійснювати за двома напрямками. Насичений водний розчин цитратної кислоти можна вводити у розчин нітратів металів, а потім випарювати. Під час термооброблення суміш самозаймається з утворенням аморфних вуглецевмісних первинних частинок складових оксидів. Після охолодження суміш перетирають і випалюють з утворенням високодисперсного порошку. В іншому випадку після утворення комплексів металів у систему вводять багатоатомний спирт (переважно етиленгліколь). Розчин випарюють до утворення полімерного гелю, який надалі термообробляють. Під час розкладу полімеру утворюється порошок складного складу. Під час синтезу іони металів і карбонова кислота утворюють хелатні комплекси, які мають вільні гідроксильні групи, за рахунок яких відбувається поліестерифікація хелатів із багатоатомним спиртом (рис. 4). При цьому іони різних металів рівномірно розподіляються у полімерному гелі. Під час розкладу полімеру одночасно відбувається утворення первинних частинок простих оксидів та їхня реакція із подальшим утворенням однофазного високодисперсного складного оксидного продукту [38].

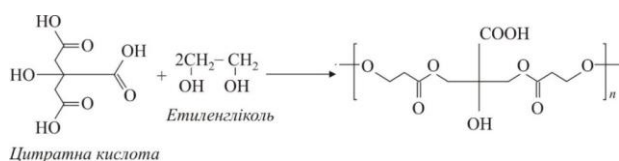


Рис. 4. Реакція поліестерифікації  
за участі етиленгліколю

У роботі [39, 40] для отримання нанокристалічних порошків  $MgAl_2O_4$  за золь-гель цитратним методом як вихідні реагенти використано кристалогідрати солей магнію ( $(Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O)$ ), алюмінію ( $(Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O)$ ), цитратна кислота (цк) та пропіленгліколь (пг). Вказані реагенти розчиняли у воді, виходячи з їхньої розчинності, і змішували між собою за кімнатної температури за мольного співвідношення  $n(Mg^{2+} + Al^{3+}) : n(\text{цк}) : n(\text{пг}) = 1 : 1 : 0,5$ . Отримані суміші висушували за температури 85–90 °С до отримання полімерного гелю. Термооброблення гелів сприяло формуванню порошків, початок кристалізації чистої фази яких спостерігався за 600–700 °С. Автори [41] зазначають, що оптимальною температурою для синтезу нанокристалічних порошків  $MgAl_2O_4$  є 1000 °С за ізотермічної витримки 3 год. Розмір кристалітів отриманих порошків становить 40–60 нм [39]. Порошки є агломерованими, а самі агломерати м'якими.

*Метод співосадження.* Отримання високодисперсних порошків оксидних сполук методом співосадження із розчинів гідроксидів, оксалатів, карбонатів, сульфатів та інших солей здійснюється за трьома варіантами [6]:

- сумісне осадження із водних розчинів солей гідроксидів відповідних металів із подальшим термообробленням;

- отримання водних солей відповідних металів з подальшою дегідратацією і термічним розкладом за 800–1000 °С;

- отримання твердих розчинів ізоморфних солей із подальшим термічним розкладом за 800–1000 °С.

Для зменшення розміру частинок осаду та зменшення розподілу за розмірами доцільно застосовувати органічні реагенти (так звані осаджувачі), наприклад аміачні розчини [42–44]. Використання як осаджувача гідроксиду амонію [45, 46], гліцину [47] дало змогу отримати наночастинки шпінелі розміром від 10 до 50 нм із високою площею питомої поверхні. При цьому температури початку та завершення шпінелізації є порівняно низькими і становили ~ 600 °С та 1000 °С відповідно.

Автори [6] здійснили низькотемпературний синтез алюмомагnezіальної шпінелі термічним розкладом осаду, отриманого сумісним осаджен-

ням із водних розчинів солей  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  і  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ . Температура синтезу становила  $300\text{ }^\circ\text{C}$ , а отриманий продукт характеризувався середнім розміром частинок  $3,5\text{--}5\text{ нм}$ .

Співосадження з розчинів є простим, ефективним методом, який не потребує підвищених температур і тиску, дає змогу контролювати морфологію та розмір наночастинок у широких межах без використання органічних розчинників.

**Гідротермальний синтез.** Суть методу полягає в обробленні у гідротермальних умовах за підвищених температур і тиску (температура  $\sim 300\text{ }^\circ\text{C}$ , тиск  $\sim 10\text{ МПа}$ ) вихідних компонентів – прекурсорів порошків в інертному, окисному або відновному середовищах [48–50]. Гідротермальний синтез у системі на водній основі може здійснюватися і за нижчих температур реакції ( $160\text{--}220\text{ }^\circ\text{C}$ ). Варто зазначити, що підвищення концентрації реагентів і температури гідротермального синтезу сприяє спонтанній кристалізації та зменшенню розмірів частинок, а збільшення часу гідрохімічного оброблення твердої фази приводить до рівномірного укрупнення частинок порошку [51]. Гідротермальний синтез – це ефективний процес, який дає змогу контролювати морфологію та розмір наночастинок без використання токсичних органічних сполук.

Розглянуті у роботі методики синтезу порошків алюмомагнезійної шпінелі з огляду на характеристики отриманих зразків наведено у табл. 4.

Таблиця 4

**Якісне порівняння можливостей методів синтезу алюмомагнезійної шпінелі**

Метод синтезу	Розміри частинок	Простота апаратурного оформлення	Швидкість синтезу	Агломерація
Спінання	полі-	–	–	+
Плавлення	дисперсн	–	–	+
Золь-гель синтез	нано	+	+	частков а
Осадження	нано	+	+	–
Гідротермальний синтез	нано	–	+	частков а

Проведений огляд можливих методів синтезу порошків алюмомагнезійної шпінелі з

огляду на морфологію показує, що найоптимальнішими є хімічні методи, завдяки можливості отримання монодисперсних наночастинок певного складу і розмірів. Перспективними є різні варіанти золь-гель технології і методів осадження.

**Висновки**

На підставі виконаного аналізу літературних даних можна стверджувати, що для синтезу порошків алюмомагнезійної шпінеліодними з найперспективніших, сучасних і технологічних методів є золь-гель процес і метод осадження. Вказані методи забезпечують можливість отримання однофазних порошків алюмомагнезійної шпінелі за порівняно низьких температур із високим ступенем чистоти, контрольованим розміром та формою частинок, їхньою нанорозмірністю.

**References**

- Ganesh, J. A. (2013). Review on Magnesium Aluminate ( $MgAl_2O_4$ ) Spinel: Synthesis, Processing and Applications. *Int. Materials Revs.*, 115(16), 63–112.
- Kashcheev, Y. D., Zemlianoi, K. H. (2017). Proyzvodstvo shpynely. *Novye ohneupory*, 3, 127–133 [in Russian].
- Kashcheev, Y. D., Ctrelov, K. K., Mamykyn, P. S. (2007). *Khymycheskaia tekhnolohyia oneuporov. Ynternet Ynzhyrynyh* [in Russian].
- Biukhel, H., Hyrsh, D., Bur, A. (2009). Shpynelnye aliumomahnyevyu materyaly dlia stoikykh futerovok staleraizlyvochnykh kovshei. *Novye ohneupory*, 4, 117–123 [in Russian].
- Kashcheev, Y. D., Semiannykov, V. Y. (2000). Elektroplavlennaia aliumomahnye vaia shpynel. *Ohneupory y tekhnicheskaiia keramyka*, 9/10, 20–23 [in Russian].
- Ledovskaia, E. H., Habelkov, S. V., Lytvynenko, L. M., Lohvynkov, D. S., Myronova, A. H., Odeichuk, M. A., ...Tarasov, R. V. (2006). Nyzkotemperaturnyi syntezy mahnyi-aliumynyevoi shpynely. *Voprosy atomnoi nauky y tekhniky. Seryia : Vakuum, chystye materyaly, sverkhprovodnyky*, 3(15), 160–162 [in Russian].
- Radyshchenskaia, N. Y., Vereshchahyn, V. Y. (2011). Protssy samorasprostraniia iushchehosia vysoko-temperaturnoho syntezi keramycheskykh pyhmentov so shpynelnoi fazoi. *Vserossyiskoia rabochaia khymycheskaia konferentsyia "Butlerovskoe nasledye-2011"*, 25 (8), 75–80 [in Russian].
- Senyna, M. O., Lemeshev, D. O., Pedchenko, M. S., Popova, N. A., Lukyn, E. S. (2018). Keramyka na osnove aliumomahnezyalnoi shpynely s dobavkoi oksyda bora.

*Trudy Kolskoho nauchnogo tsentra RAN*, 1(2), 729–733 [in Russian].

9. Horskyi, V. V. (2000). Yadernoe toplyvo s ynertnoi matrytsei. *Atom. tekhn. rub.*, 10, 3–6 [in Russian].

10. Suárez, M., Fernández-Camacho, A., Torrecillas, R., Menéndez, J. L. (2012). Sintering to transparency of polycrystalline ceramic materials. *Sintering of Ceramics – New Emerging Techniques*, 527–552.

11. Bkhatnagar, A. (2011). *Lehkyye ballystycheskiye materyaly*. M. : Tekhnosfera [in Russian].

12. Patel, P. J., Gilde, G. A., Dehmer, P. G., McCauley, J. W. (2000). Transparent armor. *The AMPTIC Newsletter*, 4(3), 1–6.

13. Lukyn, E. S., Popova, N. A., Hlazachev, V. S., Pavliukova, L. T., Kulykov, N. A. (2015). Tekhnolohyia, svoistva y pryomenenye optychesky prozrachnoi oksydnoi keramyky: perspektyvy razvytyia. *Konstruktivnyy yz kompozytsyonnykh materyalov*, 3, 24–36 [in Russian].

14. Kachaev, A. A., Hrashchenkov, D. V., Lebedeva, Yu. E., Solntsev, S. St. (2016). Optychesky prozrachnaia keramyka (obzor). *Steklo y keramyka*, 4, 3–10 [in Russian].

15. Senyna, M. O., Lemeshev, D. O. (2016). Sposoby synteza poroshkov aliumomahnezyalnoi shpynely dlia polucheniya optychesky prozrachnoi keramyky (obzor). *Uspekhy v khymyy y khymycheskoi tekhnolohyy*, KhKhKh(7), 101–103 [in Russian].

16. Senyna, M. O., Zhurba, E. V., Rusakova, L. Yu., Pedchenko, M. S., Lemeshev, D. O. (2017). Syntez poroshkov aliumomahnezyalnoi shpynely dlia polucheniya prozrachnykh keramycheskykh materyalov. *Uspekhy v khymyy y khymycheskoi tekhnolohyy*, KhKhKh(3), 99–101 [in Russian].

17. Routschka, G. (1996). *Taschenbuch Feurfeste Werkstoffe*. Aug. – Essen : Vulkan-Verl.

18. Zemlianoi, K. H., Belousova, V. Yu., Kamenskykh, V. A. (2002). Odnostadyinyi syntez aliumomahnezyalnoi shpynely yz promyshlennykh ultradyspersnykh poroshkov pry temperaturakh nyzhe temperatur plavlennya. Yssledovano v Rossyy, 979–987. Rezhym dostupa k zhurnalu: <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2002/089.pdf> [in Russian].

19. Kashii, N., Maekawa, H., Hinatsu, Y. (1999). Dynamics of the Cation Mixing of MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Spinel. *J. Am. Ceram. Soc.*, 82(7), 1844–1848.

20. Zyman, Z. Z. (2008). *Osnovy strukturnoi krystalohrafii*. Kharkiv : KhNU imeni V. N. Karazina [in Ukrainian].

21. Sirenko, H. O., Tatarchuk, T. R., Myslin, M. V. (2014). Syntez ta krystalokhimichni doslidzhennia shpinelei MgAl<sub>2</sub>-kCr<sub>x</sub>O<sub>4</sub>, otrymanykh metodom khimichnoho osadzhenia. *Fizyka i khimiia tverdoho tyla*, 15(2), 348–353 [in Ukrainian].

22. Lazarenko, E. K. (1970). *Kurs myneralohyy*. Kyiv : Vyshcha shkola [in Ukrainian].

23. Chanh, K., Yanh, Y., Liu, R. (1989). Poluchenye y pryomenenye keramycheskykh tonkodispersnykh poroshkov. *J. Chongging Univ.*, 12 (2), 88–94 [in Russian].

24. Kato, A. (1997). Study on powder preparation in Japan. *Amer. Ceram. Soc. Bull.*, 66 (4), 647–648.

25. Budnykov, P. P., Hynstlynh, A. M. (1971). *Reaktsyy v smesiakh tverdkh veshchestv*. M. : Stroyizdat [in Russian].

26. Dehtiareva, Э. V. (1977). Mahnezyalno-sylykatnye y shpynelnye ohneupory. M. : Metallurhyia [in Russian].

27. Deng, Z.-Y., Fukasawa, T., Ando, M., Zhang, G.-J., Ohji, T. (2004). High-Surface-Area Alumina Ceramics Fabricated by the Decomposition of Al(OH)<sub>3</sub>. *J. Amer. Cer. Soc.*, 84(3), 485–491.

28. Kashcheev, Y. D., Kamenskykh, V. A., Zemlianoi, K. H. (2003). Syntez shpynely yz kaustycheskoho mahnezyta y pyly proyzvodstva hlynozema. *Novyye ohneupory*, 8, 17–21 [in Russian].

29. Diatlov, V. N., Zubov, A. S., Pysarov, V. A., Fysenko, B. L. (1997). Patent 2090538, Rossyiskaia Federatsyia [in Russian].

30. Panasiuk, H. P., Kozerozhets, Y. V., Danchevskaia, M. N., Yvakyn, Yu. D., Muraveva, H. P., Yzotov, A. D. (2019). Novyi metod synteza melkokrystallicheskoi aliumomahnyevoi shpynely. *Doklady akademyy nauk*, 487(4), 387–390 [in Russian].

31. Maksymov, A. Y., Moshnykov, V. A., Tayrov, Yu. M., Shylova, O. A. (2007). Osnovy zol-hel tekhnolohyy nanokompozytov. *Элмор* [in Russian].

32. Semchenko, H. D. (1997). Zol-hel protsess v keramycheskoi tekhnolohyy. Kharkov : AO “Byznes Ynform” [in Russian].

33. Semchenko, H. D., Shuteeva, Y. Yu., Butenko, A. N., Borysenko, O. N., Starolat, E. E., Nykolaenko, V. N., Povshuk, V. V. (2011). Zol-hel kompozytsyy polyfunkttsionalnogo naznachenya. Kharkov: Raduha [in Russian].

34. Skorodumova, O. B., Tarakhno, O. V., Oliinyk, D. Yu., Honcharenko, Ya. M., Shuba, I. V. (2017). Keramichni, kompozytsiini materialy y vohnestiiki pokryttia na osnovi hibrydnykh heliv. Kharkov : FOP Panov A. M. [in Ukrainian].

35. Faikov, P. P. (2007). *Syntez y spekaemost poroshkov v systeme MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, poluchennykh zol-hel metodom*. (Dys. kand. tekhn. nauk). RKhTU ym. D. Y. Mendeleeva, Moskva [in Russian].

36. Tatarchuk, T. R., Sirenko, H. O., Yaremii, I. P., Boiko, Ye. V. (2014). Zol-hel tekhnolohiia u formuvanni nanorozmirnykh shpinelnykh ferytiv (ohliad). *Visnyk Prykarpatskoho natsionalnogo universytetu imeni Vasylia Stefanyka. Seriiia : Khimiia*, XVIII, 8–15 [in Ukrainian].

37. Tretiakov, Yu. D. (2010). Funktsyonalnye nanomateraly. M. : *Fyzmatlyt* [in Russian].

38. Ryzhonkov, D. Y., Levyna, V. V., Dzydzyhury, Э. L. (2008). *Nanomateraly*. M. : BYNOM. [in Russian]



39. Borshchysyn, Y. D., Lutsiuk, Y. V., Vakhula, Ya. Y., Kochubei, V. V. (2009). Syntez aliumomahnezynalnoi vysokodispersnoi shpynely tsytratno-helevym metodom. *Ohneupor y tekhnicheskaiia keramyka*, 10, 32–34 [in Russian].
40. Lutsiuk, I. V., Borshchysyn, I. D. (2010). Aliumomahnezialna nanodispersna shpinel, lehovana yonamy khromu (III). *Visnyk NU "Lvivska politekhnika", "Khimiia, tekhnolohiia rehovyn ta yikh zastosuvannia"*, 667, 334–337 [in Ukrainian].
41. Lutsyuk, I., Vakhula, Ya. (2018). Theoretical Aspects of Modification Mechanism for Sol-Gel Ceramic Oxide Powders of Technical Application. *Chemistry & Shemical Technology*, 2018, 12(3), 386–390.
42. Ravi Kant Sharma, Ranjana Ghose. (2015). Synthesis of zinc oxide nanoparticles by homogeneous precipitation method and its application in antifungal activity against. *Ceramics International*, 41, 967–975.
43. Mojtaba Kabir, Mehd Ghahar, Mahd Shafiee Afarani. (2014). Co-precipitation synthesis of nano  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  with different morphologies and its photoluminescence properties. *Ceramics International*, 40, 10877–1088.
44. Ravi Kant Sharma, Ranjana Ghose. (2014). Synthesis of nanocrystalline CuO–ZnO mixed metal oxide powder by a homogeneous precipitation method. *Ceramics International*, 40, 10919–10926.
45. Domanski, D., Urretavizcaya, G., Castro, F. J., Gennari, F. C. (2004). Mechanochemical Synthesis of Magnesium Aluminate Spinel Powder at Room Temperature. *J. Am. Ceram. Soc.*, 87, 2020–2024.
46. Zhao Huizhong. (2005). Poluchenye nanoporoshka  $MgAl_2O_4$  metodom vakuumnoi sushky zamorazhvaniya. *Naihuo cailiao Refractories*, 39(3), 168–171.
47. Doroshenko, M. M. (2017). Nyzkotemperaturnyi syntez nanoporoshkiv aliumomahnezialnoi shpineli z vykorystanniam prekursoru na osnovi kompleksu mahniuu i aliuminiuu z hlitsynom. *Keramika : nauka i zhyttia*, 4(37), 6–10 [in Ukrainian].
48. Poddenezhnyi, E. N., Boiko, A. A. (2003). Klassyfykatsiia sposobov polucheniya ultradispersnykh oksydneykh poroshkov (obzor). *Vestnyk HHTU ym. P. O. Sukhoho*, 1, 21–28 [in Russian].
49. Segal, D. L. (1984). Sol-gel processing: routes to oxide ceramics using colloidal dispersions of hydrous oxides and alkoxyde intermediates. *J. Non-Cryst. Solids*, 63 (1–2), 183–191.
50. Yang, G., Park, S-J. (2019). Conventional and Microwave Hydrothermal Synthesis and Application of Functional Materials: A Review. *Materials* (Basel), 12(7), Retrieved from <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC6479615/>
51. Somia, S. (1990) Hydrothermal preparation of fine powders. *Adv. Ceram.*, III, 207–243.

I. V. Lutsyuk, I. O. Iliuchok

Lviv Polytechnic National University,

Department of Chemical Technology of Silicate Materials,

Iryna.V.Lutsiuk@lpnu.ua

#### METHODS OF OBTAINING OF MAGNESIUM-ALUMINATE SPINELPOWDERS. REVIEW

The main methods of synthesis of magnesium-aluminate spinel powder their features and advantages were analyzed. The character of the physicochemical interaction of components in the  $MgO-Al_2O_3$  system physical and crystallographic characteristics and structural parameters of the crystalline lattice of magnesium-aluminate spinel were researched. The synthesis conditions are presented and qualitative comparison of the possibilities of synthesis methods in terms of the properties of spinel powders are made. The influence of various factors on the fullness of spinel formation by diverse methods of spinel synthesis is shown.

**Key words:** magnesium-aluminate spinel, spinel synthesis, solid phase synthesis, sol-gel process, metopchyni, citrate sol-gel synthesis.