СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 544.45,666.76

САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ КЕРАМИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ АЛЮМОМАГНИЕВОЙ ШПИНЕЛИ И ДИБОРИДА ТИТАНА

© 2021 г. А. П. Чижиков^{а,} *, А. С. Константинов^а, П. М. Бажин^а

^аИнститут структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова РАН, ул. Академика Осипьяна, 8, Черноголовка, 142432 Россия

*e-mail: chij@ism.ac.ru Поступила в редакцию 28.01.2021 г. После доработки 10.03.2021 г. Принята к публикации 10.03.2021 г.

Целью настоящей работы был синтез керамических композиционных материалов на основе алюмомагниевой шпинели, упрочненной частицами диборида титана, методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (CBC), изучение характеристик горения синтезированных материалов, их микроструктуры и фазового состава. В качестве исходных веществ для синтеза материалов были использованы порошки оксида бора, алюминия, магния и титана. Показано, что при изменении соотношения магния и алюминия в составе исходной шихты происходит изменение фазового состава продуктов синтеза. В результате синтеза получены композиционные материалы на основе алюмомагниевой шпинели с различным содержанием катионов алюминия: $MgAl_3O_4$, $MgAl_2O_4$, $MgAlO_4$, $Mg_{1.5}Ti_{1.5}O_4$. Установлено, что при увеличении температуры горения исследуемых составов происходит изменение морфологии частиц полученных порошков с композиционной структурой. Показано, что в результате CBC формируются кристаллиты алюмомагниевой шпинели размером ~50 нм.

Ключевые слова: оксидная керамика, огнеупорные материалы, горение, наноструктура, самораспространяющийся высокотемпературный синтез

DOI: 10.31857/S0044457X21080031

введение

В современной металлургии, машиностроении и химической промышленности широко используются огнеупорные, тугоплавкие и химически стойкие материалы. Такие материалы применяются для футеровок высокотемпературных печей, изготовления высокотемпературных тиглей для плавки металлов, чехлов для термопар, высокотемпературных электроизоляторов и т.д. Одним из перспективных и широко используемых видов высокотемпературной керамики является керамика на основе алюмомагниевой шпинели. Алюмомагниевая шпинель представляет собой смешанный оксид магния и алюминия состава $MgAl_2O_4$, хотя встречаются также шпинели с другим соотношением катионов металлов [1]. Такая керамика обладает высокой температурой плавления (2135°С), достаточно большой твердостью (13-16 ГПа), высокими химической стойкостью и сопротивлением термическому удару, а также перспективными оптическими свойствами [2-4]. Перспективным также является создание композиционных материалов, состоящих из алюмомагниевой шпинели, а также боридов переходных металлов [5, 6], сложных оксидных композиций [7, 8], соединений кремния [9, 10] и др.

На сегодняшний день различные методы получения материалов позволяют осуществлять синтез алюмомагниевой шпинели: метод гидротермального синтеза [11–14], метод химического соосаждения [15, 16], золь-гель метод [17, 18], метод горения растворов [19, 20], метод твердофазного реакционного спекания [21, 22] и др.

В настоящей работе синтез материалов осуществляли методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (CBC). Метод CBC представляет собой процесс послойного прохождения волны экзотермической химической реакции по образцу. При этом выделяемая энергия передается следующему слою, инициируя в нем химическую реакцию [23–25]. На сегодняшний день методом CBC синтезировано большое количество различных материалов, в том числе различных видов керамики, композиционных материалов, интерметаллидов, огнеупоров и др. Метод CBC обладает рядом преимуществ. Сре-

Состав	Мольное соотношение				Массовое соотношение, мас. %			
	B ₂ O ₃	Al	Mg	Ti	B ₂ O ₃	Al	Mg	Ti
1	1	1	1.5	1	38.5	14.9	20.1	26.5
2	3	4	3	3	39.1	20.3	13.7	26.9
3	2	3	1.5	2	39.5	23	10.4	27.1
4	3	5	1.5	3	39.9	25.8	7	27.4

Таблица 1. Соотношение исходных компонентов

ди них отсутствие необходимости использования внешнего нагрева, высокая температура и скорость процесса, рафинирование исходных материалов в процессе синтеза.

Цель настоящей работы — синтез керамических композиционных материалов на основе алюмомагниевой шпинели, упрочненной частицами диборида титана, методом CBC, изучение характеристик горения синтезированных материалов, их микроструктуры и фазового состава.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза материалов в настоящей работе использовали исходные порошки оксида бора (≥99%, <1 мкм), алюминия (≥99.5%, <5 мкм), магния (≥99%, 140-250 мкм) и титана (98%, 280 мкм). Предварительно просушенные порошки смешивали в шаровой мельнице в течение 12 ч. Смешение проводили в соотношениях, приведенных в табл. 1. где составы размешены в порядке увеличения содержания алюминия. В качестве базового состава был выбран стехиометрический состав 3. Другие составы были получены путем уменьшения или увеличения содержания алюминия по сравнению с магнием в базовом составе. Во всех исследуемых исходных составах содержание оксида бора и титана было примерно одинаковым, изменялось содержание алюминия и магния. Указанные соотношения выбирали таким образом, чтобы получить различное соотношение шпинели и диборида титана в конечном продукте. Изменение содержания алюминия и магния в исхолных составах проволили с целью получения шпинелей с различным содержанием катионов металлов.

Полученные порошковые смеси прессовали в цилиндрические заготовки массой 30 г до относительной плотности 0.6–0.7. Температуру горения (T_r) исследуемых материалов измеряли термопарным методом с использованием вольфрам-рениевых термопар.

Синтез материалов осуществляли методом СВС. Ниже показан предполагаемый путь химической реакции:

$$B_2O_3 + Al + Mg + Ti \rightarrow Mg_xAl_vO_4 + TiB_2$$

$$\begin{split} B_2O_3 + 2Al &\rightarrow Al_2O_3 + 2B, \\ B_2O_3 + 3Mg &\rightarrow 3MgO + 2B, \\ Al_2O_3 + MgO &\rightarrow Mg_xAl_yO_4, \\ &2B + Ti &\rightarrow TiB_2. \end{split}$$

В ходе CBC за счет алюмо- и магнийтермического восстановления оксида бора происходило образование оксидов алюминия и магния, которые при высокой температуре должны были образовать шпинель. Выделившийся свободный бор должен был вступить в химическую реакцию с титаном с образованием диборида титана.

Расчет адиабатической температуры горения (Тал) осуществляли с помощью программного пакета ISMAN-Thermo. Указанный программный пакет позволяет проводить оценку вероятного состава продуктов реакции (в различных фазовых состояниях) и адиабатической температуры горения системы путем расчета термодинамического равновесия в многокомпонентных неорганических системах. В основе расчета равновесия лежит использование внутренней энергии и концентрации всех выбранных химических соединений для минимизации термодинамического потенциала исследуемой системы. Минимизация термодинамического потенциала исследуемой системы осушествляется с помошью метода локальной оптимизации, а именно метода градиентного спуска.

Изучение фазового состава полученных материалов осуществляли методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-3М. Микроструктуру полученных материалов изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием электронного микроскопа Carl Zeiss LEO 1450 VP. Результаты энергодисперсионного анализа приведены в массовых процентах.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно результатам термодинамических расчетов, приведенным в табл. 2, исследуемые составы обладают высокими значениями адиабатической температуры горения (2712–2827°С). Такие высокие значения адиабатической температуры обусловлены тем, что синтез материала проходит за счет восстановления оксида бора алюминием и магнием. Эти термитные реакции обладают высоким тепловым эффектом. Выделяющийся в ходе восстановления свободный бор реагирует с титаном с образованием диборида титана. Данная реакция также обладает высоким тепловым эффектом. При расчете адиабатической температуры горения принято допущение, что в результате СВС выбранных составов образуются следующие фазы: Al₂O₃, MgO, TiB₂, Mg_xAl_vO₄.

Реальные температуры горения исследуемых составов (табл. 2) ниже адиабатических. Значительное снижение температуры горения по сравнению с адиабатическими значениями связано с высокой величиной теплоотвода, возникающего при контакте образца со стенками стальной оснасти, в которой проводят измерения температуры горения, и со склонностью оксида бора выгорать в процессе СВС. В сочетании с примесными газами, например с водородом, присутствующим в титане в виде гидрида, это приводит к достаточно обильному газовыделению в ходе горения. Выделяющиеся газы разрыхляют продукты синтеза, ускоряя таким образом их охлаждение. Полученный в результате синтеза рыхлый агломерат легко размалывается в порошок и поддается дальнейшей обработке, в отличие от спеков, которые обычно получаются в результате СВС. Обильное газовыделение приводит к неравновесному протеканию процесса синтеза, в результате чего в продуктах образуются побочные фазы.

Согласно результатам РФА (рис. 1), в ходе синтеза получены материалы различного фазового состава. Основными фазами, образующимися в результате СВС в составе 1, являются шпинель MgAl₂O₄ и диборид титана. На дифрактограмме присутствуют также пики оксида титана(II) и метабората магния Mg(BO₂)₂. Пики оксида титана соответствуют пикам пероксида магния MgO₂, однако температура разложения данного соединения составляет 350°С, в то время как температура горения состава 1 - 1944°С. Таким образом, в составе продуктов синтеза идентифицирован именно монооксид титана.

Согласно результатам РФА продуктов горения состава 2 с более высоким содержанием алюминия, чем в составе 1, основными фазами также являются диборид титана и алюмомагниевая шпинель. Однако в этом случае получена шпинель с уменьшенным содержанием катионов алюминия — MgAlO₄. Оксид титана и дититанат магния также присутствуют в продуктах синтеза состава 2. Снижение количества магния в данном случае препятствует образованию боратов магния, поэтому в результате CBC указанного состава получена шпинель $Mg_{1.5}Ti_{1.5}O_4$ с увеличенным содержанием катионов магния.

Таблица 2. Характеристики горения исследуемых материалов

Состав	1	2	3	4
<i>Т</i> _{ад} , °С	2827	2814	2757	2712
T_{Γ} , °C	1944	1987	2053	1951

При дальнейшем увеличении содержания алюминия по сравнению с магнием (состав 3) основными фазами после синтеза также являются алюмомагниевая шпинель и диборид титана. Однако шпинель образуется с увеличенным содержанием катионов алюминия – MgAl₃O₄. Бораты, согласно данным РФА, в результате СВС состава 3 не образуются. По-видимому, это связано с тем, что за счет увеличенного содержания алюминия в исходной шихте в ходе синтеза происходит полное восстановление оксида бора, препятствующее образованию боратов. Это также объясняет наиболее высокую температуру горения данного состава (табл. 2). На рентгенограмме продуктов синтеза (состав 3) помимо следов оксида титана получены пики шпинели MgTi₂O₄ и дититаната магния MgTi₂O₅. В ходе горения состава 3 образуются оксилы титана и магния. во-первых, за счет восстановления оксида бора, во-вторых, за счет окисления металлов, поскольку процесс протекает на воздухе. Образование оксидов титана и магния способствует образованию описанных выше тройных соединений. Например, в работе [26] описан синтез шпинели MgTi₂O₄ в результате твердофазной реакции при высокой температуре в системе MgO-TiO₂-Ti. В работе [27] показана возможность образования дититаната магния в системе MgO-Al₂O₃-TiO₂.

Состав 4 с наибольшим содержанием алюминия и наименьшим содержанием магния в исходной шихте состоит, помимо диборида титана, в основном из шпинели Mg_{0.36}Al_{2.44}O₄. Из-за низкого содержания магния продукты синтеза данного состава не содержат других шпинелей на основе магния и боратов магния, описанных выше. Продукты синтеза исходного состава 4 содержат следы дититаната магния и оксида титана.

Результаты изучения микроструктуры полученных материалов показали, что они имеют композиционную структуру. На рис. 2 приведены микрофотографии частиц полученных порошков. Как видно из рис. 2, полученные материалы имеют различную морфологию частиц. В состав порошка, полученного на основе состава 1, входят как крупные частицы размером ~150 мкм, там и мелкие, размерами <50 мкм. Форма частиц при этом преимущественно оскольчатая, однако присутствуют и частицы губчатой формы. Частицы порошков 2 и 3 в основном губчатой морфологии



Рис. 1. Результаты РФА исследуемых составов.

и крупного размера (150-300 мкм). Порошок, полученный на основе состава **4** имеет наиболее выраженную оскольчатую морфологию частиц. При этом размер большей части частиц <100 мкм. Такое различие в морфологии частиц можно объяснить тем, что составы **2** и **3** имеют наибольшую температуру горения, что приводит к наиболее интенсивному газовыделению и, как следствие, образованию пористой губчатой структуры.

Микрофотографии полученных порошков при большем увеличении показали, что частицы имеют композиционную структуру. На рис. 3 видно, что алюмомагниевая шпинель является матрицей. В указанной матрице по всему объему распространены пластинчатые частицы. Более светлые пластинчатые частицы, по-видимому, соответствуют монооксиду титана (спектры S1 и S2), более темные – боратам, поскольку для боратов характерна пластинчатая морфология [28]. По данным СЭМ (рис. 3), полученные после синтеза частицы состоят из кристаллитов, размер которых в среднем составляет ~50 нм. По-видимому, это наноразмерные кристаллиты шпинели, поскольку для шпинелей характерна октаэдрическая морфология частиц.

Структура полученных порошков на основе всех составов аналогична — представляет собой шпинельную матрицу с распределенными в ней частицами боридов, оксидов и боратов. На рис. 4 приведена микроструктура порошка, полученного в результате СВС, состава 2, где отображена область скопления частиц диборида титана, распределенных в матрице на основе шпинели. Для диборида титана характерно формирование частиц в форме многогранников [29].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований методом CBC получены композиционные материалы на основе алюмомагниевой шпинели с различным содержанием катионов алюминия: MgAl₃O₄,



Рис. 2. Общий вид морфологии полученных порошков.



Рис. 3. Микроструктура порошка, полученного в результате СВС, состава 1.

 $MgAl_2O_4$, $MgAlO_4$, $Mg_{1.5}Ti_{1.5}O_4$. Показано, что при изменении соотношения магния и алюминия в составе исходной шихты происходит изменение фазового состава продуктов синтеза.

Экспериментально установлено, что увеличенное содержание магния по сравнению с алюминием способствует образованию помимо шпинели боратов магния, а увеличение содержания алюми-



	В	0	Mg	Al	Ti
S 1		43.92	13.84	39.66	2.58
S2		46.57	14.41	37.20	1.82
S3	24.26		0.59	1.64	73.51
S4	26.45				73.55

Рис. 4. Микроструктура материала, полученного в результате СВС, состава 2.

ния по сравнению с магнием приводит к образованию алюмомагниевой шпинели с различным содержанием катионов алюминия, также образуются шпинель $MgTi_2O_4$ и дититанат магния $MgTi_2O_5$.

Установлено, что при увеличении температуры горения исследуемых составов происходит изменение морфологии частиц полученных порошков от оскольчатой к губчатой за счет более интенсивного газовыделения в ходе синтеза.

Показано, что частицы полученных порошков имеют композиционную структуру, а именно матрицу на основе алюмомагниевой шпинели с распределенными в ней частицами диборида титана, боратов магния и оксидов. В результате СВС формируются кристаллиты алюмомагниевой шпинели размером ~50 нм.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (Russian Science Foundation) (проект № 20-73-00235).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Статья публикуется по итогам Шестого Междисциплинарного научного форума с международным участием "Новые материалы и перспективные технологии", Москва, 23–26 ноября 2020 г., https://n-materials.ru.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Shen J.C., Zeng H.Y., Gohi B.F.C.A. et al. // J. Nanosci. Nanotechnol. 2020. V. 20. P. 5555. https://doi.org/10.1166/jnn.2020.17875
- Liu Q., Jing Y., Su S. et al. // Opt. Mater. 2020. V. 104. P. 109938. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.109938
- 3. *Ganesh I.* // Int. Mater. Rev. 2013. V. 58. P. 63.
- https://doi.org/10.1179/1743280412y.0000000001
- Khaidukov N.M., Brekhovskikh M.N., Kirikova N.Y. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. P. 1135. https://doi.org/10.1134/S0036023620080069
- Radishevskaya N., Lepakova O., Karakchieva N. et al. // Metals. 2017. V. 7. P. 295. https://doi.org/10.3390/met7080295
- 6. *Yeh C.-L., Chen Y.-C.* // Crystals. 2020. V. 10. P. 210. https://doi.org/10.3390/cryst10030210
- Yang F., Yuan Y., Li J. et al. // J. Mater. Sci: Mater. Electron. 2020. V. 31. P. 17375. https://doi.org/10.1007/s10854-020-04293-8
- Wang X., Tian Y., Hao J. // J. Eur. Ceram. Soc. 2020. V. 40. P. 6149. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.07.008
- 9. Nassajpour-Esfahani A.H., Emadi R., Alhaji A. // J. Alloys Compd. 2020. V. 830. P. 154588. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154588
- 10. *Yeh C.-L., Chen Y.-C.* // Molecules. 2019. V. 25. P. 83. https://doi.org/10.3390/molecules25010083
- Panasyuk G.P., Kozerozhets I.V., Danchevskaya M.N. et al. // Dokl. Chem. 2019. V. 487. P. 218. https://doi.org/10.1134/s0012500819080019
- Hao Y., Wang S., Zhang K.B. // Mater. Chem. Phys. 2020. V. 253. P. 123323. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123323
- Hormozi R.A., Tavakkoli H., Shabari A.R. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. P. 1093. https://doi.org/10.1134/S0036023620070104
- Panasyuk G.P., Kozerozhets I.V., Voroshilov I.L. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 89. P. 592. https://doi.org/10.1134/S0036024415040196
- Baqiya M.A., Taufiq A., Sunaryono et al. Synthesis, Properties and Applications. Rijeka: Intech Europe, 2017. 303 p. https://doi.org/10.5772/66293
- Wang Y., Li H.X., Li X.G. et al. // Rsc. Advances. 2020.
 V. 10. № 67. P. 40815. https://doi.org/10.1039/d0ra08387a
- Motloung S.V. // Mater. Res. Express. 2019. V. 6. № 11. P. 116327. https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab51ca
- Hao Y., Wu K.P. // J. Mater. Sci. Mater. Electron. 2019. V. 30. № 14. P. 13151. https://doi.org/10.1007/s10854-019-01678-2
- Ozdemir H., Oksuzomer M.A.F. // Powder Technol. 2020. V. 359. P. 107. https://doi.org/10.1016/j.powtec.2019.10.001
- Halder R., Bandyopadhyay S. // Mater. Chem. Phys. 2019. V. 235. P. 121736. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.121736

- Ren X.M., Ma B.Y., Zhang G.L. et al. // Mater. Chem. Phys. 2020. V. 252. P. 123309. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123309
- 22. Obradovic N., Fahrenholtz W.G., Filipović S. et al. // Ceram. Int. 2019. V. 45. № 9. P. 12015. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.03.095
- Shaikh N., Patel K., Pandian S. et al. // Arab. J. Geosci. 2019. V. 12. № 17. P. 538. https://doi.org/10.1007/s12517-019-4696-2
- 24. Merzhanov A.G. // Dokl. Phys. Chem. 2010. V. 434. P. 159. https://doi.org/10.1134/s0012501610100015

- 25. Levashov E.A., Mukasyan A.S., Rogachev A.S. et al. // Int. Mater. Rev. 2017. V. 64. № 4. P. 203. https://doi.org/10.1080/09506608.2016.1243291
- 26. *Isobe M., Ueda Y.* // J. Alloys Compd. 2004. V. 383. P. 85. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.04.013
- 27. Huang J., Zhou H., Wang N. et al. // J. Mater. Sci.: Mater. Electron. 2017. V. 28. P. 4565. https://doi.org/10.1007/s10854-016-6092-y
- Sun T., Xiao H.N., Cheng Y. et al. // Ceram. Int. 2009. V. 35. № 3. P. 1051. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2008.04.017
- 29. Bazhin P.M., Stolin A.M., Konstantinov A.S. et al. // Dokl. Chem. 2019 V. 488. P. 246. https://doi.org/10.1134/S0012500819090039

1008