

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССОВ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ

УДК 536.46+546

DOI: 10.17223/24135542/3/4

О.В. Львов, А.Ю. Назарова, Н.Г. Касацкий, Н.И. Радишевская

*Научно-исследовательский отдел структурной макрокинетики
Томского научного центра СО РАН (г. Томск, Россия)*

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез шпинельсодержащих пигментов в системе $\text{ZnO-MgO-CoO-Al}_2\text{O}_3$

Методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза получены керамические пигменты шпинельного типа в системах $\text{ZnO-CoO-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{ZnO-MgO-CoO-Al}_2\text{O}_3$. Установлено, что на малых образцах (диаметром 10–20 мм) в результате обеспечения их равномерного прогрева за короткое время наблюдается устойчивый режим послойного горения. Недостаточный прогрев шихты на средних и больших образцах (диаметром 60–90 мм) может привести к потере устойчивости стационарного режима, который переходит в спиновый. Спиновый очаг формируется за счет перераспределения температур в сечении образца. В области повышенных температур пигмент приобретает темный цвет и связан с частичным разрушением пигмента. При послойном горении ($T_{\text{max}}=1600^\circ\text{C}$) в процессе твердофазной реакции шпинель кристаллизуется в виде октаэдров и плоских треугольных пластинок. В результате повышения температуры (~1700–1800°C) в процессе СВС образуются субоксиды алюминия, наблюдается эпитаксиальный рост слоев шпинели, начинающийся с возникновения на подложке отдельных зародышей, и протекающий по ПК-механизму. В условиях ускоренного роста образуются реберные формы скелетовидных кристаллов. Температура синтеза пигментов определяется соотношением $m\text{Al}_2\text{O}_3/m\text{Al}$. При температурах $\geq 2000^\circ\text{C}$ ($m\text{Al}_2\text{O}_3/m\text{Al} \leq 5,8$) происходит разрушение шпинели с образованием корунда, оксида кобальта CoO и частично обращенной шпинели. В результате механоактивации шихты, продукты синтеза из газовой фазы не обнаруживаются, что связано с преобладанием термитных реакций СВС процесса над прямым окислением алюминия являющиеся ведущими реакциями СВС процесса, возникновении зародышей новых фаз, приводящих к снижению температур синтеза шпинелей. Тщательное перемешивание шихты приводит к увеличению полноты синтеза шпинелей. В продуктах синтеза значительно снижается количество металлического кобальта, однако фаза $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ сохраняется. В процессе сгорания НПА в продуктах синтеза образуется нитрид алюминия AlN . В процессе получения алюмошпинелей с использованием порошков различных марок (АСД-1, АСД-4, НПА) нитрид алюминия не образуется что, возможно, связано с образованием MgAl_2O_4 из AlN . Отсутствие связанного азота в пигментах подтверждено методом дистилляции по Кьельдалю. Состав продуктов подтвержден рентгенофазовым и ИК-спектроскопическим анализами.

Ключевые слова: шпинель; керамические пигменты; алюминий; самораспространяющийся высокотемпературный синтез.

Существует ограниченное число кристаллических систем, способных сохранять свои цветовые свойства при высоких температурах. К ним относятся шпинели, представляющие собой сложные оксиды, имеющие кубическую сингонию [1]. Для шпинелей характерны высокотемпературные условия образования, поэтому технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) шпинельсодержащих пигментов является перспективной. Она обладает рядом преимуществ по сравнению с традиционными – керамическим и золь-гель методом. Это высокие температуры, достигаемые за счет экзотермических реакций синтеза, быстрота протекания процессов, простота оборудования, экологичность.

Как правило, СВ-синтез шпинельсодержащих пигментов проводился в режиме послойного горения, однако с использованием образцов больших диаметров в некоторых случаях наблюдался спиновый режим горения, отрицательно сказывающийся на цветовых характеристиках пигментов.

Целью работы является изучение влияния температуры синтеза пигментов и режимов горения на фазовый состав и структуру продуктов, образующихся в результате химических превращений в волне горения.

Для синтеза пигментов шпинельного типа применялись оксиды: ZnO , MgO , Al_2O_3 , Co_2O_3 , Co_3O_4 квалификации «ч» и «хч». В качестве металла-восстановителя использовался порошок алюминия марки АСД-4. Механо-активацию шихт пигментов осуществляли в планетарной мельнице МЗ (45 г), объем барабанов которой составлял 10 дм^3 с загружаемой массой смеси в 50 г (масса смеси : масса шаров = 1 : 6). Синтез пигментов проводился на воздухе при атмосферном давлении. Смеси засыпались в стаканчики из металлической сетки диаметром 10, 20, 40, 60, 80, 90 мм, которые помещались в печь сопротивления. Пигменты на основе алюмокобальтовых шпинелей, с использованием шихт насыпной плотности, были получены в системах $\text{ZnO-CoO-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{ZnO-MgO-CoO-Al}_2\text{O}_3$. Для обеспечения стационарного режима послойного горения смесь подогревалась до температур $300\text{--}500^\circ\text{C}$, поджиг осуществлялся от электроспиральи с торца образца. Для контроля температуры подогрева и температур синтеза применялись вольфрам-рениевые термодпары, помещенные на поверхности и в центре образцов. Идентификацию исходных компонентов и продуктов реакций проводили при помощи рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРОН-УМ1 (фильтрованное $\text{Co K}\alpha$ -излучение) и инфракрасной спектроскопии в области $1\,200\text{--}400\text{см}^{-1}$ на ИК-Фурье спектрометре Nicolet 5700 на приставке диффузного отражения в KBr, для изучения микроструктуры полученных пигментов использовалась растровая электронная микроскопия (Philips SEM 515).

Используя смеси оксидов металлов с алюминием, выступающим в качестве восстановителя, СВС методом с применением МА шихты в системе $\text{ZnO-MgO-CoO-Al}_2\text{O}_3$ можно получить практически однофазный продукт реакции – шпинель состава $\text{Zn}_x\text{Mg}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{Al}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0,3$; $0 \leq y \leq 5$), что подтверждается рентгенофазовым анализом (рис. 1, кривая 3).

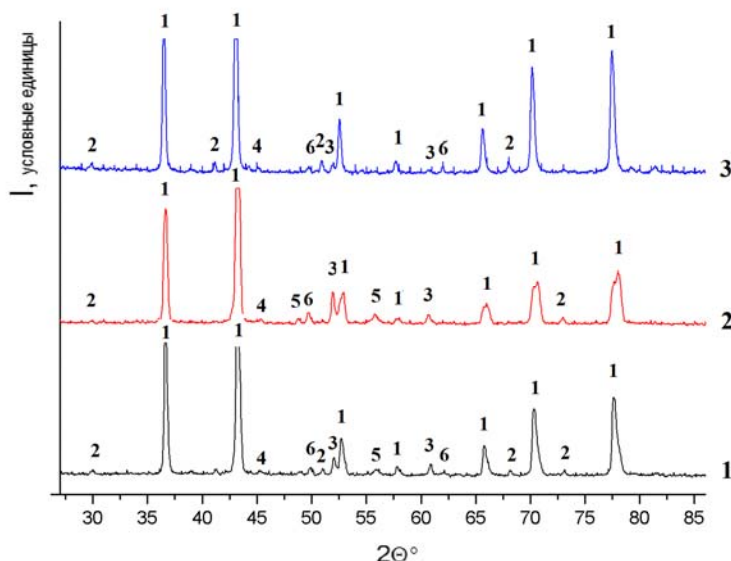


Рис. 1. Дифрактограммы продуктов синтеза СВС-пигментов системы $\text{MgO-ZnO-CoO-Al}_2\text{O}_3$: 1 – голубой пигмент (спиновый режим) без МА; 2 – темно-синий пигмент (спиновый режим) без МА; 3 – голубой пигмент (режим послойного горения) с МА, где 1 – шпинель $\text{Zn}_x\text{Mg}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{Al}_2\text{O}_4$, 2 – $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$; 3 – Co (Cubic); 4 – обращенная шпинель Co_2AlO_4 ; 5 – Co (Hexagonal); 6 – $\text{Mg}_5\text{Al}_4\text{O}_{11}$

Важной особенностью СВС тугоплавких пигментов является протекание одновременно двух и более параллельных реакций окисления алюминия (реакции 1–3), вызывающих разогрев шихты до температур синтеза самих шпинелей ($>1\,000^\circ\text{C}$), образующихся также с выделением тепла (реакция 4) (табл. 1).

В результате окисления алюминия наблюдается резкое повышение температур горения, значения которых превышают температуры плавления образующихся шпинелей (табл. 2). Так, например адиабатическая температура горения реакции 3 достигает $3\,174\text{ K}$ [2].

Для обеспечения спокойного стационарного горения при СВ-синтезе и предотвращения получения алюмошпинелей в расплавленном состоянии в шихту добавляют инертные вещества. В качестве инерта используется оксид Al_2O_3 , играющий в процессе синтеза двойную роль. При малых температурах синтеза он является инертным веществом, при высоких – исходным компонентом синтезируемых шпинелей.

Как показали исследования, при получении алюмокобальтового пигмента системы $\text{MgO-ZnO-CoO-Al}_2\text{O}_3$ СВС методом максимальная температура синтеза достигала $1\,600^\circ\text{C}$ за короткое время, при этом на образцах с диаметрами 10, 15 и 20 мм наблюдался плоский фронт (рис. 2, а), который нарушался с использованием образцов большего диаметра. Это приводило к искривлению фронта горения. Аналогичные результаты получе-

ны и в системе $\text{ZnO-CoO-Al}_2\text{O}_3$. Искривление фиксировалось вольфрамовыми термопарами, помещенными в центр образца и с его поверхности. На рис. 2, б представлена винтообразная спиновая волна, полученная на образце диаметром 60 мм, реализующаяся в результате неустойчивого режима горения при недостаточном прогреве шихты. Спиновый очаг формируется за счет перераспределения температур в сечении образца. Очевидно, что в очаге и прилегающих к нему слоях температура выше средней, а вдали от него – ниже. Участки с повышенной температурой синтеза окрашены в темно-синий цвет.

Таблица 1

Реакции, протекающие в результате СВ-синтеза пигментов шпинельного типа

Стадии СВС процесса	Реакции СВС процесса	
I	Окисление алюминия	$4\text{Al}+3\text{O}_2=2\text{Al}_2\text{O}_3+3350 \text{ кДж} \quad (1)$
	Алюмотермические реакции	$\text{MeO}+2\text{Al}+\text{O}_2=\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Me} \quad (2)$
		$3\text{Co}_3\text{O}_4+8\text{Al}=4\text{Al}_2\text{O}_3+9\text{Co}+3983,2 \text{ кДж} \quad (3)$
II	Синтез шпинелей	$\text{MeO}+\text{Al}_2\text{O}_3=\text{MeAl}_2\text{O}_4 \quad (4)$, где $\text{Me}=\text{Co}, \text{Zn}, \text{Mg}$
III	Пост-процессы	$2\text{Co}+\text{O}_2=2\text{CoO} \quad (5)$
		$\text{MeO}+\text{Al}_2\text{O}_3=\text{MeAl}_2\text{O}_4 \quad (6)$
		$\Gamma-\text{Al}_2\text{O}_3, \theta-\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha-\text{Al}_2\text{O}_3 \quad (7)$

Таблица 2

Физические свойства алюмошпинелей

Формула	Кристаллическая сингония	$-\Delta H_{298}^\circ$ шпинелей, кДж/моль	Плотность, кг/м ³	$T_{\text{пл}}$, °С	Твердость по Моосу	Цвет
MgAl_2O_4 (шпинель)	кубич.	2307,8	3,58	2135	8	белый
CoAl_2O_4 (тенарова синь)	кубич.	1988,7	4,37	1960	>7	синий
ZnAl_2O_4 (ганит)	кубич.	2068,7	4,58	1930	7,5÷8	белый

Изучение микроструктуры образцов показало, что в результате послыного горения в процессе твердофазной реакции шпинель кристаллизуется в виде октаэдров и плоских треугольных пластинок с раздвоенными углами, являющимися двойниками срастания по плоскости $\{111\}$ грани октаэдра. Изредка встречаются гексагональные кристаллы (рис. 3, а). В результате повышения температуры (~1 700–1 800°С) появляются участки поверхности, на которых происходит эпитаксиальное нарастание одного кристаллического материала на другой (рис. 3, б). Такие участки характерны как для темно-синих слоев образцов, полученных в спиновом режиме, так и для образцов с пониженным содержанием инерта в шихте. Эпитаксиальный рост слоев начинается с возникновения на подложке отдельных зароды-

шей, которые в дальнейшем разрастаются, образуя реберные формы скелетовидных кристаллов шпинели. Этот механизм роста можно отнести к ПК-механизму (пар–кристалл). Очень часто такие кристаллы возникают в условиях ускоренного роста [3].

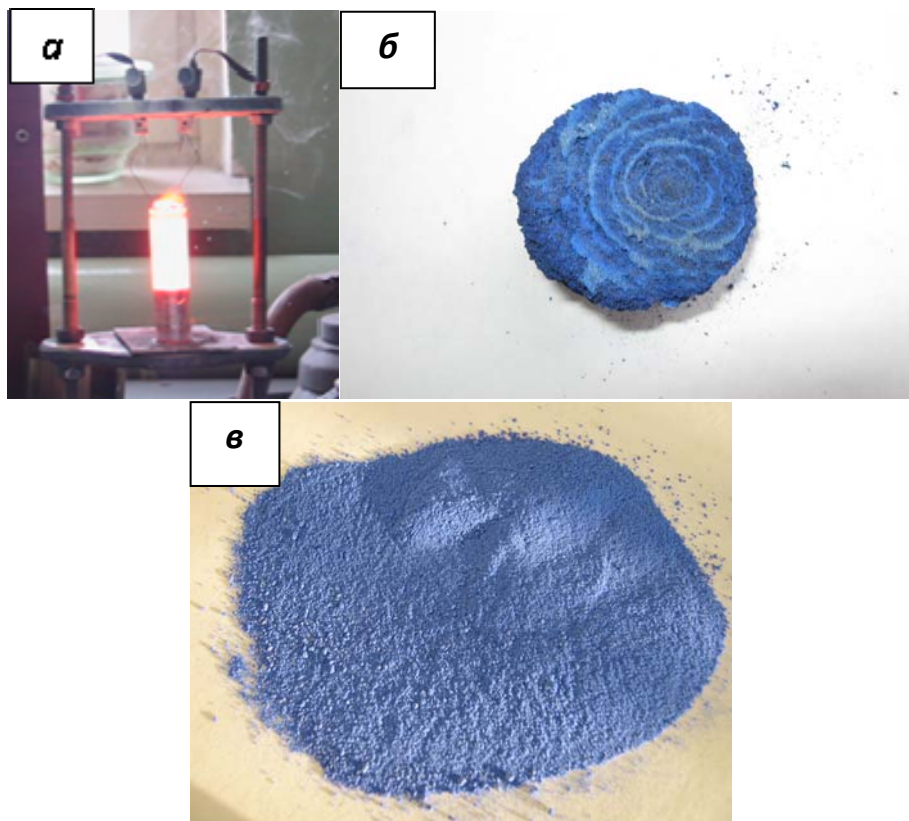


Рис. 2. Режим послойного горения ($\varnothing$ 20 мм) (а); винтообразная спиновая волна ($\varnothing$ 60 мм, поперечный разрез) (б); внешний вид пигмента системы $\text{MgO-ZnO-CoO-Al}_2\text{O}_3$, синтезированный в режиме послойного горения (в)

Рентгенофазовый анализ темно-синего пигмента, полученного при температуре 1 800°C без использования механоактивации шихты (см. рис. 1, кривая 2), показал, что на больших углах происходит раздвоение дифракционных максимумов шпинели, что также свидетельствует о наличии двух модификаций шпинелей, имеющих схожие параметры кристаллических решеток. Известно, что процесс эпитаксии особенно легко осуществляется, если параметры обеих решеток различаются не более чем на 10% [3]. Кроме того, в образцах обнаруживается металлический кобальт, что нежелательно при получении пигментов.

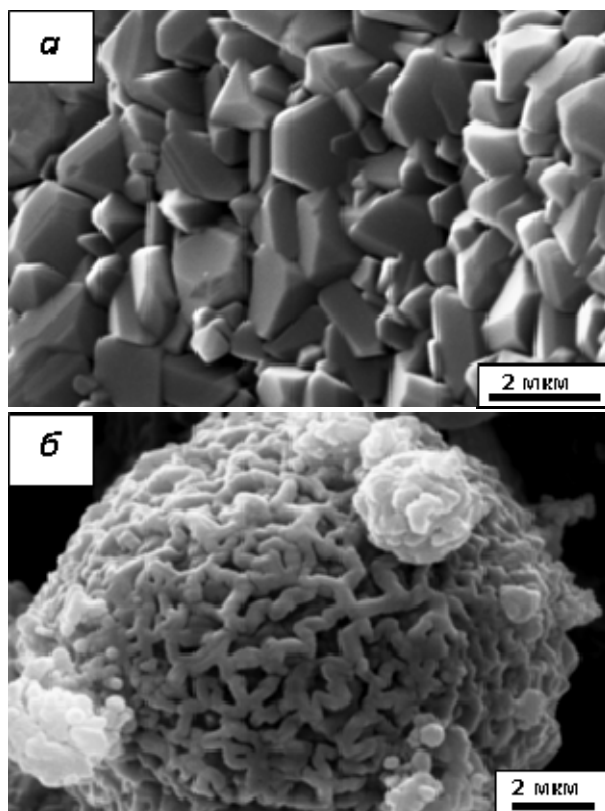
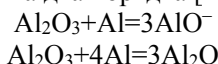


Рис. 3. Микрофотографии продуктов СВ-синтеза пигментов шпинельного типа системы $\text{MgO-ZnO-CoO-Al}_2\text{O}_3$, исходная шихта которой состоит из смеси: ZnO , MgO , Al_2O_3 , Co_3O_4 , Al , где *a* – продукты синтеза пигмента в режиме послыонного горения ($\varnothing$ 20 мм); *б* – эпитаксиальный рост слоев шпинели в продуктах, синтезированных при повышенных температурах ($\varnothing$ 60 мм)

Из литературных данных известно, что уже при 1 600°C над оксидом алюминия наблюдаются продукты его диссоциации: $\text{Al}_2\text{O}_{(\Gamma)}$, $\text{AlO}^-_{(\Gamma)}$, O , $\text{Al}_{(\Gamma)}$, а с увеличением температуры и в присутствии алюминия летучесть Al_2O_3 повышается примерно на два порядка [4, 5]:



При синтезе пигментов из оксидов переходных металлов в условиях повышенных температур (~1 700–1 800°C), наряду с твердофазной реакцией образования, происходит также синтез шпинелей через газовую фазу. Высокие энтальпии образования алюмошпинелей из субоксидов алюминия благоприятствуют протеканию этих реакций [6]. Возможно образование частично обращенных шпинелей, для которых характерны темные цвета. На рис. 4. приведены ИК-спектры пигментов системы $\text{MgO-ZnO-CoO-Al}_2\text{O}_3$, синтезированные при разных температурах. Температуры синтеза

зависят от соотношения $m\text{Al}_2\text{O}_3/m\text{Al}$ при постоянном содержании других компонентов, где m – массовая доля, %. Пигмент, полученный при температуре 1600°C , имеет структуру шпинели. При $686,8$ и $549,8\text{ см}^{-1}$ наблюдаются полосы поглощения, относящиеся к тетраэдрически- и октаэдрически координированным $[\text{CoO}_4]$ и $[\text{AlO}_6]$. С увеличением температуры синтеза наблюдается расщепление полосы поглощения при $549,8\text{ см}^{-1}$ на две составляющие, что связано, вероятно, с образованием шпинели не только по твердофазной реакции, но и через газовую фазу. При $465,5\text{ см}^{-1}$ проявляется колебание связи, принадлежащее $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. При 2000°C ($m\text{Al}_2\text{O}_3/m\text{Al} \leq 5,8$) происходит частичное разрушение шпинели с образованием корунда и оксида CoO ($674,5$ и $590,8\text{ см}^{-1}$) и частично обращенной шпинели ($1047,6\text{ см}^{-1}$). ИК-спектр серого корунда приведен на рис. 4. Возможно образование метастабильных фаз.

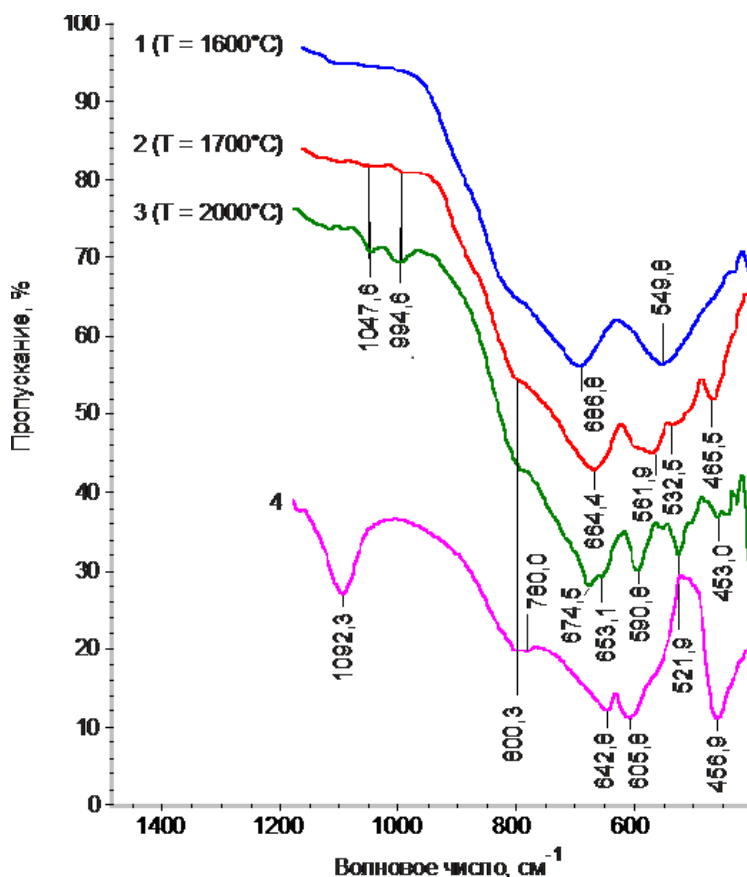
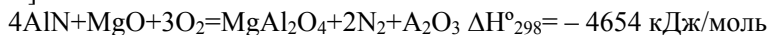


Рис. 4. ИК-спектры пигментов шпинельного типа системы $\text{MgO-ZnO-CoO-Al}_2\text{O}_3$, синтезированные при разных температурах:

1 – 1600°C , 2 – 1700°C , 3 – 2000°C , 4 – серый корунд (для сравнения)

В результате механоактивации шихты продукты синтеза шпинелей из газовой фазы не обнаруживаются, что, по-видимому, связано с преобладанием термитных реакций СВС процесса над прямым окислением алюминия, возникновением зародышей новых фаз, приводящих к снижению температур синтеза шпинелей и уменьшению образования газообразных субоксидов алюминия. Тщательное перемешивание приводит к увеличению полноты синтеза шпинелей, что подтверждается рентгенофазовым анализом. В продуктах синтеза значительно уменьшается количество металлического кобальта, однако фаза $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ сохраняется.

Известно, что в процессе горения нанопорошков алюминия, наряду с оксидом алюминия, образуется его нитрид ($\Delta H^\circ_{298} = +318,2$ кДж/моль) [7]. Однако, как показали исследования, в продуктах синтеза алюмошпинелей с использованием порошков различных марок (АСД-1, АСД-4, НПА) AlN не обнаружен, что, возможно, связано с образованием MgAl_2O_4 по реакции [Там же]:



Химический анализ продуктов синтеза пигментов шпинельного типа на определение связанного азота, производимый методом дистилляции по Кьельдалю, подтвердил отсутствие азота в образцах [8].

Таким образом, для получения пигментов чистых тонов в системе $\text{MgO-ZnO-CoO-Al}_2\text{O}_3$ необходимо проведение синтеза в режиме послыйного горения, что достигается МА и предварительным прогревом шихты. Оптимальная температура синтеза составляет 1600°C .

Литература

1. Масленникова Г.Н., Пищ И.В. Керамические пигменты. М. : ООО РИФ «Стройматериалы», 2009. 224 с.
2. Рогачев А.С., Мукасян А.С. Горение для синтеза материалов. М. : Физматлит, 2013. 400 с.
3. Гиваргизов Е.И. Рост нитевидных и пластичных кристаллов из пара. М. : Наука, 1977. 304 с.
4. Куликов И.С. Раскисление металлов. М. : Metallurgy, 1975. 504 с.
5. Похил П.Ф., Беляев А.Ф., Фролов Ю.В., Логачев В.С., Коротков А.И. Горение порошкообразных металлов в активных средах. М. : Наука, 1972. 294 с.
6. Рузинов Л.П., Гуляницкий Б.С. Равновесные превращения металлургических реакций. М. : Metallurgy, 1975. 416 с.
7. Громов А.А., Хабас Т.А., Ильин А.П. и др. Горение нанопорошков металлов. Томск : Дельтаплан, 2008. 382 с.
8. Степин В.В., Курбатова В.И., Федорова Н.Д., Стаскова Н.В. Определение малых концентраций компонентов в материалах черной металлургии : справочник. М. : Metallurgy, 1987. 256 с.

Авторский коллектив:

Радишевская Нина Ивановна – канд. техн. наук, снс отдела структурной макрокинетики Томского научного центра СО РАН (г. Томск, Россия). E-mail: vladrad95@mail.ru

Львов Олег Владимирович – инженер Отдела структурной макрокинетики Томского научного центра СО РАН. E-mail: Lvov@vtomske.ru

Касацкий Николай Григорьевич – снс отдела структурной макрокинетики ТНЦ СО РАН (г. Томск, Россия). E-mail: combustion2005@yandex.ru

Назарова Анастасия Юрьевна – мнс отдела структурной макрокинетики ТНЦ СО РАН. E-mail: cay@sibmail.com

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2016, 1 (3), 35–44. DOI: 10.17223/24135542/3/4

O.V. L'vov, A.Yu. Nazarova, N.G. Kasatsky, N.I. Radishevskaya

*Research Department for Structural Macrokinetics, Tomsk Scientific Center SB RAS
(Tomsk, Russia)*

Self-propagating high-temperature synthesis of spinel-containing pigments in the ZnO–MgO–CoO–Al₂O₃ system

The ceramic spinel-type pigments were obtained by the self-propagating high-temperature synthesis in the ZnO–CoO–Al₂O₃ and ZnO–MgO–CoO–Al₂O₃ systems. A stable mode of layered combustion is found to be observed for the small samples (10–20 mm in diameter) due to the uniform heating in a short time. The insufficient heating of the green mixture leads to the decrease in the stability of the stationary mode that passes into a spin mode for the small and large samples (60–90 mm in diameter). The spin effect is formed by the temperature redistribution in the cross-section of the sample. Dark color of the pigment indicates the higher temperatures and is connected with the partial destruction of the pigment. In the layered combustion ($T_{\max} = 1600^{\circ}\text{C}$) a spinel crystallizes as octahedrons and flat triangular plates during the solid-phase reaction. The temperature increase ($\sim 1700\text{--}1800^{\circ}\text{C}$) during the SHS process leads to the formation of aluminum suboxides and the epitaxial growth of spinel layers starting with the appearance of individual embryos on the substrate and developing according to the PC mechanism. The edge skeleton crystals are formed under conditions of the accelerated growth. The pigment synthesis temperature is determined by the ratio $m\text{Al}_2\text{O}_3/m\text{Al}$. The spinel is damaged to form corundum, cobalt oxide CoO and a partially inverse spinel at the temperatures $\geq 2000^{\circ}\text{C}$ ($m\text{Al}_2\text{O}_3/m\text{Al} \leq 5.8$). The mechanical activation of the green mixture leads to the fact that the synthesis products from the gas phase can not be found due to the predominance of the termite SHS-process reactions over the direct oxidation of aluminum, which are the leading SHS-process reactions and the appearance of new phase embryos that lead to the decrease in the spinel synthesis temperature. Intimate mixing of the green mixture increases the completeness of the spinel synthesis. The amount of metal cobalt is significantly reduced in the synthesis products, but the $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ phase is maintained. During NPA combustion, aluminum nitride (AlN) is formed in the synthesis products. If aluminate spinels are obtained using the powders of different grades (ASD-1, ASD-4, NPA) then aluminum nitride is not formed, perhaps, due to the formation of MgAl_2O_4 from AlN. The absence of fixed nitrogen in the pigments is confirmed by the Kjeldahl distillation method. The composition of the products is confirmed by the X-ray and IR spectroscopic analysis.

Keywords: spinel; ceramic pigments; aluminum, SHS.

References

1. Maslennikova G.N., Pishch I.V. Ceramic Pigments. M.: OOO RIF "Stroimaterialy", 2009. 224 p.
2. Rogachev A.S., Mukasyan A.S. Combustion for the Synthesis of Materials. M.: FIZMATLIT, 2013. 400 p.

3. *Givargizov E.I.* Growth of Filamentary and Ductile Crystals from the Vapor. M.: Nauka, 1977. 304 p.
4. *Kulikov I.S.* Metal Deoxidation. M.: Metallurgy, 1975. 504 p.
5. *Pokhil P.F., Belyaev A.F., Frolov Yu.V., Logachev V.S., Korotkov A.I.* Combustion of Powdered Metals in Active Media. M.: Nauka, 1972. 294 p.
6. *Ruzinov L.P., Gulyanitsky B.S.* Equilibrium Conversion of Metallurgical Reactions. M.: Metallurgy, 1975. 416 p.
7. *Gromov A.A., Khabas T.A., Ilyin A.P., etc.* Combustion of Metal Nanopowders. Tomsk.: Deltaplan, 2008. 382 p.
8. *Stepin V.V., Kurbatova V.I., Fedorova N.D., Stashkova N.V.* Determination of Small Concentrations for the Material Components in the Iron and Steel Metallurgy. Reference Book. M: Metallurgy, 1987. 256 p.

Information about authors:

Radishevskaya Nina I., PhD in Technical Sciences, Senior Researcher at the Department for Structural Macrokinetics of Tomsk Scientific Center, SB RAS. (Tomsk, Russia). E-mail: vladrad95@mail.ru

L'vov Oleg V., Engineer at the Department for Structural Macrokinetics of Tomsk Scientific Center, SB RAS (Tomsk, Russia). E-mail: Lvov@vtomske.ru.

Nazarova Anastasiya Yu., PhD in Technical Sciences, Junior Researcher at the Department for Structural Macrokinetics of Tomsk Scientific Center, SB RAS (Tomsk, Russia). E-mail: cay@sibmail.com

Kasatsky Nikolay G., Senior Researcher at the Department for Structural Macrokinetics of Tomsk Scientific Center, SB RAS (Tomsk, Russia). E-mail: combustion2005@yandex.ru