

УДК 536.46+546

DOI: 10.17223/24135542/1/4

**О.В. Львов, Н.Г. Касацкий, Н.И. Радишевская**

*Томский научный центр СО РАН (г. Томск, Россия)*

## **Влияние механической активации на фазовый состав и структуру шпинельсодержащих СВС-пигментов**

*Методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза с использованием механической активации исходных компонентов 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 механоактивация шихт пигментов в планетарной мельнице МЗ с ускорением 45g в течение 60 с приводит к снижению начальной температуры СВ-синтеза на 170°C. Увеличение полноты синтеза шпинелей подтверждено ИК-спектроскопическим, рентгенофазовым, микрорентгеноспектральным анализами, световой и сканирующей электронной микроскопией.*

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

Кобальтовые шпинельсодержащие пигменты относятся к лучшим пигментам сине-голубой гаммы в керамическом производстве [1]. Обычно их синтезируют печным или золь-гель методами. С помощью метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) были получены пигменты шпинельного типа в системах  $\text{ZnO-CoO-Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{ZnO-MgO-CoO-Al}_2\text{O}_3$ . Быстрота протекания процессов, простота оборудования, высокие температуры, достигаемые за счет использования внутренней химической энергии системы, являются достоинствами данного метода. Для улучшения качества получаемых пигментов применялась механоактивация (МА) смесей исходных компонентов.

Цель данной работы – изучение влияния механоактивации на основные параметры СВ-синтеза, фазовый состав, структуру и дисперсность пигментов на основе шпинелей.

### **Экспериментальная часть**

В качестве исходных компонентов использовались порошки оксидов кобальта ( $\text{Co}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ), цинка, магния, алюминия, нитрат магния и порошков алюминия АСД-4. Механическая активация исходных реакционных смесей осуществлялась в воздушной среде в шаровой планетарной мельнице МЗ с ускорением 45 g. Использовались барабаны объемом 10 дм<sup>3</sup>, масса загружаемой шихты составляла 50 г при соотношении массы порошка к массе шаров, равном 1:6.

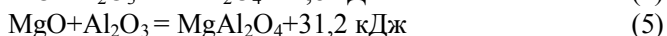
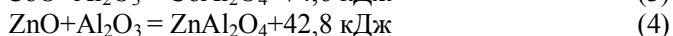
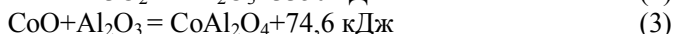
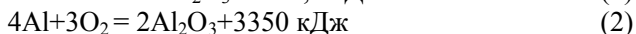
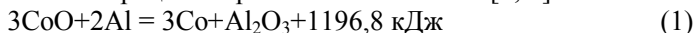
Синтез пигментов методом СВС проводился в установке постоянного давления с подогревом на воздухе при атмосферном давлении. Смеси засыпали в сетчатые стаканчики из нержавеющей стали диаметром от  $2,0 \cdot 10^{-2}$  до  $8,0 \cdot 10^{-2}$  м, которые помещали в печь сопротивления установки. Зажигание образцов осуществлялось с торцевой поверхности образца от поджигающей спирали. Температура контролировалась с помощью W-Re термопар, помещенных в центр образцов.

Идентификацию исходных и готовых продуктов СВ-синтеза проводили с помощью рентгенофазового анализа (дифрактометр ДРОН-УМ1, фильтрованное  $\text{Co K}_\alpha$ -излучение), микрорентгеноспектрального анализа (анализатор Camebax-Microbeam) и инфракрасной спектроскопии (ИК-Фурье спектрометр Nicolet 5700). Для изучения микроструктуры полученных пигментов использовались оптическая микроскопия (Axiovert 200M) и растровая электронная микроскопия (Philips SEM 515). Термический анализ исходных шихт пигмента системы  $\text{ZnO-MgO-CoO-Al}_2\text{O}_3$  до и после механоактивации проводился на анализаторе SDT Q600 в интервале температур 25–1 200°C со скоростью нагрева 20°C/мин на воздухе. Дисперсный состав пигментов определялся методом динамического светорассеяния на приборе ZETASIZER NANO ZS (Malvern «Mastersizer-2000»).

Пигменты шпинельного типа сине-голубой гаммы получены на основе алюмокобальтовой шпинели  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ . Для улучшения цветовых характеристик и получения различных оттенков в состав шихты вводились добавки – оксиды или нитраты цинка и магния.

### Результаты и их обсуждение

В процессе СВ-синтеза пигментов окисление алюминия, осуществляемое через прямое окисление алюминия и термитную реакцию с оксидом кобальта, приводит к саморазогреву шихты до температуры выше 1 000°C, после которой начинается процесс образования шпинелей [2, 3]:



Как видно из рис. 1, процесс синтеза кобальтсодержащих пигментов системы  $\text{ZnO-MgO-CoO-Al}_2\text{O}_3$  в режиме теплового взрыва методом СВС протекает в течение 3 мин.

Использование МА снижает начало синтеза пигментов ~ на 170°C – от температуры 650°C, близкой к температуре плавления алюминия, до 480°C ( $T_0$ ). Максимальная температура синтеза ( $T_{\text{max}}$ ) после МА также незначительно уменьшается. Изменение  $\Delta T = T_0 - T_{\text{max}}$  с 1 100 до 1 250°C указывает на увеличение полноты синтеза шпинелей. Термический анализ шихты пигмента системы  $\text{ZnO-MgO-CoO-Al}_2\text{O}_3$  до и после механоактивации в планетарной мельнице МЗ показал, что измельчение в течение 60 с приво-

дит к разложению оксида  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , о чем свидетельствует отсутствие эндозффекта при температуре  $912,8^\circ\text{C}$  на кривой ДСК (дифференциальной сканирующей калориметрии) с МА (рис. 2).

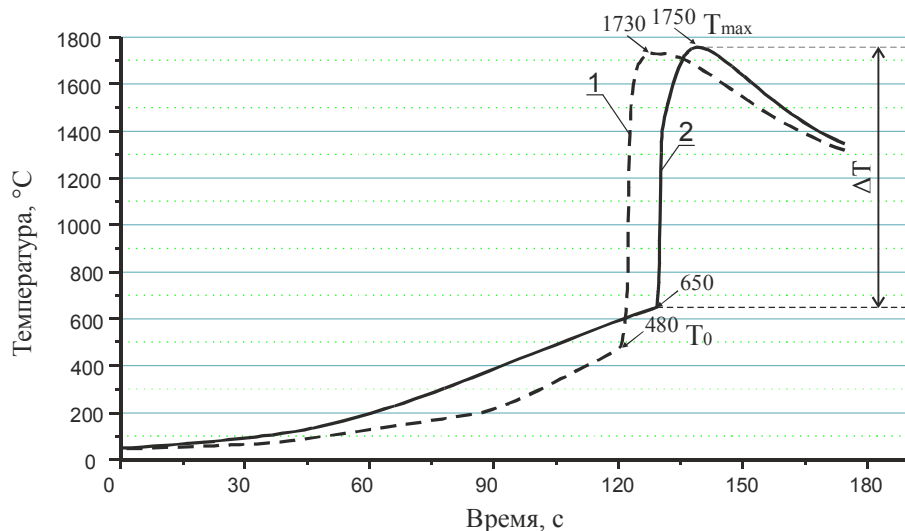


Рис. 1. Термограммы СВ-синтеза смеси, состоящей из  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}$ , пигмента системы  $\text{ZnO-MgO-CoO-Al}_2\text{O}_3$  с использованием МА шихты в течение 60 с в планетарной мельнице МЗ (1) и без МА (2)

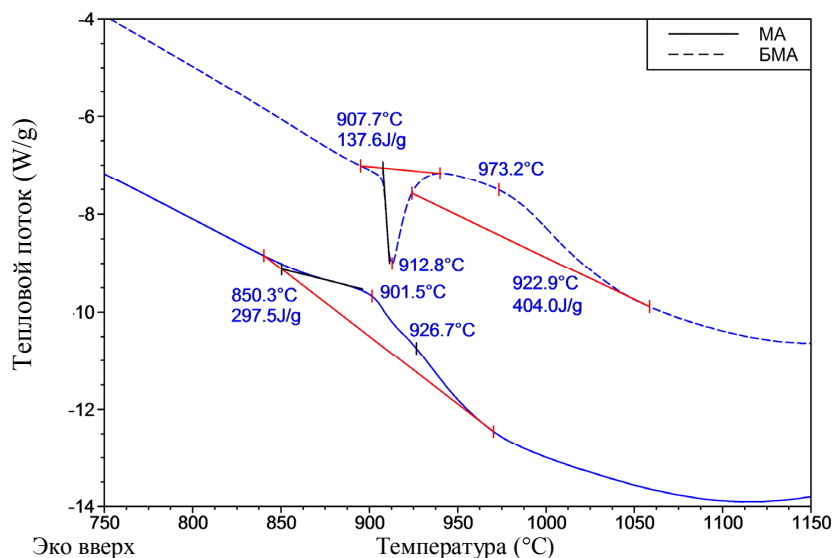


Рис. 2. Фрагмент кривой ДСК термического анализа шихты для синтеза пигмента системы  $\text{ZnO-MgO-CoO-Al}_2\text{O}_3$  с МА (—) и без МА (---)

Окисление частиц алюминия в механоактивированной шихте начинается при 850°C, в отличие от шихты пигмента без МА – 950°C. Выделяются два небольших максимума при 901,5 и 926,7°C, связанные с окислением алюминия через термитную реакцию и прямое окисление.

Отличие в температурах начала окисления алюминия (см. рис. 1, 2), входящего в состав шихты, на термоанализаторе и в СВС установке связано с различными скоростями нагрева образцов. При высоких скоростях нагрева смеси (СВС процесс) оксидный слой на частицах алюминия начинает растрескиваться вследствие неравномерного объемного расширения. Известно, что коэффициент термического расширения  $\beta_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 8,6 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ , а  $\beta_{\text{Al}} = 33,5 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$  [4]. Тепловыделение за счет реакций окисления металла начинает превышать теплототери в окружающую среду, что вызывает существенный саморазогрев частиц.

Отличие температур начала синтеза до и после МА связано не только с измельчением компонентов шихты, образованием различного рода дефектов, но и с возникновением зародышей новых фаз (рис. 3, в), что доказывается также методом ИК-спектроскопии.

В продуктах синтеза без использования МА присутствуют частицы кобальта, окруженные оксидной оболочкой (рис. 4, а). Рентгенофазовый и микрорентгеноспектральный анализы подтверждают это.

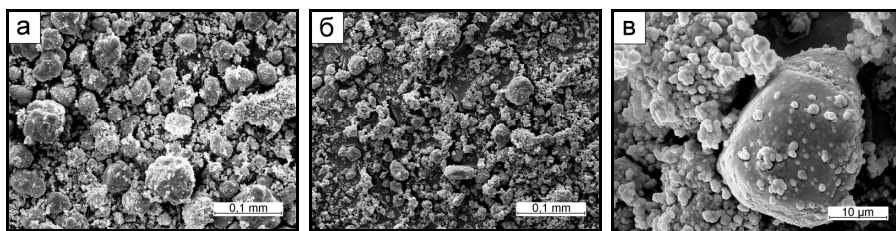


Рис. 3. Микрофотографии шихты пигмента системы ZnO-MgO-CoO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> без МА (а) и с МА – 60 с (б, в) (Philips SEM 515)

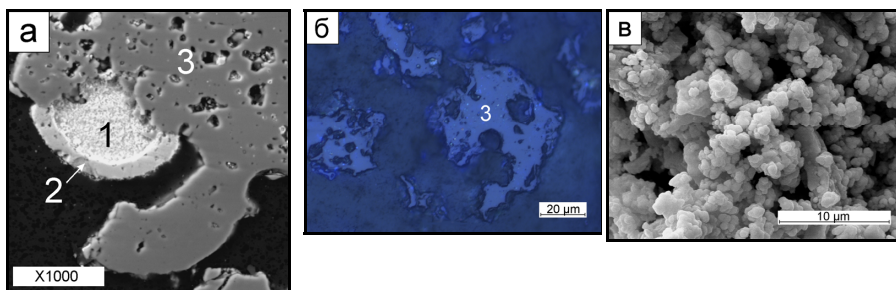


Рис. 4. Микрофотографии шлифов продуктов СВ-синтеза пигмента системы ZnO-MgO-CoO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> без использования механоактивации шихты (Camebax,  $\times 1000$ ) (а), с использованием механоактивации шихты в течение 60 с в планетарной мельнице МЗ (Axiovert 200M) (б) и (Philips SEM 515) (в); где 1 – Co, 2 – CoO, 3 – шпинель

В результате механоактивации размер зерен шпинели в продуктах СВ-синтеза уменьшается и составляет  $\sim 1$  мкм (Philips SEM 515) (см. рис. 4, в).

Металлические включения кобальта, выделившегося в результате термитной реакции, не обнаруживаются, что указывает на однородность СВС-продукта (см. рис. 4, б). Это, возможно, связано с зафронтальными пост-процессами, в результате которых происходят окисление мелких частичек кобальта и образование шпинели  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ .

Отсутствие подплавленных и спекшихся участков поверхности на микроструктурах пигмента после МА подтверждает то, что при использовании механоактивации реализуется преимущественно твердофазный механизм образования шпинелей. Продукт представляет собой рассыпчатый мелкодисперсный порошок, что является большим достижением в СВС процессах. Средний определяемый диаметр частиц после измельчения продукта в шаровой мельнице в течение 30 мин составляет 5,33 мкм. Доля самых крупных частиц размером 28 мкм незначительна и не превышает 0,2%.

Близость параметров решеток шпинелей  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  и  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  способствует образованию между ними твердых растворов замещения  $\text{Zn}_x\text{Mg}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{Al}_2\text{O}_4$ , где  $0 \leq (x+y) \leq 0,3$ . Увеличение содержания алюмомагнезиальной и алюмоцинковой шпинелей в пигменте изменяет цвет на более светлый.

ИК-спектроскопические исследования образцов пигмента системы  $\text{MgO-ZnO-CoO-Al}_2\text{O}_3$ , синтезированного без использования МА, показали, что продукт синтеза имеет неоднородный состав (рис. 5).

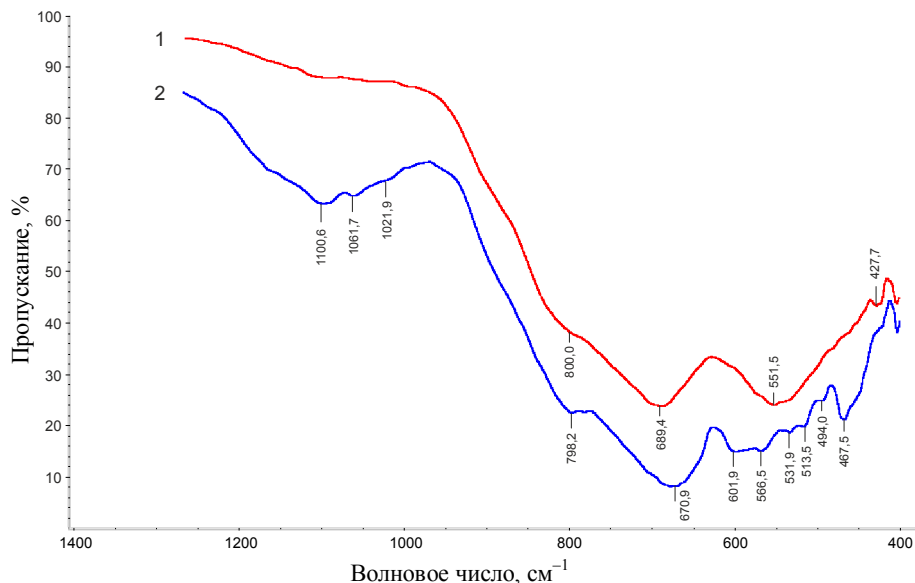


Рис. 5. ИК-спектры пигмента системы  $\text{MgO-ZnO-CoO-Al}_2\text{O}_3$  с использованием механоактивации (1) и без нее (2)

Так, при 670,9 и 566,5 см<sup>-1</sup> наблюдаются колебания связей тетраэдрически координированного кобальта [CoO<sub>4</sub>] и октаэдрически координированного алюминия [AlO<sub>6</sub>] соответственно, относящиеся к алюмокобальтовой шпинели. При 802,9; 1021,9 и 1061,7 см<sup>-1</sup> проявляются колебания связей обращенной шпинели AlCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Полосы поглощения при 1100,2; 601,9 и 467,5 см<sup>-1</sup> относятся к α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Колебания тетраэдрического цинка [ZnO<sub>4</sub>] в ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> наблюдаются при 531,9 см<sup>-1</sup>.

Применение МА шихты увеличивает однородность пигмента, представляющего собой твердый раствор шпинелей состава Zn<sub>x</sub>Mg<sub>y</sub>Co<sub>1-x-y</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. При 689,4 см<sup>-1</sup> наблюдается колебание связей тетраэдрически координированного кобальта [CoO<sub>4</sub>]. Частичная замена [CoO<sub>4</sub>] на [MgO<sub>4</sub>] в структуре шпинели приводит к смещению этой полосы поглощения в высокочастотную область ИК-спектра. Колебания корунда не наблюдаются [5]. Рентгенофазовый анализ подтверждает наличие этих фаз.

### **Заключение**

Использование механоактивации шихты при СВ-синтезе пигментов на основе алюмокобальтовой шпинели системы ZnO-MgO-CoO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> приводит к снижению начальной температуры синтеза на 170°C, синтез пигментов начинается в твердой фазе, глубина превращения конечных продуктов увеличивается. Пигменты на основе алюмокобальтовой шпинели в мелкодисперсном состоянии в процессе СВС получены впервые и могут быть использованы в составе синих и голубых керамических красок.

### **Литература**

1. Масленникова Г.Н., Пицц И.В. Керамические пигменты. М. : ООО РИФ «Стройматериалы», 2009. 224 с.
2. Радишевская Н.И., Львов О.В., Касацкий Н.Г., Чапская А.Ю., Лепакова О.К., Китлер В.Д., Найборошенко Ю.С. // Физика горения и взрыва. 2012. Т. 48, № 1. С. 64–70.
3. Рузинов Л.П., Гуляницкий Б.С. Равновесные превращения металлургических реакций. М. : Металлургия, 1975. 416 с.
4. 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.
5. Барабанов В.Ф. Современные физические методы в геохимии. Л. : Изд-во ЛГУ, 1990. 391 с.

#### **Авторский коллектив:**

**Львов Олег Владимирович**, ведущий инженер отдела структурной макрокинетики Томского научного центра СО РАН (г. Томск, Россия). E-mail: Lvov@vtomske.ru

**Касацкий Николай Григорьевич**, снс отдела структурной макрокинетики ТНЦ СО РАН (г. Томск, Россия). E-mail: Lvov@vtomske.ru

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

**\*O.V. L'vov, N.G. Kasatsky, N.I. Radishevskaya**

*Institution of the Russian Academy of Sciences Tomsk Scientific Center, Siberian Branch,  
Russian Academy of Sciences (Tomsk, Russian Federation)*

*\*E-mail: Lvov@vtomske.ru*

## **INFLUENCE OF MECHANICAL ACTIVATION ON PHASE COMPOSITION AND STRUCTURE OF SHS SPINEL PIGMENTS**

*Ceramic spinel pigments were produced in the ZnO-CoO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZnO-MgO-CoO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> systems by the self-propagating high-temperature synthesis method using mechanical activation of initial components.*

*The powders of cobalt oxides (Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), zinc, magnesium, aluminum, magnesium nitrate and SDA-4 aluminum powder were used as initial components. The SHS synthesis of pigments was conducted in the constant pressure installation heated in air at atmospheric pressure. The samples were ignited from the frontal surface of the sample by an igniting spiral. The temperature was controlled using W-Re thermocouples placed in the center of the samples.*

*Mechanical activation of initial reactionary mixtures was conducted in air in the M3 planetary ball mill with an acceleration of 45 g. The volume of milling drums was 10 dm<sup>3</sup>, the mass of the green mixture was 50g, the ratio between the mass of the powder and the mass of balls was 1: 6.*

*The initial and finished products of SH-synthesis were identified using X-ray diffraction analysis (DRON-UM1, filtered Co K<sub>α</sub>-radiation), electron microprobe analysis (Camebax-Microbeam analyzer) and infrared spectroscopy (IR-Fourier spectrometer Nicolet 5700). Optical microscopy (Axiovert 200M) and scanning electron microscopy (Philips SEM 515) were used to study the microstructure of pigments obtained. Thermal analysis for the green pigment mixtures in the ZnO-MgO-CoO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system was carried out before and after mechanical activation using the SDT Q600 analyzer in the temperature range of 25–1200°C at a heating rate of 20°C/min in air. The dispersed pigment composition was determined by the dynamic light scattering method using the ZETASIZER NANO ZS device (Malvern «Mastersizer 2000).*

*Oxidation of aluminum realized through direct oxidation of aluminum and a thermite reaction with cobalt oxide during the SH-synthesis of pigments was found to result in self-heating of the green mixture up to a temperature above 1000°C and the formation of spinels. Grinding of the green pigment mixtures in the M3 planetary mill with an acceleration of 45g for 60 seconds leads to a decrease in initial temperature of SH-synthesis ( $T_0$ ) at 170°C, i. e. from 650°C to 480°C. The maximum temperature of synthesis ( $T_{max}$ ) also slightly decreases after mechanical activation. The change  $\Delta T = T_0 - T_{max}$  from 1100°C to 1250°C indicates an increase in conversion efficiency of spinels.*

*The difference in the synthesis temperature before and after mechanical activation is connected not only with grinding of green mixture components and the formation of various defects, but also with the occurrence of new nucleating phases.*

*Thermal analysis of the green pigment mixture in the ZnO-MgO-CoO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system after mechanical activation in the M3 planetary mill has shown that there is decomposition of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> oxide to CoO during grinding, as evidenced by the absence of endoeffects at 912.8°C on a curve of differential scanning calorimetry. Metal inclusions of cobalt formed during a thermite reaction are not detected. The absence of the submelting and sintered surface in the finished pigment confirms the fact that mechanical activation of the green mixture leads to the solid-phase mechanism of spinel formation.*

**Keywords:** *spinel; ceramic pigments; aluminum; self-propagating high-temperature synthesis.*