

Влияние механохимической активации на высокотемпературный синтез и фазообразование в системе $\text{ZnO-Co}_3\text{O}_4\text{-Mg(NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-Al}$

О.В. Львов, Н.И. Радишевская, А.Ю. Назарова*

Томский научный центр СО РАН

**lvov-osm@yandex.ru*

Аннотация. Методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в системе $\text{ZnO-Co}_3\text{O}_4\text{-Mg(NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-Al}$ с применением механохимической активации шихты получены кобальтсодержащие пигменты шпинельного типа синего цвета. Исходными компонентами являлись оксиды кобальта Co_3O_4 , цинка ZnO , алюминия Al_2O_3 и шестиводный нитрат магния $\text{Mg(NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$. В качестве металла-восстановителя использовался порошок алюминия промышленной марки АСД-4. Применение механохимической активации шихты существенно влияет на параметры горения системы. Исследованы фазовый состав и структура продуктов синтеза до и после механохимической активации. Состав продуктов подтвержден рентгенофазовым анализом (дифрактометре «ДРОН-2М», фильтрованное Co K_α -излучение). ИК-спектроскопический анализ (ИК-Фурье спектрометр Nicolet 5700) показал, что в процессе механохимической активации шихты происходит выделение воды из шестиводного нитрата магния, о чем свидетельствуют полосы поглощения, относящиеся к свободной воде, наблюдается фазовый переход $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, образуются зародыши новой фазы (шпинели). Морфологические особенности поверхности частиц исходной смеси изучены с применением растровой электронной микроскопии (Philips SEM 515). Микроструктуры продуктов синтеза с применением механохимической активации и без нее исследованы с помощью оптической микроскопии (Axiovert 200M). Механохимическая активация исходных смесей с последующим СВ-синтезом в режиме горения приводит к улучшению цветности пигментов за счет увеличения полноты превращения протекающих реакций.

Ключевые слова: самораспространяющийся высокотемпературный синтез, механохимическая активация, ИК-спектроскопия, шпинель, пигменты, параллельные и последовательные реакции.

1. Введение

Повышение востребованности неорганических пигментов в настоящее время связано с более продолжительными сроками их эксплуатации по сравнению с органическими пигментами. Устойчивые системы окраски шпинелей, химическая стойкость в отношении кислот и щелочей, высокая термостойкость и экологичность позволяют использовать их для окрашивания керамических и строительных изделий, пищевой посуды, пластмасс, резины и др. Пигменты на основе шпинелей хорошо показали себя также при окрашивании полимеров, используемых для 3D-печати. Получают пигменты шпинельного типа различными способами. Основными из них являются керамический и золь-гель метод с последующей высокотемпературной обработкой [1–3]. Однако вопросы энергосбережения при производстве тугоплавких материалов становятся все более определяющими. Разработан энергоэффективный способ получения шпинельсодержащих композиционных материалов методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [4–9]. Главное отличие СВ-синтеза шпинелей от традиционных методов получения – это достижение высоких градиентов температур во фронте горения в результате протекания скоростных реакций, использующих тепло высококалорийных металлотермических процессов и реакций окисления металлов.

В последние годы наблюдается растущий интерес к совмещению методов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и механохимической активации (МА) исходных реагентов. Это связано с тем, что предварительная МА порошковых реакционных смесей позволяет существенно расширить концентрационный интервал горения для неорганических материалов, снизить их начальные температуры воспламенения, помогает

добиться однородности конечного продукта [10–13]. Однако особенности процессов горения в механоактивированных системах изучены еще недостаточно полно. Наиболее интересным и практически ценным является существенное снижение температуры инициирования химического взаимодействия в механоактивированных системах. Нами СВС методом были получены кобальтсодержащие пигменты шпинельного типа [14]. Для инициирования процесса горения в системе $\text{ZnO-Co}_3\text{O}_4\text{-Mg(NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-Al}$ был необходим предварительный подогрев шихты до температур $\sim 800^\circ\text{C}$. Кроме того, в конечных продуктах, наряду со шпинелями, наблюдалась примесь корунда и частиц кобальта, покрытых оксидной оболочкой.

Применение МА шихт позволит повысить качество пигмента в результате увеличения полноты превращения реакций, а также понизить начальную температуру синтеза.

Целью работы является изучение влияния времени механохимической активации исходных реакционных смесей на протекание СВС процессов в системе $\text{ZnO-Co}_3\text{O}_4\text{-Mg(NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-Al}$, и изучение фазового состава и структуры пигментов.

2. Экспериментальная часть

Для синтеза кобальтсодержащих шпинелей использовали оксиды кобальта Co_3O_4 , цинка ZnO и алюминия Al_2O_3 квалификации «хч». В качестве топлива применяли порошок алюминия промышленной марки АСД-4 дисперсностью менее 30 мкм. Шестиводный нитрат магния $\text{Mg(NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ «хч» добавляли в шихту в качестве окислителя. Порошки исходных реагентов смешивали и подвергали механохимической активации на воздухе в шаровой планетарной мельнице МЗ (ускорение 45g) в стальных барабанах объемом 1 дм^3 с использованием стальных шаров диаметром 7 мм. Масса загрузки составляла 0.05 кг при соотношении масс шары:смесь = 4:1. Применяемая мельница основана на ударно-истирающем принципе действия. Высокая степень диспергирования шихт достигается под действием сил трения и ударов шаров между собой и с внутренней поверхностью корпуса мельницы. Вращение рабочего барабана МЗ вокруг собственной оси, способствует более быстрому измельчению исходных компонентов благодаря использованию вместо сил тяжести центробежных сил.

Шихту после МА насыпали в стаканчики из металлической сетки диаметром 20 мм и помещали в градиентную печь сопротивления, находящуюся внутри СВС-реактора. Синтез шпинели осуществляли на воздухе при нормальном давлении в режиме послойного горения. Смесь подогревали до воспламенения. Инициирование горения происходило в верхней части образцов, где температура печи была максимальной. Сила подаваемого тока на спираль составляла 10 А. Измерение температурно-временных профилей при СВ-синтезе шпинели проводили с помощью вольфрам-рениевой термопары ВР5-ВР20 диаметром 100 мкм, помещенной в середину образцов. Регистрацию данных осуществляли с помощью аналого-цифрового преобразователя ЛА-20USB, соединённого с персональным компьютером. Полученные продукты измельчали в агатовой ступке и подвергали структурным исследованиям.

Идентификацию полученных продуктов СВ-синтеза осуществляли с помощью рентгенофазового анализа на дифрактометре «ДРОН-2М», фильтрованное $\text{Co K}\alpha$ -излучение. Структурные особенности после МА изучали с помощью ИК-спектроскопии (ИК-Фурье спектрометр Nicolet 5700).

Особенности микроструктуры изучали с помощью оптической (Axiovert 200M) и растровой электронной микроскопии («Philips» SEM 515).

3. Обсуждение результатов

Механохимическая активация исходных материалов с целью диспергирования и гомогенизации является одной из важнейших технологических операций процесса синтеза неорганических соединений. Известно, что в результате МА порошков имеет место не только увеличение числа контактов между реагирующими веществами, но и активация поверхности порошков за счет накопления различного рода структурных дефектов и других изменений, связанных с образованием свободных радикалов и активных состояний, вызванных оборванными связями, изменением углов между ними и т.д. Все это, а также образование зародышей новых фаз, позволяет снизить энергию активации последующего химического превращения вещества в волне горения СВС-процесса [15–16].

Исследование влияния продолжительности времени МА шихты кобальтсодержащего пигмента на основные параметры СВС-процессов горения показало, что с увеличением времени МА исходной шихты меняются не только максимальные температуры горения, но и начальные температуры воспламенения, что зависит от качества перемешивания, размера частиц и от структурных изменений на поверхности исходных компонентов. На Рис.1 представлены термограммы СВ-синтеза пигмента системы $\text{ZnO-Co}_3\text{O}_4\text{-Mg(NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-Al}$, исходная шихта которого измельчалась в шаровой планетарной мельнице МЗ различное время (от 5 до 120 сек).

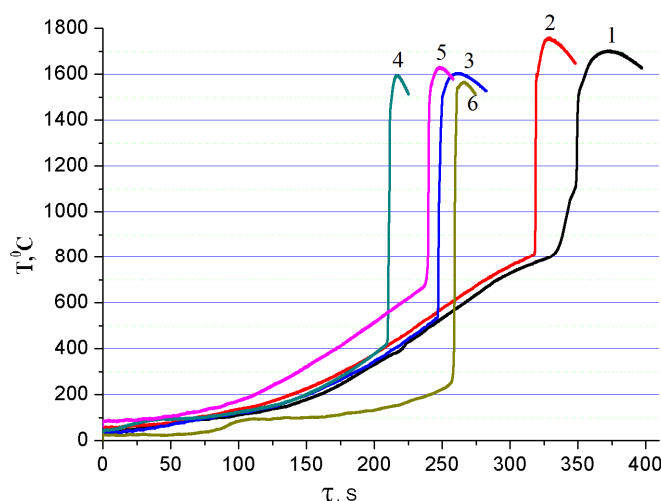
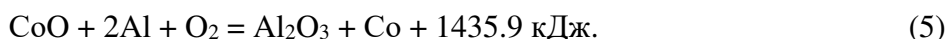
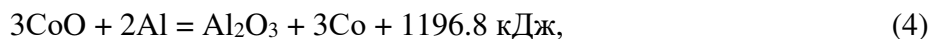
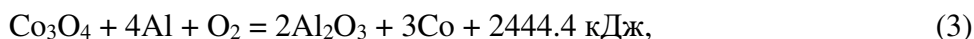
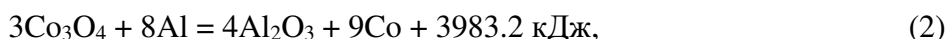
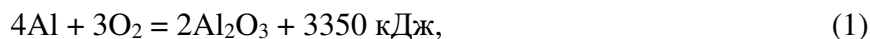
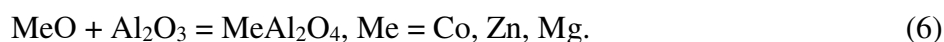


Рис.1 Термограммы СВ-синтеза синего пигмента с различными временами МА исходной шихты, где 1) – без МА, 2) – 5 сек МА, 3) – 30 сек МА, 4) – 60 сек МА, 5) – 90 сек МА, 6) – 120 сек МА.

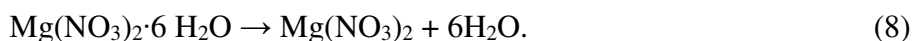
Ведущими процессами, ответственными за осуществление СВС в режиме горения, являются параллельные процессы: окисление алюминия и металлотермические реакции:



Синтез шпинелей сопровождается также выделением тепла:



Из графиков видно, что при увеличении времени МА исходных реагентов до 60 сек наблюдается уменьшение времени прогрева и понижение температуры воспламенения образцов (кривые 1–4). Это связано с тем, что при малых временах МА плохой контакт исходных частиц между собой вызывает задержку воспламенения. Самое быстрое воспламенение шихты происходит при МА = 60 сек. Этому способствуют достижение хорошего контакта между частицами, разложение Co_3O_4 на CoO и выделение кристаллогидратной воды из нитрата магния.



В результате более продолжительной МА шихты (МА = 90 сек и МА = 120 сек) длительность прогрева образцов опять возрастает, однако при МА = 120 сек температура воспламенения шихты становится минимальной и составляет $\sim 250^\circ\text{C}$ (кривая 6). При МА = 120 сек наблюдается наибольшая разность между конечной и начальной температурами синтеза $-\Delta T$, что указывает на увеличение глубины превращения.

ИК-спектроскопический анализ, проведенный на ИК-Фурье спектрометре Nicolet 5700, подтвердил существенные изменения в структуре исходных компонентов в зависимости от времени МА шихты. Так, в области $2200\text{--}2450\text{ см}^{-1}$ наблюдается значительное уменьшение пиков, связанных с кристаллизационной водой, входящей в структуру нитрата магния $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Рис.2) [17]. Уменьшение слабых полос поглощения с максимумами при 1774.7 см^{-1} и 2757.8 см^{-1} , характерных для водородных связей $\text{OH}\dots\text{O}$ в нитратах, а также сдвиг частоты валентных колебаний воды в низкочастотную область с 3396.6 см^{-1} к 3410.5 см^{-1} свидетельствует о выделении в процессе механохимической активации воды в жидком виде. Увеличение пиков 669.4 см^{-1} и 584.4 см^{-1} свидетельствует о разложении Co_3O_4 с образованием CoO в процессе измельчения. Наблюдается увеличение пика при 458.1 см^{-1} , относящегося к высокотемпературной модификации алюминия $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (фазовый переход) (кривая 2). Изменение ИК-спектра в области $700\text{--}850\text{ см}^{-1}$ связано с формированием катионной подрешетки шпинели, т.е. с началом образования алюмокобальтовой шпинели.

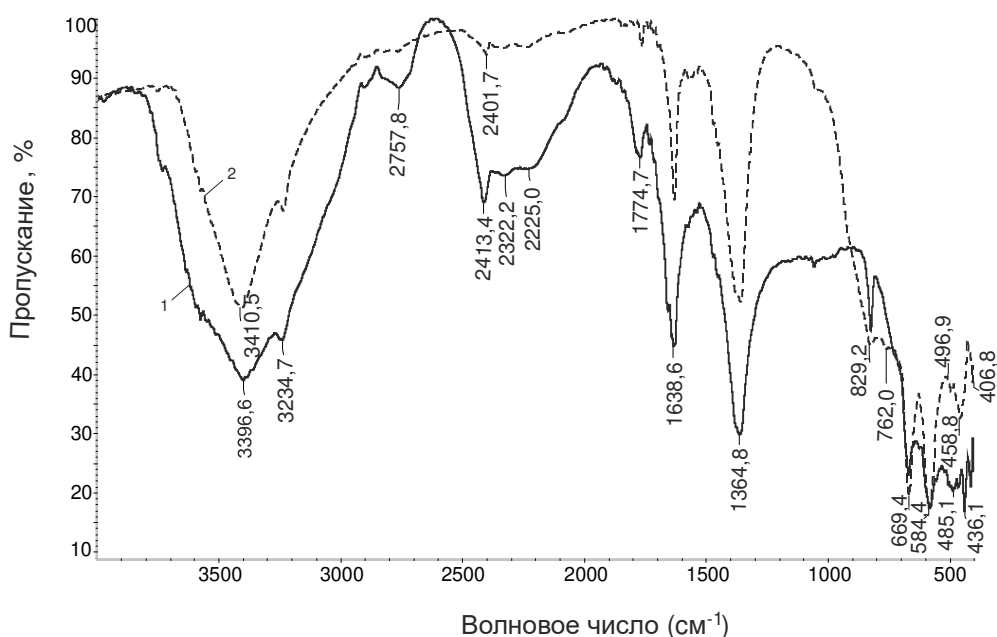


Рис.2. ИК-спектры шихты кобальтсодержащего пигмента, состоящей из смеси Al_2O_3 , Co_3O_4 , ZnO , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и Al : 1) – без МА, 2) – 30 сек МА; ИК-Фурье спектрометр Nicolet 5700.

Увеличение времени активации приводит к дальнейшему образованию α - Al_2O_3 из γ - Al_2O_3 и других полиморфных модификаций оксида алюминия. Наблюдается увеличение пика при 458.1 см^{-1} , относящегося к α - Al_2O_3 . Кроме того, возрастает количество выделенной из структуры кристаллогидрата $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ воды, о чем свидетельствуют удлиняющиеся полосы поглощения валентного и деформационного колебаний H_2O при 3407.9 см^{-1} и 1632.7 см^{-1} . Увеличение времени прогрева до воспламенения шихты при МА = 90 сек, по сравнению с МА = 60 сек, вызвано максимальным количеством выделенной воды в процессе МА. Механохимическая активация исходной шихты приводит к уменьшению размера частиц примерно в ~ 10 раз. На частицах исходной шихты кобальтсодержащего пигмента после МА в течение 90 сек в планетарной мельнице МЗ наблюдается появление зародышей новых фаз (Philips SEM 515) (Рис.3).

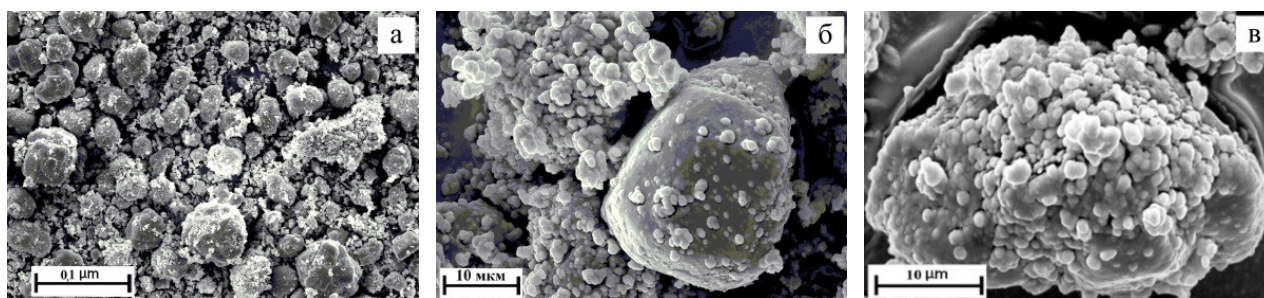


Рис.3. Микрофотография шихты пигмента, состоящей из смеси Al_2O_3 , Co_3O_4 , ZnO , Al , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; а) – без МА, б) – 90 сек МА, в) – 120 сек МА; (Philips SEM 515).

Известно, что переходные металлы (например, Co^{2+} , Ni^{2+}) оксидов CoO и NiO , выступающие в качестве примеси, адсорбированной на поверхности частиц оксидов, изменяют свои координационные числа и обладают способностью собирать атомы в нанокластеры (зародыши), в которых они находятся в тетраэдрической координации. Принцип «самосборки» определяется кулоновским взаимодействием и заключается в стремлении молекул и атомов всегда перейти на самый низкий из возможных уровней энергии и занять тем самым наиболее термодинамически выгодное положение [18].

При высоких временах активации (МА = 90–120 сек), согласно ИК-спектроскопическому анализу, наблюдается последующий рост зародышей шпинели на границах зерен Al_2O_3 , что приводит к экранированию поверхности и задержке зажигания системы, однако начальная температура синтеза при этом уменьшается. Увеличение содержания шпинели $\text{Mg}_x\text{Zn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{Al}_2\text{O}_4$, образующейся на зернах Al_2O_3 , снижает теплопроводность частиц, что и замедляет возгорание шихты. Известно, что магношпинель MgAl_2O_4 имеет более низкую теплопроводность $\lambda_{\text{MgAl}_2\text{O}_4} = 5.83 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$, чем периклаз $\lambda_{\text{MgO}} = 7.07 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$ или корунд $\lambda_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3} = 6.26 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$. Таким образом, МА шихты шпинельсодержащих пигментов приводит не только к улучшению контактов между частицами исходных компонентов, но и к образованию зародышей новых фаз, что позволяет снизить энергию активации последующего химического превращения вещества в волне горения.

На Рис.4 представлен рентгенофазовый анализ продуктов СВ-синтеза пигмента системы $\text{ZnO-Co}_3\text{O}_4\text{-Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-Al}$ до и после МА шихты. В продукте без применения МА, наряду с основным продуктом – шпинелью, обнаруживаются кобальт с кубической и гексогональной кристаллическими решетками, оксид кобальта и оксиды алюминия разных полиморфных модификаций. Как видно, даже при малых временах МА шихты (МА = 30 сек) значительно уменьшаются рентгеновские рефлексы α - Al_2O_3 , Co и CoO , что сказывается на улучшении цветности пигментов.

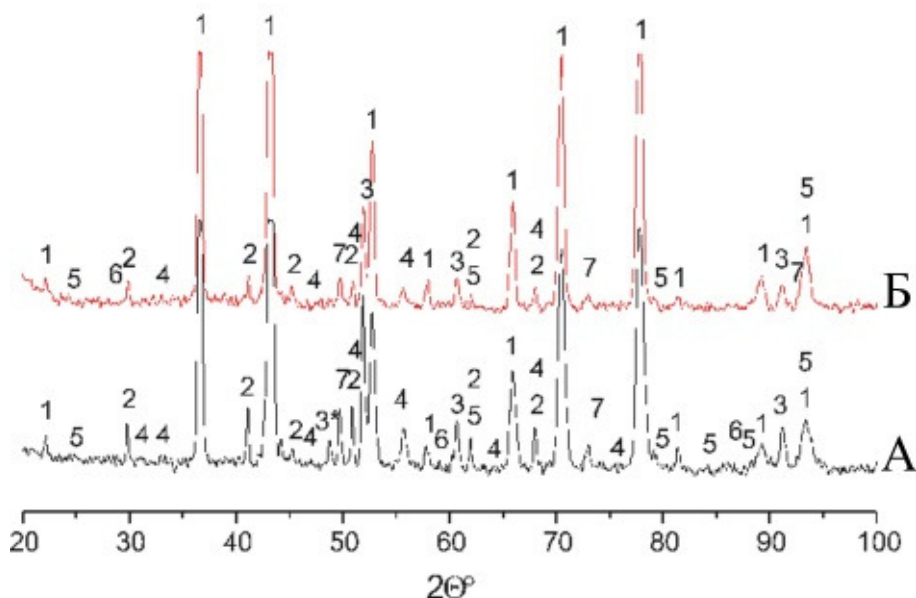


Рис.4. Рентгеновские дифрактограммы пигмента системы $\text{ZnO-Co}_3\text{O}_4\text{-Mg(NO)}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-Al}$ (продукт): А) – без МА шихты, Б) –30 сек МА, где 1) – шпинель, 2) – $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 3) – Co (Cubic), 3*) – Co (Hexagonal), 4) – $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, 5) – Al_2O_4 , 6) – $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, 7) – CoO.

Микроструктура продуктов синтеза с применением механохимической активации и без нее была исследована с помощью оптической микроскопии (Axiovert 200M). Как видно из Рис.5, МА приводит к более полному реагированию исходных продуктов в процессе синтеза. На микрофотографии пигмента, где механохимическая активация шихты не проводилась, наблюдаются частично непрореагировавшие крупные частицы оксида алюминия Al_2O_3 . Обнаруживаются выделения кобальта в виде частиц металла, окруженных оксидной оболочкой CoO.

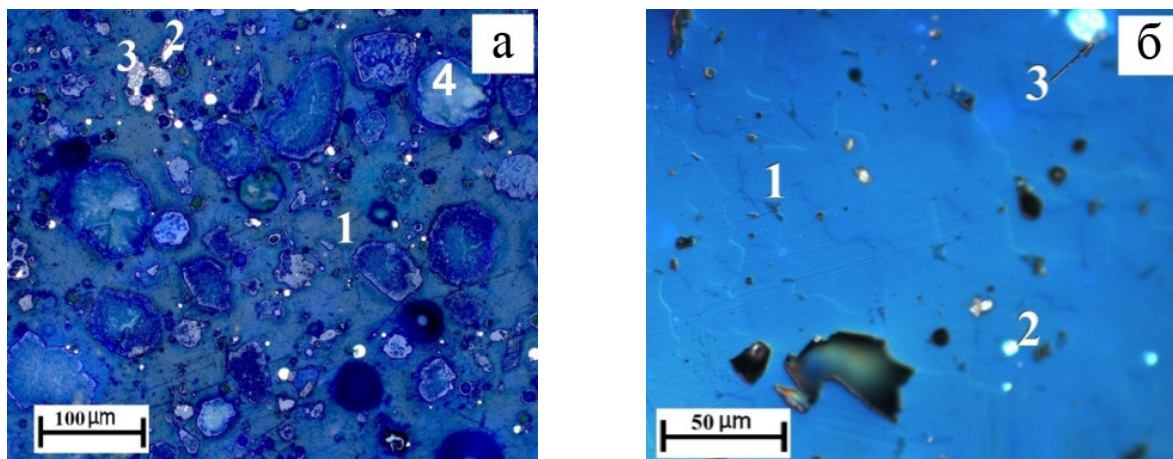


Рис.5. Микрофотография пигмента СВ-синтеза пигмента шпинельного типа системы $\text{ZnO-Co}_3\text{O}_4\text{-Mg(NO)}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-Al}$, где а) – без МА шихты, б) – 120 сек МА; где 1) – шпинель, 2) – Co, 3) – CoO, 4) – $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$; (Axiovert 200M).

В результате МА происходит гомогенизация продукта, выделения кобальта незначительны. Увеличение полноты превращения продукта значительно улучшает цветовые характеристики пигментов.

4. Заключение

Применение механохимической активации шихты существенно влияет на параметры горения системы. Одной из причин изменения времени воспламенения шихты и температуры термических превращений в процессе синтеза пигмента может быть ускоренное дегидроксилирование поверхности, происходящее на стадии механохимической обработки, которому способствует перераспределение катионов алюминия и изменение их координации. ИК-спектроскопический анализ подтвердил, что в результате МА наблюдается уменьшение количества структурной воды и увеличение свободной, о чем свидетельствуют полосы поглощения, относящиеся к воде в жидком состоянии. В процессе МА наблюдается фазовый переход $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

С помощью ИК-спектроскопии и растровой электронной микроскопии показано, что на поверхности частиц Al_2O_3 появляются зародыши новой шпинельной фазы, которые оказывают влияние на процесс горения системы.

Образование экранирующего слоя из шпинели на поверхности оксида алюминия при длительной МА, имеющего более низкую теплопроводность, приводит к более длительному прогреву шихты. МА шихты снижает энергию активации последующего химического превращения вещества в волне горения вследствие образования зародышей шпинели, что снижает начальную температуру синтеза.

Таким образом, МА исходных смесей с последующим СВ-синтезом в режиме горения приводит к улучшению цветности пигментов за счет увеличения полноты превращения протекающих реакций. Максимальная глубина превращения реагентов наблюдается при МА = 120 сек.

5. Литература

- [1] Масленникова Г.Н., Пищ И.В., *Керамические пигменты*. (Москва: ООО РИФ «Стройматериалы», 2009).
- [2] Naskar M.K., Chatterjee M., *J. Am. Ceram. Soc.*, **88**(1), 38, 2005; doi: 10.1111/j.1551-2916.2004.00019.x
- [3] Li H., Wei H.-Y., Cui Y., Sang R.-L., Bu J.-L., Wei Y.-N., Lin J., Zhao J.-H., *J. of the Ceram. Soc. of Japan*, **125**(3), 100, 2017; doi: 10.2109/jcersj2.16297
- [4] Vekinis G., Xanthopoulou G., *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, **19**(4), 258, 2010; doi: 10.3103/S1061386210040059
- [5] Chun-Liang Yeh, Min-Chia Chen, *Materials*, **14**, 1, 2021; doi:org/10.3390/ma14174800
- [6] Ianos R., Lazau R., Barvinschi P., *Adv. Powder Technol.*, **22**, 396, 2011; doi: 10.1016/J.apl.2010.06.006
- [7] Zakiyyan N., Wang AQ, Thiruvengadathan R., Staley C., Mathai J., Gangopadhyay K., Maschmann M.R., Gangopadhyay S., *Combustion and Flame*, **187**, 1, 2018; doi: 10.1016/j.combustflame.2017.08.027
- [8] Kobayakov V.P., Barinova T.V., Mashkinov L.B., Sichinava M.A., *Inorganic Materials*, **48**(5), 549, (2012); doi: 10.1134/S0020168512040061
- [9] Радишевская Н.И., Чапская А.Ю., Касацкий Н.Г., Верещагин В.И., *Известия ВУЗов, Химия и химическая технология*, **54**(1), 90, 2011; <https://elibrary.ru/item.asp?id=15520519>
- [10] Ksandopulo G., Baideldinova A., Riabikin Y., Mukhina L., Ponomareva E., Vasilieva N., *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, **175**, 012037, 2017; doi: 10.1088/1757-899X/175/1/012037
- [11] Korchagin M.A., Avvakumova E.G., Lepezinc G.G., Vinokurova O.B., *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, **50**(6), 641, 2014; doi: 10.1134/S0010508214060033

- [12] Рогачев А.С., Мукасян А.С., *Горение для синтеза материалов: введение в структурную макрокинетику*. (Москва: ФИЗМАТЛИТ, 2013).
- [13] Rogachev A.S., *Russian Chemical Reviews*, **88**(9), 875, 2019; doi: 10.1070/RCR4884
- [14] Радишевская Н.И., Львов О.В., Касацкий Н.Г., Чапская А.Ю., Лепакова О.К., Китлер В.Д., Найбороденко Ю.С., *Физика горения и взрыва*, **48**(1), 2012; <https://elibrary.ru/item.asp?id=20357453&>
- [15] Ляхов Н.З., Талако Т.Л., Григорьева Т.Ф., *Влияние механоактивации на процессы фазо- и структурообразования при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе*. (Новосибирск: Параллель, 2008).
- [16] Смоляков В.К., Лапшин О.В., *Макроскопическая кинетика механохимического синтеза*. (Томск: Изд-во Института оптики атмосферы СО РАН, 2011).
- [17] Nakamoto K., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part B, Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry*. (Wiley & Sons Ltd, 2009).
- [18] Хорошавин Л.Б., *Шпинелидные наноогнеупоры*. (Екатеринбург: УрО РАН, 2009).