НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2020, том 56, № 2, с. 151–159

УДК 621.762.242

СИНТЕЗ ШПИНЕЛИ $MgAl_2O_4$ МЕТОДОМ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА

© 2020 г. Н. И. Радишевская[1], А. Ю. Назарова[1, *], О. В. Львов[1], Н. Г. Касацкий[1], В. Г. Саламатов[2], И. В. Сайков[2], Д. Ю. Ковалев[2]

[1]Томский научный центр СО Российской академии наук, пр. Академический, 10/4, Томск, 634055 Россия

[2]Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской академии наук, ул. Академика Осипяна, 8, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

*e-mail: osm.nazarova@yandex.ru

Поступила в редакцию 15.02.2019 г.
После доработки 01.07.2019 г.
Принята к публикации 11.07.2019 г.

Методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) в системе $MgO–Al_2O_3–Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O–Al–B$ получена алюмомагнезиальная шпинель $MgAl_2O_4$. Состав и структура продукта подтверждены рентгенофазовым анализом, инфракрасной спектроскопией и растровой электронной микроскопией. Методом времяразрешающей рентгеновской дифракции TRXRD (Time Resolved X-Ray Diffraction) исследован процесс фазообразования при СВС и определены основные пути протекания химических реакций. Установлено, что добавка 2–4 мас. % бора приводит к появлению жидкой фазы в процессе горения за счет образования легкоплавкого оксида бора, что способствует формированию скелетных кристаллов шпинели размером 1–10 мкм. Показано, что использование смеси алюминия и бора в качестве горючего компонента шихты и нагрев со скоростью более 100°С/мин обеспечивают получение продукта с содержанием шпинели $MgAl_2O_4$ более 95 мас. %.

Ключевые слова: СВС, времяразрешающая рентгенография, шпинель, последовательные и параллельные реакции

DOI: 10.31857/S0002337X2001011X

ВВЕДЕНИЕ

Шпинель $MgAl_2O_4$ является отличным огнеупорным материалом, обладающим химической стойкостью по отношению к минеральным кислотам, имеет хорошие диэлектрические характеристики и твердость по шкале Мооса 7.5–8 условных единиц. Температура плавления $MgAl_2O_4$ составляет 2135°С, что позволяет отнести ее к высокоогнеупорной керамике, способной работать в агрессивных средах при 1500–1750°С [1, 2]. Искусственно синтезированная техническая керамика на основе шпинелей применяется в радио-, электротехнике, электронике, химическом машиностроении и других областях. Природные и синтетические прозрачные окрашенные разновидности шпинели используются как драгоценные камни. Шпинель находит применение в качестве катализаторов и в производстве устойчивых керамических красок [3–5].

Синтез шпинели проводят, как правило, путем реакционного спекания соответствующих оксидов при температурах от 1200°С или золь–гель-методом с последующим отжигом, что связано с большими энергетическими затратами [1, 6].

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (**СВС**) является перспективным энергосберегающим способом получения алюмомагнезиальной шпинели. В качестве восстановителя в СВС широко используют алюминий. Большое тепловыделение при его окислении, относительная доступность и низкая стоимость делают Al привлекательным в этих процессах. Другим восстановителем, обладающим высокой теплотой сгорания и используемым в твердых топливах, является бор. Некоторые физико-химические свойства алюминия и бора приведены в табл. 1 [7–9].

Химические маршруты самоподдерживающихся экзотермических реакций, механизмы горения и структурообразования шпинели $MgAl_2O_4$ в системах, содержащих в качестве восстановителей Al и B, не изучены.

Цель работы – изучение последовательности протекания химических реакций, их влияния на структурообразование и фазовый состав продук-

Таблица 1. Физико-химические свойства алюминия, бора и их оксидов

Вещество	ρ, г/см^3	$t_{пл}$, °C	$t_{кип}$, °C	Q_H, кДж/кг	$-\Delta H^\circ_{298}$, кДж/моль
Al	2.699	660	2500	31033	0
B	2.34	2075	3700	58113	0
Al_2O_3	3.96	2050	2980	–	1676
B_2O_3	1.84	450	2043	–	1254

Примечание. Q_H – теплота сгорания.

тов при синтезе шпинели $MgAl_2O_4$ в системе $MgO–Al_2O_3–Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O–Al–B$ методом СВС.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных реагентов использовались порошки оксидов магния MgO и алюминия Al_2O_3 квалификации "ч.", порошок алюминия марки АСД-4 дисперсностью менее 30 мкм, порошок аморфного бора (Б 99А-ТУ-6-02-585-75) с размером частиц 1–5 мкм и шестиводный нитрат магния $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ "х. ч.". Состав смеси $MgO + Al_2O_3 + Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O + Al$ рассчитывался на получение $MgAl_2O_4$. В исходную смесь добавляли бор в количестве 2 и 4 мас. % и алюминий – 7.4 и 7.3 мас. % соответственно. Из смеси порошков прессовались образцы размерами 13 × × 10 × 5 мм с относительной плотностью 0.65.

Механизм фазообразования изучали методом времяразрешающей рентгеновской дифракции TRXRD (Time Resolved X-Ray Diffraction), позволяющим в реальном времени регистрировать изменения фазового состава материала [10]. Исследования проводились в CuK_α-излучении (λ = = 1.54187 Å). Образец помещался в печь сопротивления с окнами для прохождения рентгеновского излучения. Первичный пучок направлялся на поверхность образца в его центральной части под углом ~20° и освещал площадку сечением 2 × 10 мм^2. Угловой интервал съемки варьировался в пределах 25°–62° по шкале 2θ. Экспозиция единичной рентгенограммы составляла 4 с, а их количество в серии – 64. В ряде случаев, непосредственно перед моментом воспламенения, запись проводилась с экспозицией 1 с. Регистрация температуры осуществлялась хромель-алюмелевой термопарой, спай которой располагался в центральной части образца на глубине 2 мм. Сигналы от термопары через аналого-цифровой преобразователь записывались с частотой 250 Гц и синхронизировались с моментом начала регистрации дифракционной картины процесса. Образцы помещались внутрь печки на подложку из BN. Скорость нагрева составляла 7–10 и 130–140°C/мин. После воспламенения образцов внешний нагрев печью отключался. Синтез проводился на воздухе.

Состав продуктов синтеза после охлаждения определялся методом рентгенофазового анализа (**РФА**) на дифрактометре ДРОН-3М. Съемка велась в режиме пошагового сканирования на излучении CuK_α в интервале углов 2θ = 7°–70° с шагом съемки 0.02° и экспозицией 2 с в точке. Количественная оценка содержания фаз проводилась методом полнопрофильного анализа Ритвельда в программном пакете PDWin6.0. В расчетах уточнялись профильные параметры линий, фон, тепловые факторы, параметры ячеек кристаллов и содержание фаз. Взвешенный профильный фактор (R_{wp}) составил 10–12%.

Структурные особенности изучались методом инфракрасной спектроскопии на ИК-Фурье-спектрометре Nicolet 5700 в KBr. Микроструктуру образцов исследовали на растровом электронном микроскопе Philips SEM 515.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате нагрева образца до критической температуры происходило его самовоспламенение, горение протекало в режиме теплового взрыва. В табл. 2 приведены температуры воспламенения образцов, максимальные температуры синтеза и фазовый состав продуктов в зависимости от скорости нагрева. Видно, что существенное влияние на стадийность протекающих процессов и содержание целевого продукта, шпинели $MgAl_2O_4$, оказывает скорость нагрева образцов. Только быстрый нагрев приводит к получению практически однофазного продукта (рис. 1а). При медленном нагреве воспламенение начинается при более высоких температурах, максимальная температура синтеза не превышает 1000°C, а в составе конечного продукта присутствует набор фаз, в том числе исходные компоненты смеси – Al_2O_3 и MgO (рис. 1б).

Типичная дифракционная картина процесса, полученная при медленном нагреве смеси, содержащей 4 мас. % B, представлена на рис. 2. Последовательность рентгенограмм отображена в виде двухмерного поля в координатах угол–время, а интенсивность линии пропорциональна степени черноты поля. До 58 мин нагрева экспозиция единичной рентгенограммы составляла 4 с. После

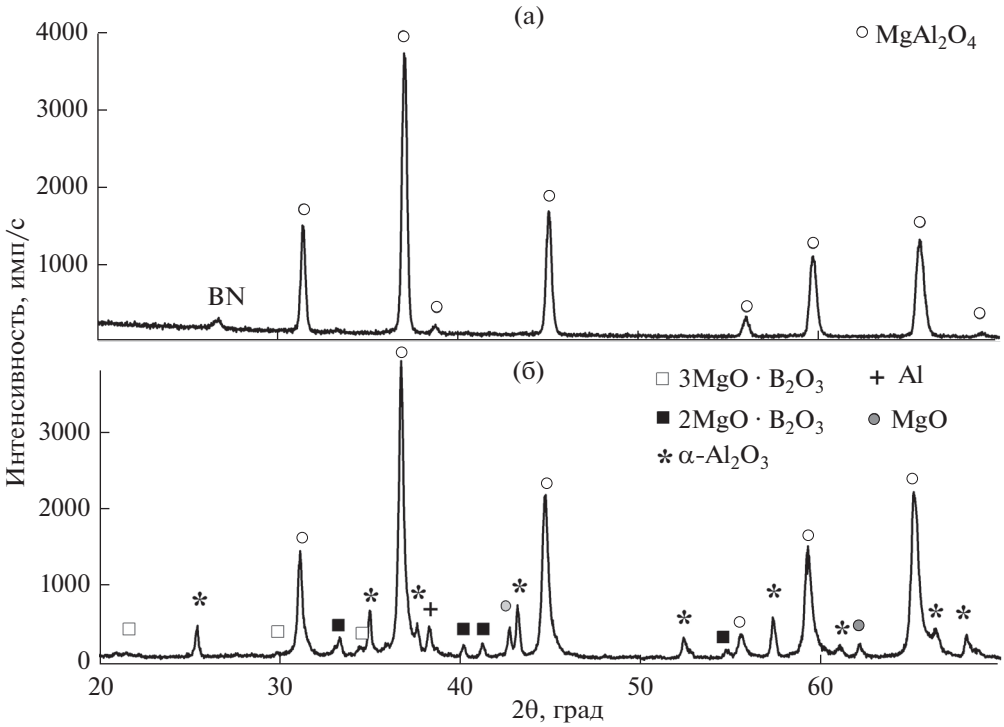

Рис. 1. Рентгенограммы продуктов горения смеси $MgO + Al_2O_3 + Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O + Al + 4\%$ B: быстрый (а) и медленный нагрев (б).

достижения 450°C экспозиция съемки была уменьшена до 1 с для разрешения деталей процесса (рис. 2б). Наличие горизонтальных светлых полос на дифракционной картине связано с ограничением максимального количества рентгенограмм – 64, записываемых в одной серии. Время, требуемое для записи полученных в серии данных в числовой файл и последующего запуска системы сбора данных, составляло как минимум 12 с. На общее дифракционное поле наложена синхронно записанная кривая нагрева.

Необходимо отметить, что РФА исходной смеси, помимо исходных соединений, показал наличие дифракционных линий неизвестной фазы. На рентгенограмме присутствуют интенсивные дифракционные линии, положение которые не совпадало ни с одним из известных соединений в рассматриваемой системе, данные о которых приведены в базах для поликристаллов ICCD и неорганических монокристаллов ICSD. Принимая во внимание наличие восстановителя B и окислителя $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ в шихте, при смешивании возможно образование гидратного соединения, включающего элементы Mg, N, O, H, B, отсутствующего в базах порошковой дифракции. На основании данных TRXRD, дифракционные линии, неидентифицированной фазы исчезают при температуре выше 120°C.

Анализ дифракционной картины (рис. 2) показывает, что при медленном нагреве линии Al_2O_3 и MgO наблюдаются в течение всего цикла нагрев–воспламенение–охлаждение. При температуре выше 325°C происходит значительный рост интенсивности линии MgO, что свидетельствует об увеличении его содержания в смеси и связано с разложением нитрата магния

$$2Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O = \\ = 2MgO + 4NO_2 + O_2 + 12H_2O. \quad (1)$$

Начиная со 125°C наблюдается также рост интенсивности линий Al_2O_3. Можно предположить, что происходит частичное окисление алюминия. Данные СЭМ (рис. 3) подтверждают, что на поверхности частиц Al после нагрева до температуры 500°C образуется оксидный слой. Низкая температура начала формирования оксидного слоя на поверхности частиц Al, по-видимому, обусловлена активной газовой окислительной средой, формирующейся при разложении $2Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$.

Дифракционные линии Al наблюдаются на протяжении всего нагрева, вплоть до воспламенения образца (рис. 2). При повышении температуры наблюдается уменьшение их интенсивности и существенное смещение в область меньших углов, связанное с тепловым расширением. Воспламенение смесей, содержащих 2 и 4 мас. % бора, происходит при температурах 590 и 500°C соответствен-

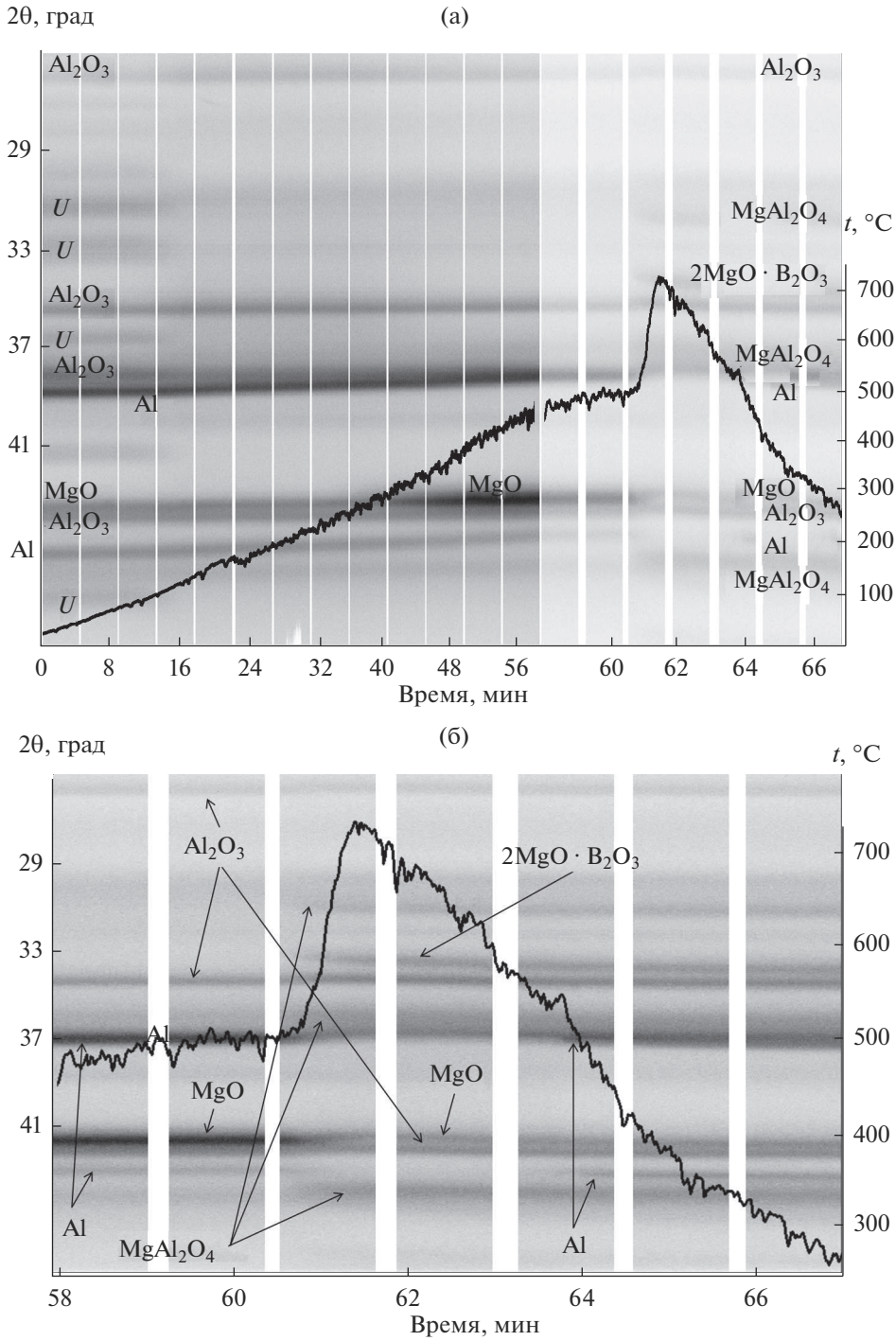

Рис. 2. Дифракционная картина при медленном нагреве смеси $MgO + Al_2O_3 + Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O + Al + 4\%$ B: а – полная последовательность из 1280 рентгенограмм, б – последовательность из 448 рентгенограмм с экспозицией 1 с перед воспламенением образца (*U* – неидентифицированные линии).

но. Принципиальных отличий в дифракционных картинах горения смесей, содержащих разное количество бора, не наблюдалось. После воспламенения линии Al исчезают с дифракционного поля, однако при охлаждении ниже температуры плавления алюминия они снова появляются. Разогрев смеси при воспламенении происходит до температур, не превышающих 1000°C. При этом на дифракционном поле появляются интенсивные линии шпинели $MgAl_2O_4$ и $2MgO \cdot B_2O_3$. Можно предположить, что рост температуры преимущественно связан с реакцией окисления

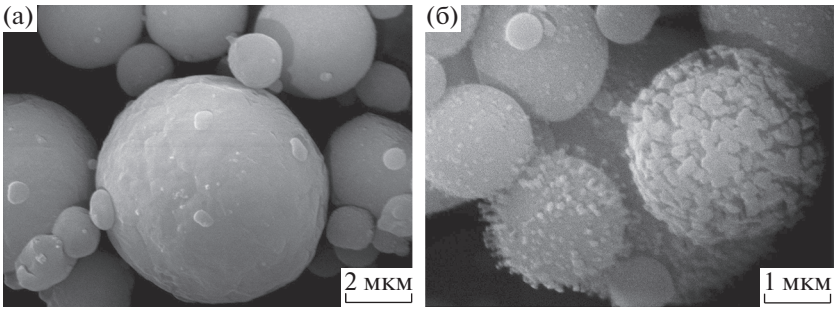

Рис. 3. Микрофотографии частиц алюминия марки АСД-4 до (а), после нагрева до 500°С (б).

аморфного бора. Теплота сгорания бора почти в два раза превышает теплоту сгорания алюминия (табл. 1). Образовавшийся B_2O_3 (t_{melt} = 480°С) при температуре выше 500°С находится в жидкофазном состоянии и взаимодействует с оксидом магния с образованием бората магния $2MgO \cdot B_2O_3$. Повышение температуры смеси приводит к взаимодействию оксидов магния и алюминия с образованием шпинели

$$4B + 3O_2 = 2B_2O_3, \quad (2)$$

$$2MgO + B_2O_3 = 2MgO \cdot B_2O_3, \quad (3)$$

$$MgO + Al_2O_3 = MgAl_2O_4. \quad (4)$$

РФА продукта горения, полученного при медленном нагреве (рис. 2б), после охлаждения показал, что основной фазой является шпинель $MgAl_2O_4$. Вместе с тем, в составе материала присутствуют исходные фазы Al_2O_3, MgO и Al, а также бораты магния $2MgO \cdot B_2O_3$ и $3MgO \cdot B_2O_3$.

Для подтверждения сделанных предположений был проведен эксперимент с медленным нагревом до 580°С и последующим охлаждением без воспламенения образца, содержащего 2 мас. % B. РФА образца после охлаждения (рис. 4) показал отсутствие в составе продукта окислителя – $2Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, а также увеличение содержания MgO по сравнению с исходной смесью. Обращает внимание наличие на рентгенограмме гало, отсутствующего в дифракционном спектре исходной смеси, что, очевидно, свидетельствует о присутствии в составе материала фазы B_2O_3, находящейся в рентгеноаморфном состоянии. Следовательно, при медленном нагреве не удается получить однофазный целевой продукт $MgAl_2O_4$.

Дифракционная картина процесса при быстром нагреве исследуемой смеси существенно отличается от предыдущего случая. На рис. 5 представлена последовательность 64 рентгенограмм, характеризующая процесс, происходящий при нагреве смеси $MgO + Al_2O_3 + Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O + Al$, содержащей 4 мас. % B, со средней скоростью 135°С/мин до момента воспламенения. Экспозиция единичной рентгенограммы составляла 2 с.

Анализ дифракционной картины (рис. 5) показывает, что линии исходных компонентов смеси Al_2O_3, MgO и Al присутствуют до момента воспламенения образца. Тепловой взрыв смесей, содержащих 2 и 4 мас. % бора, происходит при температуре около 400°С. Отличий в дифракционных картинах горения смесей, содержащих разное количество бора, не наблюдается. Линии неидентифицированного соединения, образовавшегося при смешении исходных порошков, а также линии окислителя $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ исчезают с дифракционного поля при температуре около 250°С. Очевидно, это связано с разложением фаз на основе кристаллогидратов нитрата магния по суммарной реакции (1). Как и в случае медленного нагрева, после диссоциации $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и неидентифицированного соединения наблюдается увеличение интенсивности линий Al_2O_3. При температуре выше 325°С становится заметным увеличение интенсивности линий исходной фазы MgO, что связано с образованием дополнительного MgO при разложении нитрата магния. После теплового взрыва дифракционные линии всех исходных компонентов смеси в течение 2 с исчезают с дифракционного поля. Скачок температуры при воспламенении происходит до температуры 1050–1150°С в зависимости от содержания бора в смеси. На дифракционном поле появляются интенсивные линии шпинели $MgAl_2O_4$ (рис. 5), которые существенно уширены вследствие отклонения поверхности образца от отражающего положения после воспламенения. Дифракционные линии других фаз отсутствуют. Основное тепловыделение в исследуемой системе, по-видимому, происходит при окислении бора.

Известно, что аморфный бор воспламеняется при 640–800°С, горит ослепительно ярким пламенем, но образующаяся при этом пленка B_2O_3 препятствует его полному сгоранию. В окислительной среде и в среде водяного пара бор может воспламеняться уже при 327°С [11]. По другим источникам, воспламенение мелкодисперсного

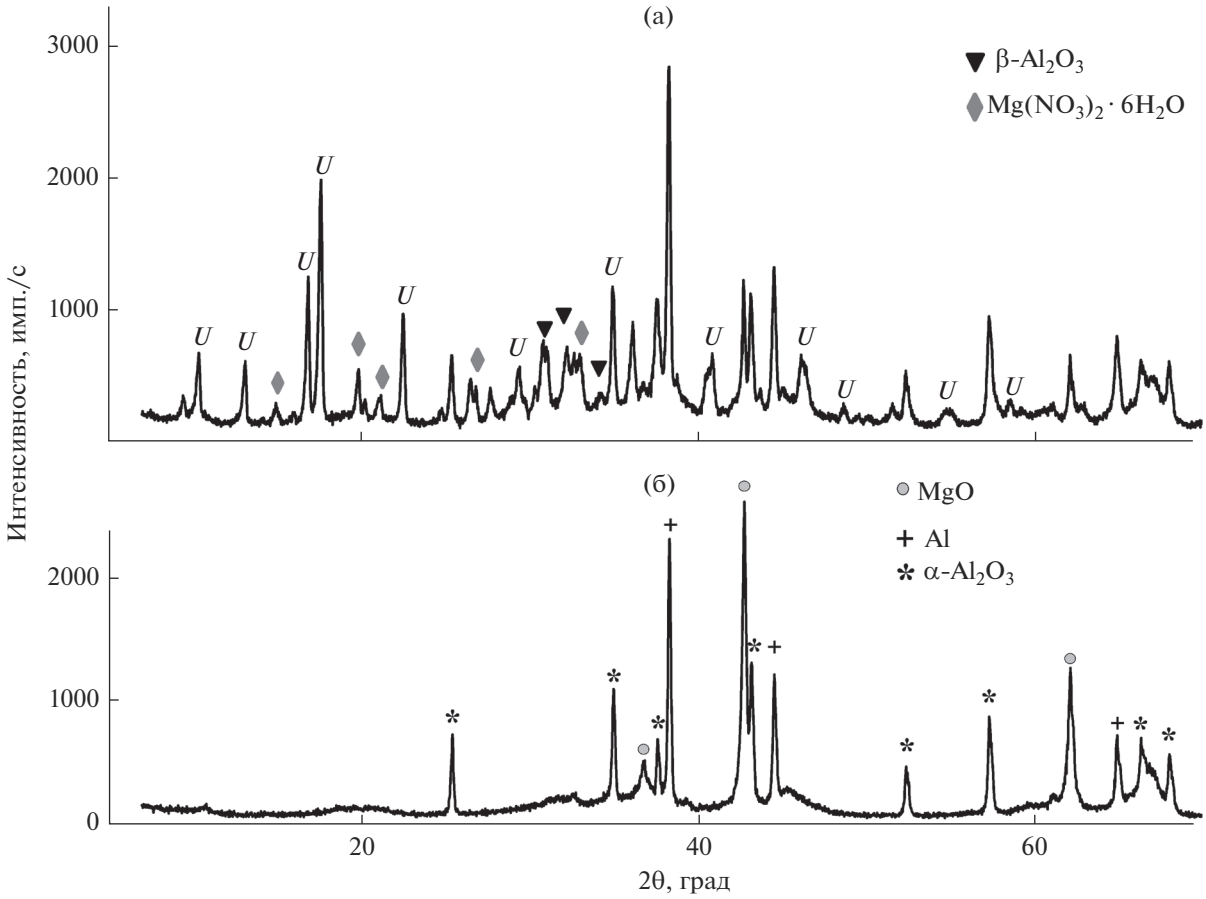

Рис. 4. Рентгенограммы смеси $MgO + Al_2O_3 + Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O + Al$, содержащей 2 мас. % B: а – исходное состояние, б – после нагрева до 580°C без воспламенения (*U* – неидентифицированные линии).

бора (≤1 мкм) во влажной среде достигается при начальной температуре 230–530°C [12]. При разложении нитрата магния выделяется кристаллогидратная вода, оксиды азота и кислород. При быстром нагреве образующиеся газы и пары воды

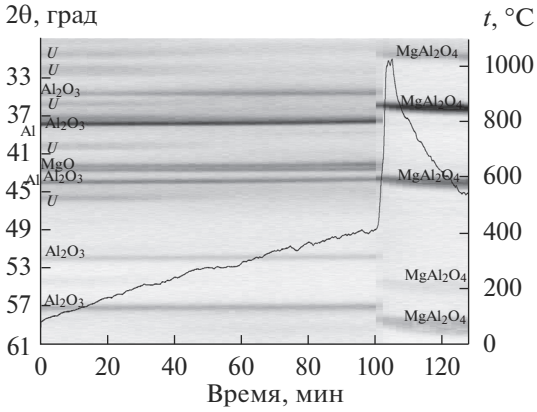

Рис. 5. Дифракционная картина при быстром нагреве смеси $MgO + Al_2O_3 + Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O + Al + 4\%$ B.

не успевают выйти из образца и улететь в атмосферу. Окисление бора протекает не только по уравнению (2), но и в результате взаимодействия с парами воды

$$3H_2O(\text{пар}) + 2B = B_2O_3 + 3H_2\uparrow. \quad (5)$$

Кроме того, быстрый нагрев способствует растрескиванию оксидной пленки на поверхности алюминия, что способствует его более полному окислению [11]. Смесь оксидов азота, образовавшихся при разложении шестиводного нитрата магния, является окислительной и реакционноспособной. Известно, что при температурах 135–620°C NO_2 двуокись азота разлагается на монооксид азота и кислород [13]

$$2NO_2 = 2NO + O_2. \quad (6)$$

Наличие оксидов азота может приводить к протеканию реакции [13]

$$5B + 3NO = 3BN + B_2O_3. \quad (7)$$

Количественный РФА показал, что продукт, полученный при быстром нагреве смеси, содержит более 95 мас. % $MgAl_2O_4$. В составе синтези-

Таблица 2. Температуры синтеза шпинели $MgAl_2O_4$ с учетом скоростей нагрева и конечные продукты реакций

Скорость нагрева, °C/мин	8 (медленный нагрев шихты)		135 (быстрый нагрев шихты)	
B, мас. %	2	4	2	4
t_0, °C	590	500	400	400
t_{max}, °C	950	750	1150	1020
Фазовый состав продукта синтеза	$MgAl_2O_4$*, Al_2O_3, MgO, Al, $2MgO \cdot B_2O_3$, $3MgO \cdot B_2O_3$	$MgAl_2O_4$*, Al_2O_3, MgO, Al, $2MgO \cdot B_2O_3$, $3Al_2O_3 \cdot B_2O_3$	93.8% $MgAl_2O_4$, 1.4% α-BN, 4.8% α-Al_2O_3	95.6% $MgAl_2O_4$, 4.1% α-BN

Примечание. t_0, t_{max} – начальная и максимальная температуры СВС.
*Основная фаза.

рованного материала обнаружено также небольшое содержание α-BN (гексагональная сингония) и Al_2O_3 (табл. 2).

Таким образом, использование в качестве восстановителей алюминия и бора при быстром нагреве смеси приводит к получению продукта с высоким содержанием шпинели $MgAl_2O_4$.

Наличие фаз BN и Al_2O_3 в составе продуктов подтверждается данными ИК-спектроскопии (рис. 6). В спектрах синтезированной шпинели $MgAl_2O_4$ присутствуют полосы поглощения, характерные для тетраэдрически координированного магния $[MgO_4]$ при 683.0 см$^{-1}$ и октаэдрически координированного алюминия $[AlO_6]$ при 557.2 см$^{-1}$. В обоих случаях присутствует пик, относящийся к α-Al_2O_3 (459.6 и 470.2 см$^{-1}$) [14]. При 1617.2 см$^{-1}$ фиксируется деформационное колебание связи адсорбированной воды – δ(OH) [15].

В продуктах синтеза обнаруживается незначительное количество тетраэдрически координированного алюминия $[AlO_4]$, полосы поглощения которого проявляются слабыми колебаниями связей при 1084.7, 1043.8, 779.0 и 624.7 см$^{-1}$ [16]. Известно, что $[AlO_4]$ содержится в низкотемпературных полиморфных модификациях оксида алюминия. В ИК-спектре шпинелей бораты проявляются валентными колебаниями плоских треугольных ионов $[BO_3]_3$ при 1242.7 см$^{-1}$. На примесь B_2O_3 в продукте указывают полоса поглощения при 1479.7 см$^{-1}$, соответствующая асимметричным валентным колебаниям связи B–O в плоском треугольнике $[BO_3]$, и колебания самих треугольных группировок $[BO_3]$ при 1193.0 и 883.8 см$^{-1}$ [15, 17].

Алюмобораты с октаэдрическим окружением алюминия $[AlO_6]$ проявляются полосой поглощения при 575.0 см$^{-1}$. Колебания $\nu(B_4–O)$ проявляются в интервале 950–1110 см$^{-1}$ и совпадают с колебаниями связей $[AlO_4]$ в этой области.

Нитрид бора, образующийся по реакции (7), проявляется колебаниями связей при 1381.5 и 813.3 см$^{-1}$, относящихся к гексагональной модификации α-BN, причем чем выше содержание бора в шихте, тем ярче выражены эти колебания в продукте [18].

Морфология поверхности продукта, полученного при синтезе с быстрым нагревом смеси, представлена на рис. 7. Добавка даже 2 мас. % бора приводит к образованию скелетных кристаллов, формируемых в условиях ускоренного роста в вязкой среде. С увеличением содержания бора в шихте количество подобных кристаллов возрастает. Полученный материал имеет белый цвет. Размер кристаллов шпинели составляет от 1 до 20 мкм. Скелетные кристаллы образуются в условиях быстрого остывания и характерны, например, для быстро остывающих магматических расплавов [19, 20].

С увеличением содержания бора в исходной шихте максимальная температура синтеза понижается, что связано с увеличением доли образующегося расплава B_2O_3. Кроме того, жидкая фаза

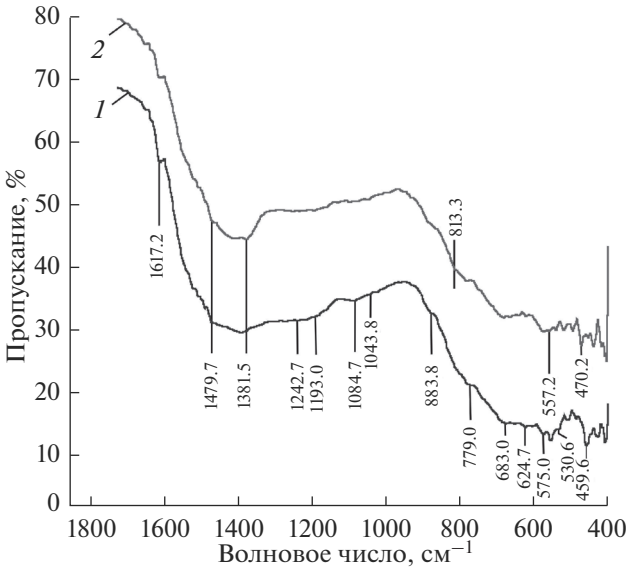

Рис. 6. ИК-спектр шпинели $MgAl_2O_4$: *1* – продукт реакции смеси с добавкой 2 мас. % B, *2* – 4 мас. % B.

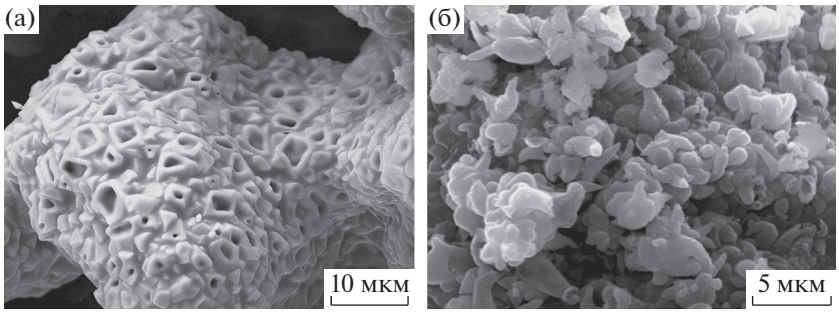

Рис. 7. Микрофотографии продуктов синтеза смеси с содержанием 2 мас. % B: а – скелетные частицы $MgAl_2O_4$, б – чешуйки гексагонального BN на поверхности $MgAl_2O_4$.

может возникать в результате образования легкоплавких боратов алюминия и магния. Добавка 2 мас. % бора ускоряет образование шпинельных соединений при производстве огнеупоров в 15–20 раз [1, 22]. В нашем случае бор в составе шихты играет двойную роль. С одной стороны, он является энергетической добавкой, так как при его окислении выделяется большое количество тепла, а с другой – легкоплавкий B_2O_3, образующийся в процессе окисления бора, выступает в качестве минерализатора, ускоряющего синтез шпинели. Окисление бора с участием H_2O (пар) по реакции (5) протекает при более низких температурах, чем прямое его окисление. При медленном нагреве часть H_2O испаряется и доля оксида бора, образующегося по реакции (2), возрастает.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Использование алюминия и бора в качестве элементов-восстановителей приводит к созданию условий для горения смеси $MgO + Al_2O_3 + Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O + Al + B$ в режиме теплового взрыва. Выход целевого продукта – шпинели $MgAl_2O_4$ – существенно зависит от скорости нагрева образца. При нагреве смеси со скоростью 7–10°C/мин в составе продукта, помимо основной фазы $MgAl_2O_4$, присутствуют непрореагировавшие исходные компоненты смеси MgO, Al_2O_3, Al, а также бораты магния. Продукт с содержанием шпинели $MgAl_2O_4$ более 95 мас. % синтезирован при нагреве со скоростью выше 100°C/мин. Ведущими реакциями СВС-процесса являются реакции окисления бора кислородом и парами H_2O. Наличие в смеси бора, образующего при горении легкоплавкий оксид, приводит к появлению жидкой фазы, что способствует образованию скелетных кристаллов шпинели $MgAl_2O_4$ размером 1–10 мкм. РФА и данные ИК-спектроскопии показывают присутствие в составе синтезированного продукта небольшого количества α-BN и Al_2O_3. Увеличение содержания в составе шихты бора более 4 мас. % нежелательно, так как происходит спекание продукта, что осложняет его измельчение.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки РФ (№ 0365-2019-0005) для ТНЦ СО РАН.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИСМАН (тема № 45.4).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Хорошавин Л.Б.* Шпилевидные наноогнеупоры. Екатеринбург: УрО РАН, 2009. 600 с.
2. *Vekinis G., Xanthopoulou G.* Hybrid TPS: A Novel Thermal Protection System for Atmospheric Entry Space Probes Based on SHS-Produced MgO / Spinel Refractories // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 2010. V. 19. № 4. P. 258–275. https://doi.org/10.3103/S1061386210040059
3. *Zaychuk A., Iovleva Ju.* The Study of Ceramic Pigments of Spinel Type with the Use of Slag of Aluminothermal Production of Ferrotitanum // Chem. Chem. Technol. 2013. V. 7. № 2. P. 217–225.
4. *Vinnik I.B., Sirotyuk M.M., Koval'skii P.M., Uvarova I.V.* Refractory and Ceramic Materials // Powder Metall. Met. Ceram. 1998. V. 37. № 5–6. P. 287–290.
5. *Karanasios K., Xanthopoulou G., Vekinis G., Zoumpoulakis L.* SHS-Produced Cobalt-Alumina Catalysts for Dry Reforming of Methane // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 2014. V. 23. № 4. P. 222–231. https://doi.org/10.3103/S1061386214040037
6. *Hui L., Heng-Yong W., Yi C., Rong-Li S., Jing-Long B., Ying-Na W., Jian L., Jun-Hong Z.* Synthesis and Characterization of $MgAl_2O_4$ Spinel Nanopowders via Nanhydrolytic Sol-Gel Route // J. Ceram. Soc. Jpn. 2017. V. 125. № 3. P. 100–104.
7. *Сорокин В.А., Яновский Л.С., Козлов В.А., Суриков Е.В.* Ракетно-прямоточные двигатели на твердых и пастообразных топливах. М.: физматлит, 2010. 320 с.
8. *Рабинович В.А., Хавин З.Я.* Краткий химический справочник. Л.: Химия, 1977. 376 с.

9. *Рузинов Л.П., Гуляницкий Б.С.* Равновесные превращения металлургических реакций. М.: Металлургия, 1975. 416 с.
10. *Kovalev D.Yu., Ponomarev V.I.* Time-Resolved X-Ray Diffraction in SHS Research and Related Areas: An Overview // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 2019. V. 28. № 2. P. 114–123. https://doi.org/10.3103/S1061386219020079
11. *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.
12. *Кислый П.С., Неронов В.А., Прихна Т.А., Бевза Ю.В.* Бориды алюминия. К.: Наук. думка, 1990. 192 с.
13. *Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л.* Неорганическая химия в реакциях. Справочник. М.: Дрофа, 2007. 637 с.
14. *Барабанов В.Ф.* Современные физические методы в геохимии. Л.: ЛГУ, 1990. 391 с.
15. *Баличева Т.Г., Лобанева О.А.* Электронные и колебательные спектры неорганических и координационных соединений. Л.: ЛГУ, 1983. 117 с.
16. *Чернякова К.В., Врублевский И.А., Ивановская М.И., Котиков Д.А.* Примесно-дефектная структура анодного оксида алюминия, сформированного методом двустороннего анодирования в растворе винной кислоты // Журн. прикл. спектроскопии. 2012. Т. 79. № 1. С. 83–89.
17. *Мюллер У.* Структурная неорганическая химия: пер. с англ. Самойлова А.М., Рембезы Е.С., под ред. Ховива А.М. Долгопрудный: Интеллект, 2010. 352 с.
18. *Бланк В.Д., Эстрин Э.И.* Фазовые превращения в твердых телах при высоком давлении. М.: Физматлит, 2011. 412 с.
19. *Шафрановский И.И.* Кристаллы минералов. Кривогранные, скелетные и зернистые формы. М.: Госгеолтехиздат, 1961. 332 с.
20. *Иванов О.К.* Элементарные, идеальные и реальные (равновесные и неравновесные) кристаллы. Типизация // Уральский геологический журн. 2012. № 4. С. 43–47.
21. *Михайлов Г.Г., Макровец Л.А., Смирнов Л.А.* Термодинамическое моделирование фазовых равновесий в оксидных системах, содержащих B_2O_3 // Вестн. ЮУрГУ. 2014. Т. 14. № 4. С. 11–16.
22. *Пищ И.В., Ротман Т.И., Романенко З.А., Хайновская Е.Н.* Влияние минерализаторов на физико-химические свойства пигментов // Стекло и керамика. 1987. № 4. С. 23–24.