

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА  
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 547.1+546.46+546.62+546.83

**Zr(Hf)-ОКСАНМАГНИЙОКСАНАЛЮМОКСАНЫ – ПРЕДШЕСТВЕННИКИ  
МОДИФИЦИРОВАННОЙ АЛЮМОМАГНИЕВОЙ КЕРАМИКИ**

© 2022 г. Г. И. Щербакова<sup>а, \*</sup>, А. С. Похоренко<sup>а</sup>, П. А. Стороженко<sup>а</sup>, М. С. Варфоломеев<sup>а, б</sup>,  
А. И. Драчев<sup>а</sup>, Д. Д. Титов<sup>с</sup>, А. А. Ашмарин<sup>с</sup>

<sup>а</sup>Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений,  
ш. Энтузиастов, 38, Москва, 105118 Россия

<sup>б</sup>Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет),  
Волоколамское ш., 4, Москва, 125080 Россия

<sup>с</sup>Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова, Ленинский пр-т, 49, Москва, 119991 Россия  
\*e-mail: galina7479@mail.ru

Поступила в редакцию 30.09.2021 г.

После доработки 10.11.2021 г.

Принята к публикации 15.11.2021 г.

Синтезированы Zr(Hf)-оксанмагнийоксаналюмоксановые олигомеры – предшественники модифицированной алюмомагниевои керамики. Изучены физико-химические свойства Zr(Hf)-оксанмагнийоксаналюмоксанов и образцов керамики на их основе. Предложены расчетные модели группового и элементного состава олигомерных молекул Zr(Hf)-содержащих магнийоксаналюмоксанов. Методами рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии доказано, что пиролиз металлоксанмагнийоксаналюмоксанов при 1500°C приводит к образованию высокочистой мелкокристаллической керамики шпинельного состава, модифицированной оксидами тугоплавких металлов. Показано, что Zr(Hf)-оксанмагнийоксаналюмоксаны являются предшественниками высокочистой, высокотермостойкой алюмомагниевои керамики, модифицированной оксидами циркония или гафния.

*Ключевые слова:* органоалюмоксаны, ацетилацетонаты циркония и гафния, керамообразующая и волокнообразующая керамика, шпинель

DOI: 10.31857/S0044457X22050166

ВВЕДЕНИЕ

Керамика на основе алюмомагниевои шпинели MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> широко применяется для создания оптически прозрачных [1–5], термостойких [6], каталитически активных [7], электротехнических [8, 9], химически, коррозионно и радиационно стойких изделий [10]. При этом чем выше чистота используемых сырьевых материалов, тем более уникальными свойствами обладают получаемые на их основе керамокомпозиции [11–13].

Получение высокочистой алюмомагниевои шпинели с высокой реакционной способностью методом обжига механических смесей оксидов и/или солей [14] имеет ряд недостатков: высокие температуры синтеза и большое количество операций (измельчение, смешивание, последовательный обжиг) [15–17], что загрязняет получаемые материалы [18–20]. Механическая активация инициирует механохимическую реакцию и приводит к образованию шпинели при гораздо более

низких температурах, чем в неактивированных порошках [21].

Шпинель MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> получают и по золь-гель технологии [22–24], однако в настоящее время наиболее перспективными считаются керамообразующие элементоорганические поли(олиго)меры, позволяющие получать высокочистую керамику по “полимерной” технологии [25, 26].

Соконденсацией органоалюмоксанов и (асас)<sub>2</sub>Mg синтезированы гидrolитически устойчивые на воздухе и растворимые в органических растворителях керамообразующие органомагнийоксаналюмоксаны с мольным соотношением Al : Mg ~ ~2 : 1, термотрансформация которых уже при 900°C приводит к образованию алюмомагниевои шпинели MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [27].

Известно, что ZrO<sub>2</sub> как основная или второстепенная фаза повышает вязкость разрушения и прочность на изгиб MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. В целом такой мате-

**Таблица 1.** Результаты элементного и термогравиметрического анализа этилацетоацетатэтоксигидроксиалюмоксана и эмпирические формулы основных олигомерных фрагментов

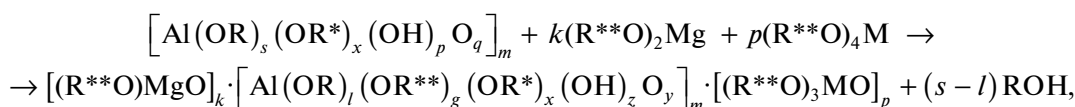
№	Доля, %	Вещество	Химический состав, мас. %				с, мас. % (ТГА)
			С	Н	Al	ОН	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Этилацетоацетатэтоксигидроксиалюмоксан			38.08	6.78	18.52	6.20	35.09
Вычисленные эмпирические формулы							
1	50	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> O <sub>14</sub> Al <sub>4</sub>	39.22	6.54	17.65	5.56	33.33
2	50	C <sub>22</sub> H <sub>45</sub> O <sub>16</sub> Al <sub>5</sub>	37.71	6.43	19.29	4.86	36.43
Усредненное значение			38.47	6.49	18.47	5.21	34.89

риал проявляет лучшую термостойкость и химическую инертность, чем чистая алюмомагниева шпинель [28].

Нами впервые синтезированы растворимые в органических растворителях керамообразующие Zr(Hf)-оксанмагнийоксаналюмоксановые олигомеры, термотрансформация которых приводит к образованию высокочистой нанокристаллической многокомпонентной керамики шпинельного состава, модифицированной оксидами тугоплавких металлов [29].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соконденсацией этилацетоацетатэтоксигидроксиалюмоксана (основные олигомерные фрагменты представлены в табл. 1 [30, 31]), ацетилацетоната магния и ацетилацетоната тугоплавкого металла (Zr или Hf) в среде органического растворителя синтезировали олигомерные Zr(Hf)-оксанмагнийоксаналюмоксаны с мольным отношением Al/Mg ~ 2 и Al/Zr(Hf) ~ 40–400 по реакции (1):



где  $k = 2-3$ ,  $p = 0.01-0.1$ ,  $m = 4-6$ ;  $k/m + p/m + l + g + x + 2y + z = 3$ ;

$M = \text{Zr, Hf}; R = \text{C}_2\text{H}_5$ ;

$R^* = \text{C}(\text{CH}_3) = \text{CHC}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$ ; (1)

$R^{**} = \text{C}(\text{CH}_3) = \text{CHC}(\text{O})\text{CH}_3$ .

Синтез осуществляли следующим образом: к раствору олигомерного этилацетоацетатэтоксигидроксиалюмоксана [31] в органическом растворителе (этиловый спирт, толуол) порционно добавляли заданное количество  $(\text{асас})_2\text{Mg}$  в течение 1 ч при постоянном перемешивании и температуре 70–80°C. Далее реакционную массу выдерживали при постоянном перемешивании в течение 1–2 ч при 70–80°C. Затем порционно при перемешивании добавляли заданное количество ацетилацетоната металла (Zr или Hf) и выдерживали 1–1.5 ч при температуре 70–80°C. Потом отгоняли растворитель сначала при атмосферном давлении, а затем при пониженном давлении и температуре до 100°C, охлаждали до комнатной темпе-

ратуры и отбирали пробы металлоксанмагнийоксаналюмоксана на анализ (ЯМР, ИК, ТГА, СЭМ и элементный анализ).

Содержание алюминия определяли трилонометрически, содержание магния – спектрофотометрически на атомно-абсорбционном спектрофотометре Spectr AA 240 FS KBr, содержание тугоплавкого металла (Zr или Hf) – рентгенофлуоресцентным методом на приборе Спектроскан Макс-GVM. Содержание углерода и водорода определяли гравиметрическим методом – сжиганием навески в токе кислорода на газоанализаторе Eurovector EA3000, количество гидроксильных групп – газометрическим методом.

ИК-спектры Zr(Hf)-оксанмагнийоксаналюмоксанов регистрировали на приборе Nicolet iS50R в интервале 400–4000 см<sup>-1</sup> с помощью универсальной приставки однократного НПВО Smart iTR (кристалл – алмаз).

Спектры ЯМР на ядрах  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{27}\text{Al}$  измеряли для растворов Zr(Hf)-оксанмагнийоксаналюмоксанов в дейтерохлороформе ( $\text{CDCl}_3$ ) на спектрометре ЯМР Avance-600 фирмы Bruker. Рабочая частота на протонах 600.13 МГц, внешний эталон —  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ .

Термогравиметрический анализ (ТГА) Zr(Hf)-оксанмагнийоксаналюмоксанов проводили на приборе TGA/SDTA 851 Mettler Toledo при нагревании до  $1100^\circ\text{C}$  со скоростью 10 град/мин в атмосфере воздуха.

Пиролиз Zr(Hf)-оксанмагнийоксаналюмоксанов проводили в электропечи сопротивления СНОЛ 12/16 при 700, 900 и  $1500^\circ\text{C}$  в атмосфере воздуха.

Изучение морфологии поверхности и элементного состава Zr(Hf)-оксанмагнийоксаналюмоксанов и образцов керамики на их основе осуществляли с использованием сканирующих электронных микроскопов FEI Quanta 250 и Philips SEM505, последний оснащен энергодисперсионным детектором SAPHIRE Si(Li) SEM10 и системой захвата изображения Micro Capture SEM3.0M. В связи с высокими диэлектрическими свойствами исследуемых образцов проводили их напыление золотом.

Кроме того, морфологию поверхности и картирование по элементному составу с наложением элементов на одной карте проводили на сканирующем электронном микроскопе Tescan Mira LMU, оснащенном энергодисперсионным рентгеновским спектрометром INCA X\_MAX-50 Oxford Instruments. Учитывая высокие диэлектрические свойства синтезированных олигомеров, их исследование проводили в режиме низкого вакуума (азот, давление паров 30 Па). Изучение керамических образцов осуществляли в режиме высокого вакуума без напыления, используя низкие значения токов зонда и ускоряющих напряжений (до 5–10 кВ).

Исследование поверхности и пористости порошков, полученных в результате пиролиза олигомеров при  $700^\circ\text{C}$ , проводили на установке TriStar 3000 фирмы Micromeritics по кривым адсорбции–десорбции азота. Удельную поверхность определяли методом Брунаура–Эммета–Теллера (БЭТ).

Рентгенофазовый анализ образцов керамики проводили на вертикальном рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-6000 при комнатной температуре в монохроматизированном медном излучении с длиной волны  $\lambda_{\text{K}\alpha\text{cp}} = (2\lambda_{\text{K}\alpha 1} + \lambda_{\text{K}\alpha 2})/3 = 1.54178 \text{ \AA}$ . Кристаллические фазы идентифицировали по банку данных ICDD PDF-2 2003 г.

Определение характеристических температур (размягчения ( $t_1$ ), волокнообразования ( $t_2$ ), рас-

плава ( $t_3$ )) проводили по методу, разработанному в ГНИИХТЭОС [32].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Проведен синтез олигомерных Zr(Hf)-оксанмагнийоксаналюмоксанов — предшественников модифицированной алюмомагниевого керамики шпинельного состава, модифицированной оксидами тугоплавких металлов, с молярным отношением  $\text{Al}/\text{Mg} \sim 2$  и  $\text{Al}/\text{Zr}(\text{Hf}) \sim 50\text{--}250$ .

Zr(Hf)-оксанмагнийоксаналюмоксаны в зависимости от вводимого металла и молярного отношения  $\text{Al}/\text{M}$  ( $\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$ ) представляют собой хрупкие стеклообразные вещества от светло-желтого до красно-оранжевого цвета.

Zr(Hf)-оксанмагнийоксаналюмоксановые олигомеры рентгеноаморфны, поэтому невозможно установить реальную молекулярную структуру их олигомерных фрагментов, однако наличие приведенных структурных единиц в общей формуле (1) подтверждается данными ИК, ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{27}\text{Al}$ , СЭМ, ТГА и элементного анализа.

Данные элементного анализа приведены в табл. 2. Они достаточно хорошо совпадают с вычисленными значениями по элементному составу для рассчитанных эмпирических формул.

Интерпретация наблюдаемых полос поглощения в ИК-спектрах Zr(Hf)-оксанмагнийоксаналюмоксанов несколько затруднена из-за схожести ИК-спектров исходных этилацетоацетатэтоксигидроксиалюмоксана [30, 31] и ацетилацетонатов магния [33], циркония и гафния [34, 35].

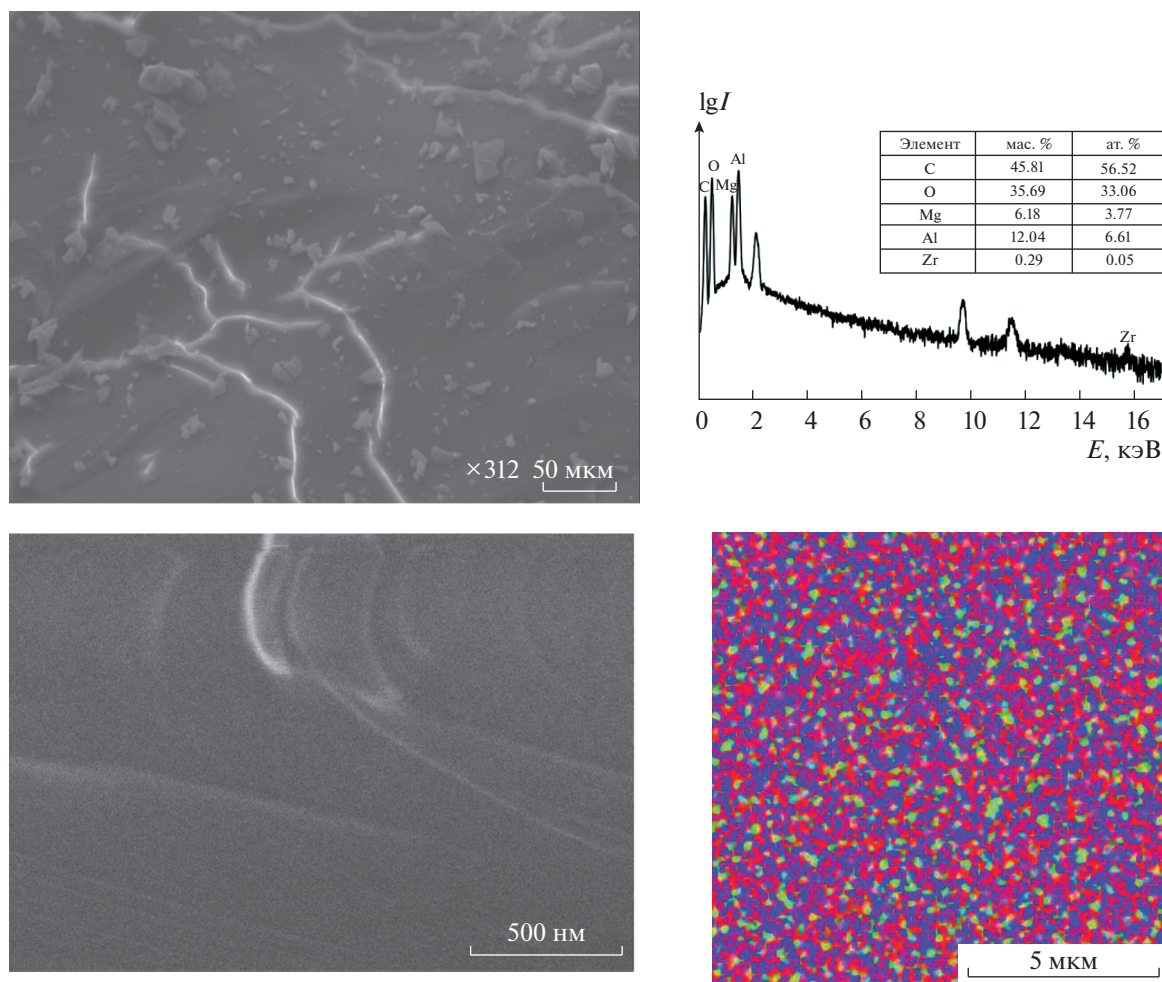
Однако в ИК-спектрах Zr(Hf)-оксанмагнийоксаналюмоксанов наблюдается целый ряд полос поглощения в области  $400\text{--}700 \text{ см}^{-1}$ , которые можно отнести к колебаниям связей  $\text{M}\text{--}\text{O}$ ,  $\text{Mg}\text{--}\text{O}$ ,  $\text{Al}\text{--}\text{O}$  и, возможно,  $\text{M}\text{--}\text{O}\text{--}\text{Al}$  или  $\text{Mg}\text{--}\text{O}\text{--}\text{Al}$ , в отличие от ИК-спектра этилацетоацетатэтоксигидроксиалюмоксана [30, 31], в котором в области  $400\text{--}700 \text{ см}^{-1}$  наблюдается одна широкая полоса с максимумом при  $\sim 619 \text{ см}^{-1}$ , характерная для  $\nu(\text{Al}\text{--}\text{O}_6)$ .

В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  растворов Zr(Hf)-оксанмагнийоксаналюмоксанов в  $\text{CDCl}_3$  наблюдаются сигналы метильных протонов этокси- и ацетоксигрупп при 0.9–1.5 и 1.7–2.3 м.д. соответственно, метиленовых протонов этоксигрупп при 3.4–4.3 м.д. и метиновых протонов ( $\text{CH}=\text{}$ )-групп при 4.9–5.5 м.д.

Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  растворов Zr(Hf)-оксанмагнийоксаналюмоксанов в  $\text{CDCl}_3$  содержат сигналы метильных атомов углерода этокси- и ацетоксигрупп при 13–21 и 24–30 м.д. соответственно,

Таблица 2. Результаты элементного и термогравиметрического анализа Zr(Hf)-оксидомагнийоксидных оксидов

Доля, %	Вещество	Химический состав, мас. %							с, мас. % (ТГА) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + MgO + + ZrO <sub>2</sub>
		C	H	Al	Mg	Zr	OH		
	Цирконийоксидомагнийоксидомагнийоксид с Al/Mg ~ 2; Al/Zr ~ 150 (1)	43.10	6.03	12.04	6.18	0.29	4.20	29.95	
Вычисленные эмпирические формулы									
4	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> O <sub>14</sub> Al <sub>4</sub>	39.22	6.54	17.65	—	—	5.56	33.34	
93	C <sub>32</sub> H <sub>48</sub> O <sub>20</sub> Al <sub>4</sub> Mg <sub>2</sub>	42.29	5.29	11.89	5.29	—	3.74	31.28	
3	C <sub>36</sub> H <sub>57</sub> O <sub>22</sub> Al <sub>5</sub> Zr	40.49	5.34	12.65	—	8.53	1.59	35.41	
100	Усредненное значение	42.20	5.36	12.07	4.92	0.26	3.75	31.35	
	Цирконийоксидомагнийоксидомагнийоксид с Al/Mg ~ 2; Al/Zr ~ 50 (2)	45.90	6.70	11.14	4.25	0.39	0.90	26.02	
Вычисленные эмпирические формулы									
4	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> O <sub>14</sub> Al <sub>4</sub>	39.22	6.54	17.65	—	—	5.56	33.34	
91	C <sub>36</sub> H <sub>56</sub> O <sub>20</sub> Al <sub>4</sub> Mg <sub>2</sub>	44.81	5.81	11.20	4.98	—	0	29.46	
5	C <sub>38</sub> H <sub>62</sub> O <sub>21</sub> Al <sub>4</sub> Zr	43.30	5.89	10.26	—	8.64	1.59	35.41	
100	Усредненное значение	44.51	5.84	11.41	4.53	0.43	0.30	29.68	
	Гафнийоксидомагнийоксидомагнийоксид с Al/Mg ~ 2; Al/Hf ~ 80 (3)	42.90	6.40	12.40	3.78	1.07	1.08	33.21	
Вычисленные эмпирические формулы									
18	C <sub>22</sub> H <sub>43</sub> O <sub>15</sub> Al <sub>5</sub>	38.71	6.3	19.79	—	—	0	37.38	
75	C <sub>36</sub> H <sub>56</sub> O <sub>20</sub> Al <sub>4</sub> Mg <sub>2</sub>	44.81	5.81	11.2	4.98	—	0	29.46	
7	C <sub>36</sub> H <sub>57</sub> O <sub>22</sub> Al <sub>5</sub> Hf	37.4	4.94	11.69	—	15.5	1.47	40.32	
100	Усредненное значение	43.29	5.88	12.40	3.74	1.09	1.10	30.92	
	Гафнийоксидомагнийоксидомагнийоксид с Al/Mg ~ 2; Al/Hf ~ 250 (4)	43.30	5.60	10.88	4.85	0.27	3.85	28.60	
Вычисленные эмпирические формулы									
9	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> O <sub>14</sub> Al <sub>4</sub>	39.22	6.54	17.65	—	—	5.56	33.34	
45	C <sub>32</sub> H <sub>48</sub> O <sub>20</sub> Al <sub>4</sub> Mg <sub>2</sub>	42.29	5.29	11.89	5.29	—	3.74	31.28	
44	C <sub>36</sub> H <sub>56</sub> O <sub>20</sub> Al <sub>4</sub> Mg <sub>2</sub>	44.81	5.81	11.20	4.98	—	0	29.46	
2	C <sub>38</sub> H <sub>62</sub> O <sub>21</sub> Al <sub>4</sub> Hf	39.96	5.43	9.47	—	15.69	1.49	36.70	
100	Усредненное значение	43.07	5.58	11.91	4.74	0.31	2.31	30.77	



**Рис. 1.** СЭМ-изображение, результаты рентгеновского элементного микроанализа и картирование по элементному составу с наложением элементов (Al – красный, Mg – синий, Zr – зеленый) цирконийоксанмагнийоксаналюмоксана (вещество **1** в табл. 2).

метиленовых атомов углерода этоксигрупп при 55–61 м.д., метиновых атомов углерода (CH=)-групп при 99–102 м.д., карбоксильных и карбонильных атомов углерода при 172–175 и 183–193 м.д. соответственно.

В спектрах ЯМР  $^{27}\text{Al}$  концентрированных растворов Zr(Hf)-оксанмагнийоксаналюмоксанов в  $\text{CDCl}_3$  зарегистрированы три типа сигналов: 60.0–80.0 м.д. (4-координационный), 30.0–45.0 (5-координационный), 1.8–20.0 м.д. (6-координационный).

В спектрах ЯМР  $^{27}\text{Al}$  разбавленных растворов Zr(Hf)-оксанмагнийоксаналюмоксанов в  $\text{CDCl}_3$  наблюдается интенсивный сигнал при 30.0–90.0 м.д. (4-координационный) и слабый сигнал в интервале 0.0–10.0 м.д. (6-координационный). Это, по-видимому, обусловлено разрывом коор-

динационных связей между атомом алюминия и карбонильными группами.

Типичные результаты СЭМ Zr(Hf)-оксанмагнийоксаналюмоксанов – фотографии морфологии поверхности, элементный состав и картирование по распределению элементов – приведены на рис. 1 для олигомера **1** (табл. 2). Олигомеры однородны, а по химическому составу близки к заданному отношению Al : Mg ~ 2 и Al : M ~ 50–250 (рис. 1).

Необходимо отметить, что Zr(Hf)-оксанмагнийоксаналюмоксаны могут обладать волокнообразующими свойствами (характеристические температуры приведены в табл. 3). На рис. 2 представлена фотография полимерных волокон, сформованных вручную.

На рис. 3а, 3б представлены термограммы Zr(Hf)-оксанмагнийоксаналюмоксанов. Кривая



Рис. 2. Фото сформованных вручную полимерных волокон.

ТГА показывает, что при нагревании выше  $50^{\circ}\text{C}$  в атмосфере воздуха олигомеры начинают терять массу ( $\sim 0.03\text{--}0.13$  мас. %). На термограммах (кривые ТГА) наблюдается двухступенчатое уменьшение массы (общая убыль массы  $\sim 70$  мас. %), причем основная потеря массы происходит в интервале температур  $150\text{--}500^{\circ}\text{C}$ , далее остаток изменяется мало, что связано с удалением остаточных гидроксильных групп в виде паров  $\text{H}_2\text{O}$ . Керамический остаток составляет  $\sim 30$  мас. %, что

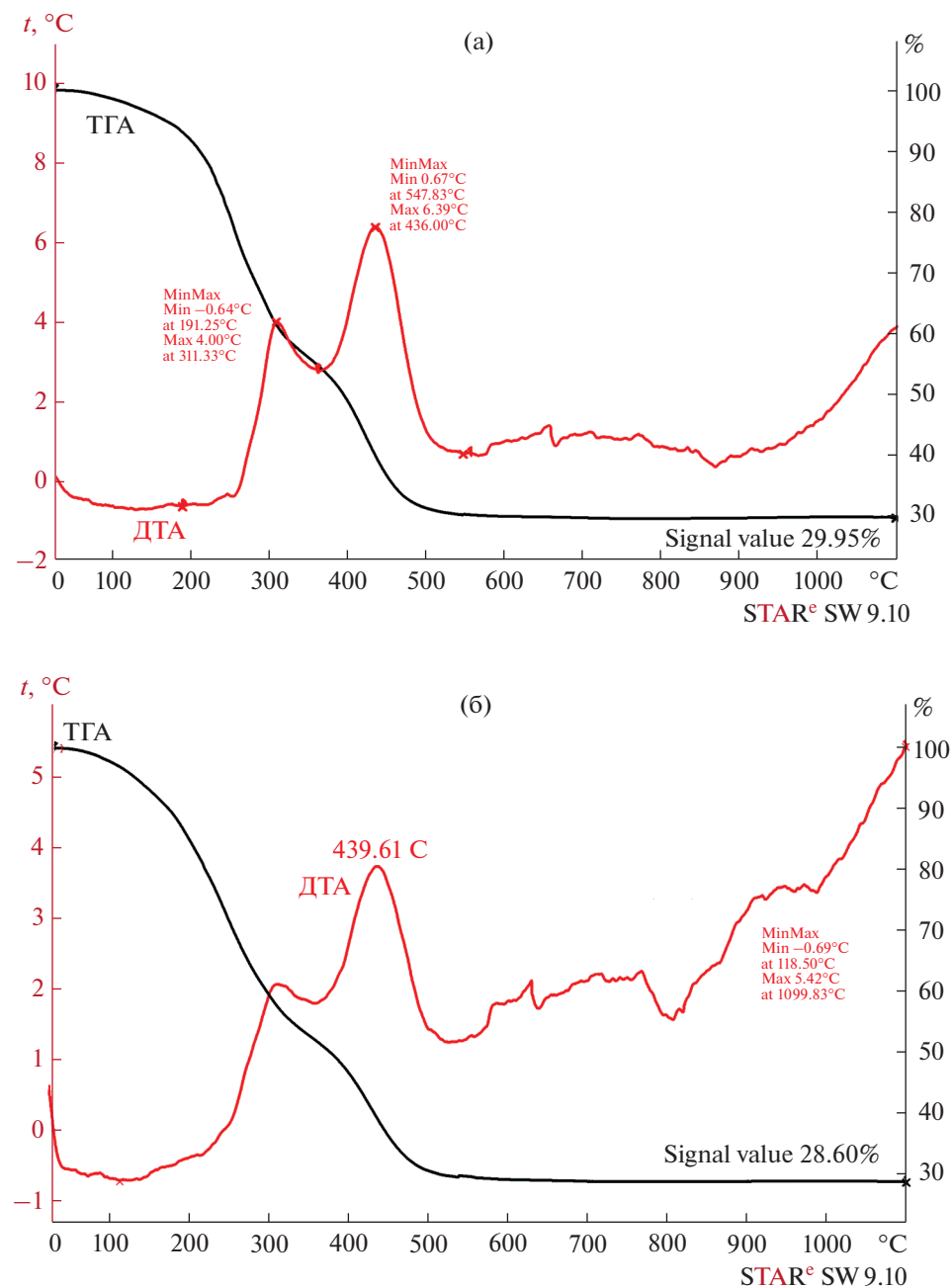
соответствует суммарному содержанию  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZrO}_2$  или  $\text{HfO}_2$ .

Исследован процесс термотрансформации олигомерных Zr(Hf)-оксанмагнийоксаналюмоксанов в керамические фазы в атмосфере воздуха при температуре до  $1500^{\circ}\text{C}$ .

Методами РФА и СЭМ показано, что при  $900^{\circ}\text{C}$  образец полностью теряет органическую составляющую и начинается процесс кристаллизации (рис. 4, 5).

Таблица 3. Характеристические температуры ( $t_1$  – размягчения,  $t_2$  – волокнообразования,  $t_3$  – плавления) волоконобразующих Zr(Hf)-оксанмагнийоксаналюмоксанов

№ олигомера в табл. 2	$t_1$	$t_2$	$t_3$
	°C		
1	98	120–140	170
2	75	99–125	149
3	66	79–96	101
4	84	110–140	200



**Рис. 3.** Кривые ТГА и ДТА: а – цирконийоксанмагнийоксаналюмоксан (табл. 2, вещество 1); б – гафнийоксанмагнийоксаналюмоксан (табл. 2, 4).

На рис. 4 приведена дифрактограмма образца, полученного в результате пиролиза при 900°C олигомерного цирконийоксанмагнийоксаналюмоксана (табл. 2, (1)), которая показывает, что при 900°C образуется дисперсная шпинель (рис. 4).

Результаты СЭМ – морфология поверхности и рентгеновский элементный микроанализ – представлены на рис. 5. Рентгеновский элементный

микроанализ подтверждает начало образования модифицированной цирконием шпинели (рис. 5).

Процесс термотрансформации Zr(Hf)-оксанмагнийоксаналюмоксанов (переход органика–неорганика) в атмосфере воздуха при температуре 20–1500°C представлен по аналогии с термотрансформацией органомагнийоксаналюмосансилоксанов [30] схемой (2):

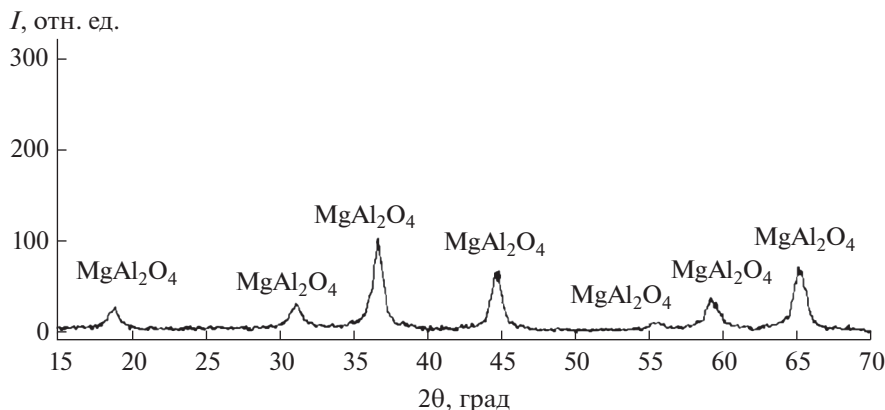


Рис. 4. Дифрактограмма образца, полученного в результате пиролиза олигомера (табл. 2, олигомер 1) при 900°C.

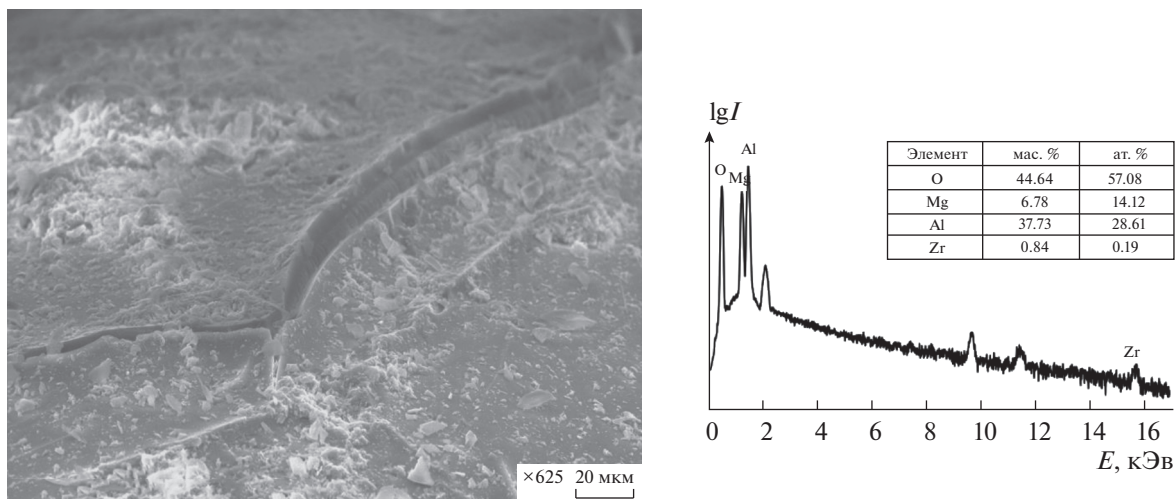
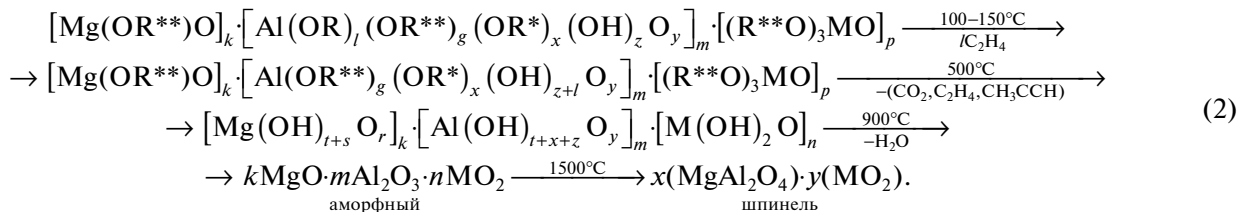


Рис. 5. СЭМ-изображение и результаты рентгеновского элементного микроанализа образца, полученного в результате пиролиза олигомера (табл. 2, олигомер 1) при 900°C.



Дифрактометрически показано, что в результате пиролиза олигомерных Zr(Hf)-оксанмагнийоксаналюмоксанов при 1500°C в качестве основной кристаллической фазы образуется алюмомагниева шпинель ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  ~ 96–98 мас. %) и наблюдаются фазы оксидов тугоплавкого металла HfO<sub>2</sub> или ZrO<sub>2</sub> (рис. 6, 7).

Методом СЭМ показано, что образуется плотная наноструктурированная керамика (рис. 8, 9). Размер кристаллитов в образце алюмомагниева шпинели, модифицированной Zr, варьируется в диапазоне 70–600 нм, а в образце с Hf – в диапазоне 25–530 нм. Картирование по элементному составу с наложением элементов на одной карте



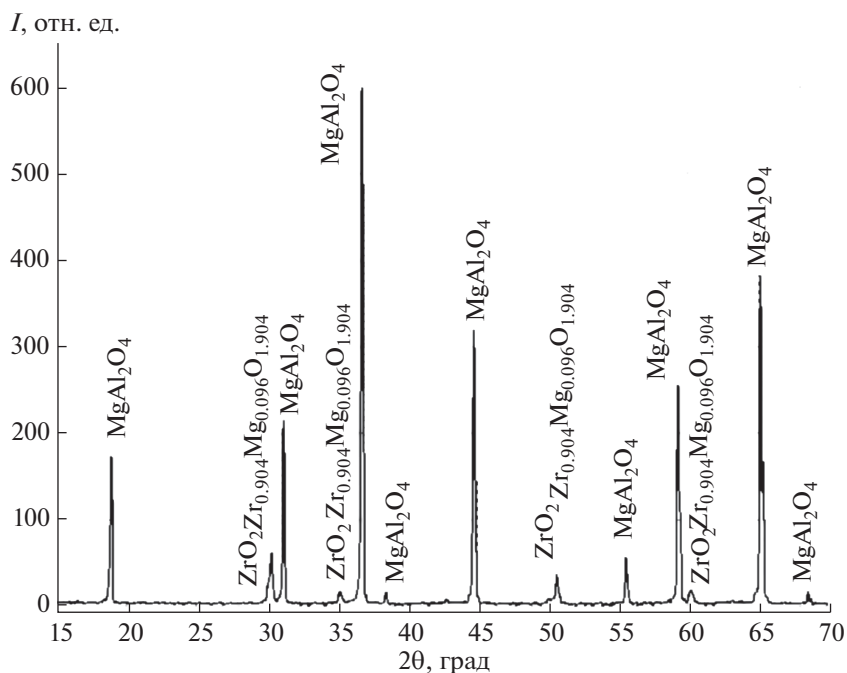


Рис. 6. Дифрактограмма образца керамики алюмомагниевого шпинели, модифицированной Zr, полученной при 1500°C.

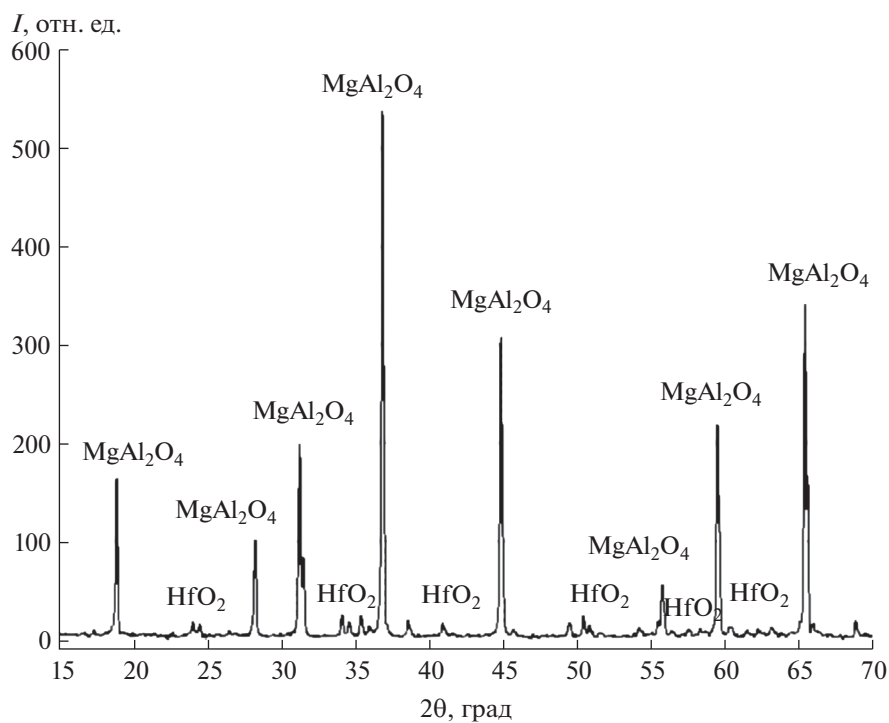
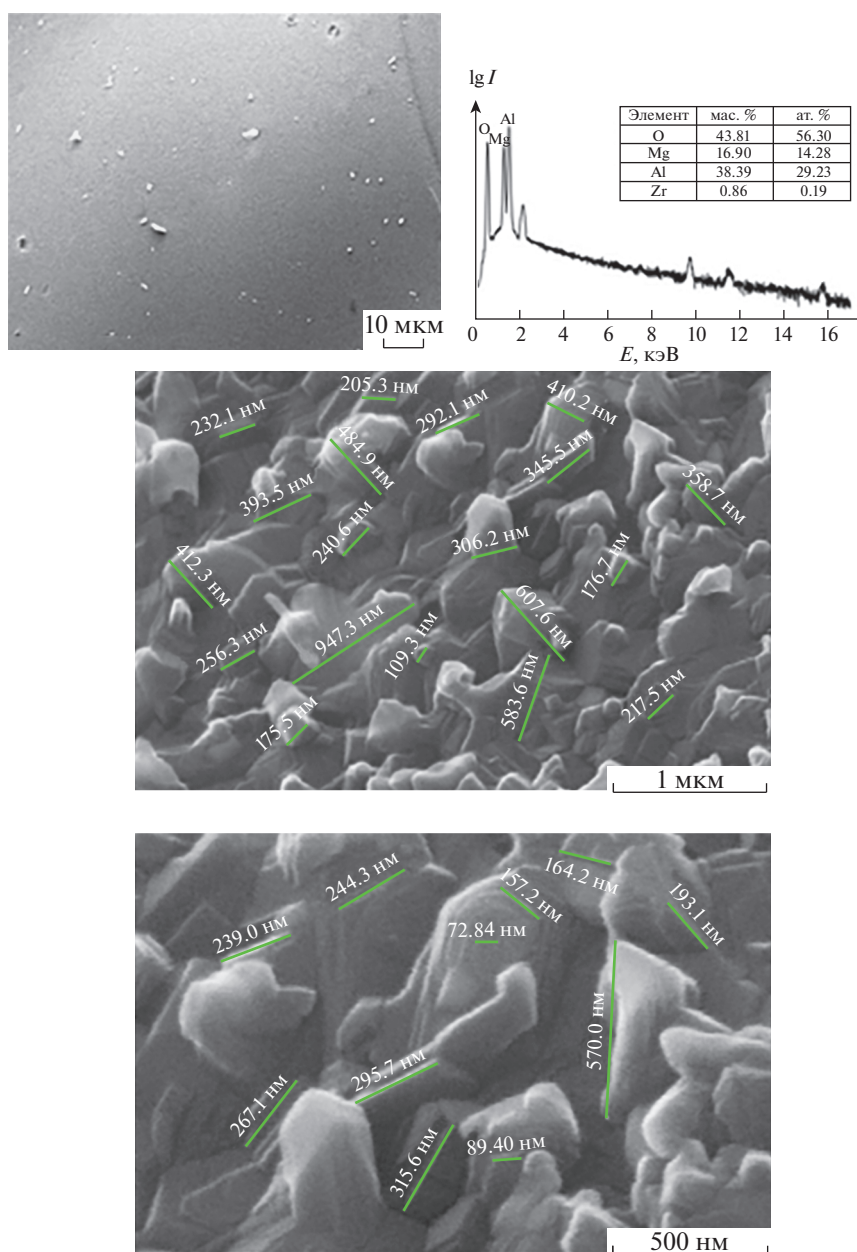


Рис. 7. Дифрактограмма образца керамики алюмомагниевого шпинели, модифицированной Hf, полученной при 1500°C.



**Рис. 8.** СЭМ-изображение и результаты рентгеновского элементного микроанализа образца керамики алюмомagneй-вой шпинели, модифицированной Zr, полученной при 1500°C.

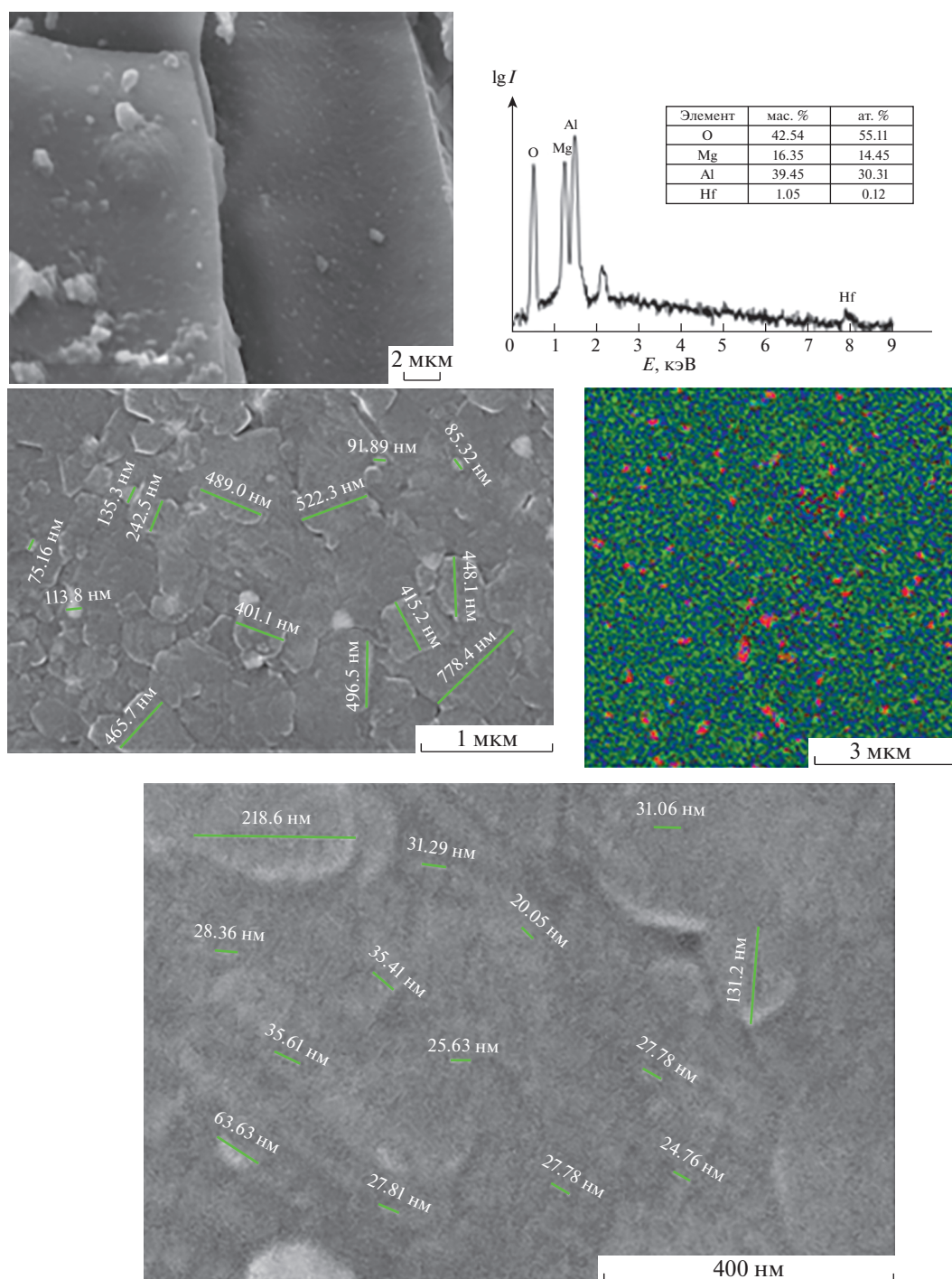
показало, что элементы, входящие в состав алюмомagneй-вой шпинели, модифицированной Hf, распределены достаточно равномерно.

БЭТ-анализ удельной поверхности керамических порошков, полученных в результате пиролиза при 700°C Zr(Hf)-оксанмагнийоксанолюмоксанов, показал что для  $MgAl_2O_4$  площадь поверхности составляет 9.8,  $MgAl_2O_4 (ZrO_2)$  29.08  $MgAl_2O_4 (HfO_2)$  49.1 м<sup>2</sup>/г. Установлено, что введение второй фазы приводит к ингибированию ро-

ста зерен шпинели, за счет этого растет площадь поверхности порошка, что благоприятно сказывается на свойствах получаемой керамики.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые синтезированы растворимые в органических растворителях керамообразующие Zr(Hf)-оксанмагнийоксанолюмоксановые олигомеры, термотрансформация которых приводит



**Рис. 9.** СЭМ-изображение, результаты рентгеновского элементного микроанализа и картирование по элементному составу с наложением элементов (Al – зеленый, Mg – синий, Hf – красный) на одной карте образца керамики алюмомагниевого шпинели, модифицированной Hf, полученной при 1500°C.

к образованию высококачественной наноструктурированной алюмомагниевого шпинели, модифицированной оксидами циркония или гафния. Предложена схема термотрансформации олигомерных Zr(Hf)-оксанмагнийоксаналюмоксанов в кера-

мические фазы. Показано, что введение второй фазы приводит к ингибированию роста зерен алюмомагниевого шпинели, за счет этого растет площадь поверхности порошка, что важно для получения прозрачной керамики.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rubat du Merac M., Hans-Joachim Kleebe, Mathis M. Müller et al.* // J. Am. Ceram. Soc. 2013. V. 96. № 11. P. 3341.  
<https://doi.org/10.1111/jace.12637>
2. *Rothman A., Kalabukhov S., Sverdlov N. et al.* // Int. J. Appl. Ceram. Technol. 2012. V. 11. № 1. P. 146.  
<https://doi.org/10.1111/j.1744-7402.2012.02849.x>
3. *Reimanis I., Kleebe H.J.* // J. Am. Ceram. Soc. 2009. V. 92. № 7. P. 1472.  
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03108.x>
4. *Burnett J.H., Kaplan S.G., Shirley E.L. et al.* // Optical Microlithography XIX. Int. Soc. Optics Photonics. 2006. V. 6154. P. 615418.  
<https://doi.org/10.1117/12.656901>
5. *Talimian A., Pouchly V., El-Maghrabya H.F. et al.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2020. V. 40. № 6. P. 2417.  
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.02.012>
6. *Su X., Du X., Li S., Li J.* // J. Nanopart. Res. 2010. V. 12. № 5. P. 1813.  
<https://doi.org/10.1007/s11007-009-9739-2>
7. *Xie W., Peng H., Chen L.* // J. Mol. Catal. A: Chem. 2006. V. 246. № 1–2. P. 24.  
<https://doi.org/10.16/j.molcata.2005.10.008>
8. *Khaidukov N.M., Brekhovskikh M.N., Kirikova N.Y. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 8. P. 1135. [Хайдуков Н.М., Бреховских М.Н., Кирикова Н.Ю. и др. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 8. С. 1027.]  
<https://doi.org/10.1134/S0036023620080069>
9. *Mangonia A., Kucera C., Guerrier J. et al.* // Opt. Mater. Express. 2013. V. 3. № 4. P. 511.  
<https://doi.org/10.1364/OME.3.000511>
10. *Angappan S., Berchmans L.J., Augustin C.O.* // Mater. Lett. 2004. V. 58. № 17–18. P. 2283.  
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2004.01.033>
11. *Harris D.C.* // Proceedings. Window and Dome Technologies and Materials IX. 2005. V. 5786. P. 1.  
<https://doi.org/10.1117/12.609708>
12. *Shahbazi H., Tataei M.* // Ceram. Inter. 2019. V. 45. P. 8727.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.01.196>
13. *Saelee A., Jiemsirilers S., Jinawath S., Serivalsatit K.* // Key Eng. Mater. 2016. V. 690. P. 224.  
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.690.224>
14. *Zawrah M.F.* // Mater. Sci. Eng., A. 2004. V. 382. № 1–2. P. 362.  
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2004.05.074>
15. *Kim W., Saito F.* // Powder Technol. 2000. V. 113. № 1–2. P. 109.  
[https://doi.org/10.1016/S0032-5910\(00\)00208-4](https://doi.org/10.1016/S0032-5910(00)00208-4)
16. *Domanski D., Urretavizcaya G., Castro F.J., Gennari F.C.* // J. Am. Ceram. Soc. 2004. V. 87. № 11. P. 2020.  
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2004.tb06354.x>
17. *Ping L.R., Azad A.M., Dung T.W.* // Mater. Res. Bull. 2001. V. 36. № 7–8. P. 1417.  
[https://doi.org/10.1016/S0025-5408\(01\)00622-5](https://doi.org/10.1016/S0025-5408(01)00622-5)
18. *Morita K., Kim B.-N., Yoshida H. et al.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2018. V. 38. № 6. P. 2588.  
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.09.038>
19. *Zegadi A., Kolli M., Hamidouche M., Fantozzi G.* // Ceram. Int. 2018. V. 44. № 15. P. 18828.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.07.117>
20. *Khasanov O., Dvilis E., Khasanov A. et al.* // Phys. Status Solidi C. 2013. V. 10. № 6. P. 918.  
<https://doi.org/10.1002/pssc.201300009>
21. *Obradović 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>
22. *Pacurariu C., Lazau I., Ecsedi Z. et al.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2007. V. 27. P. 707.  
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2006.04.050>
23. *Файков П.П.* // Дис... канд. техн. наук. М., 2007. 165 с.
24. *Zhang H., Jia X., Liu Z., Li Z.* // Mater. Lett. 2004. V. 58. P. 1625.  
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2003.09.051>
25. *Абакумов Г.А., Пискунов А.В., Черкасов В.К. и др.* // Успехи химии. 2018. Т. 87. № 5. С. 393. [Abakumov G.A., Piskunov A.V., Cherkasov V.K. et al. // Russ. Chem. Rev. 2018. V. 87. № 5. P. 393.]  
<https://doi.org/10.1070/RCR4795>
26. *Щербакова Г.И., Стороженко П.А., Жигалов Д.В. и др.* // Изв. АН. Сер. хим. 2020. Т. 69. № 5. С. 875. [Shcherbakova G.I., Storozhenko P.A., Zhigalov D.V. et al. // Russ. Chem. Bull. 2020. V. 69. P. 875.]  
<https://doi.org/10.1007/s11172-020-2844-1>
27. *Shcherbakova G.I., Storozhenko P.A., Apukhtina T.L. et al.* // Polyhedron. 2017. V. 135. P. 144.  
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2017.07.006>
28. *Ganesh I., Srinivas B., Johnson R. et al.* // Br. Ceram. Trans. 2003. V. 102. № 3. P. 119.  
<https://doi.org/10.1179/096797803225001632>
29. *Щербакова Г.И., Похоренко А.С., Варфоломеев М.С., Стороженко П.А.* Пат. РФ № 2755706 // Бюл. изобр. 2021. № 26.
30. *Shcherbakova G.I., Pokhorenko A.S., Storozhenko P.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 1. P. 25. [Щербакова Г.И., Похоренко А.С., Стороженко П.А. и др. // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 1. С. 30.]  
<https://doi.org/10.1134/S0036023621010083>
31. *Shcherbakova G.I., Shaukhin M.K., Kirilin A.D. et al.* // Russ. J. Gen. Chem. 2021. V. 91. № 2. P. 235. [Щербакова Г.И., Шаухин М.К., Кирилин А.Д. и др. // Журн. общ. химии. 2021. Т. 91. № 2. С. 283.]  
<https://doi.org/10.1134/S1070363221020122>
32. *Shcherbakova G.I., Apukhtina T.L., Krivtsova N.S. et al.* // Inorg. Mater. 2015. V. 51. № 3. P. 206. [Щербакова Г.И., Апухтина Т.Л., Кривцова Н.С. и др. // Неорган. материалы. 2015. Т. 51. № 3. С. 253.]  
<https://doi.org/10.1134/S0020168515030140>
33. *Tayyari S.F., Bakhshi T., Mahdizadeh S.J. et al.* // J. Mol. Struct. 2009. V. 938. № 1–3. P. 76.  
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2009.09.006>
34. *Boschmann E., Keller R.N.* // J. Mol. Struct. 2019. V. 1195. P. 762.  
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.05.131>
35. *Fay R.C., Pinnavaia T.J.* // Inorg. Chem. 1968. V. 7. № 3. P. 508.  
<https://doi.org/10.1021/ic50061a024>