

АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
«ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ ХИМИИ И
ТЕХНОЛОГИИ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ»

На правах рукописи

ПОХОРЕНКО АНАСТАСИЯ СЕРГЕЕВНА

**КЕРАМООБРАЗУЮЩИЕ
ОРГАНОМАГНИЙОКСАНАЛЮМОКСАНЫ,
МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ТУГОПЛАВКИМИ МЕТАЛЛАМИ ИЛИ
КРЕМНИЕМ: СИНТЕЗ, СВОЙСТВА, ПИРОЛИЗ**

Специальность: 1.4.8 – Химия элементоорганических соединений

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель –
доктор химических наук,
старший научный сотрудник
Щербакова Галина Игоревна

Москва – 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ	3
ВВЕДЕНИЕ	4
Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	9
1.1. Органомагнийоксаналюмоксаны	9
1.2. Органоалюмоксансилоксаны	14
1.3. Методы синтеза и свойства алюмомагниевого керамики и влияние модифицирующих добавок	25
1.3.1. Алюмомагниевого шпинель	25
1.3.2. Кремнийсодержащая алюмомагниевого керамика	41
1.3.3. Алюмомагниевого шпинель, модифицированная тугоплавким металлом	52
Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	63
2.1. Исходные вещества.....	63
2.2. Оборудование и схемы приборов.....	65
2.3. Основные стадии экспериментов	68
2.3.1. Методика синтеза органомагнийоксаналюмоксанов	68
2.3.2. Методика синтеза органомагнийоксаналюмоксансилоксанов	81
2.3.3. Методика синтеза органомагнийоксаналюмоксансилоксанов	83
2.4. Методы исследований исходных веществ и продуктов реакций	85
Глава 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	87
3.1. Органомагнийоксаналюмоксансилоксаны: свойства и термотрансформация	87
3.2. Органомагнийоксаналюмоксаны, модифицированные тугоплавкими металлами: свойства и термотрансформация	97
3.2.1. ОрганоZr(Hf)оксаналюмоксаны: свойства и термотрансформация	97
3.2.2. Органохромоксаналюмоксаны: свойства и термотрансформация	107
3.3. Вероятные области использования	124
ВЫВОДЫ	130
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	131
Приложение А	163
Приложение Б	177

ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ

COD	– кристаллографическая открытая база данных
МОСVD	– осаждение металлоорганических соединений из газообразной фазы
MAS	– алюмомагниева шпинель
PMAS	– поликристаллическая алюмомагниева шпинель
АОС	– алюминийорганические соединения
ВБА	– алюминий втор-бутоксид
ГЖХ	– газожидкостная хроматография
ДСК	– дифференциальная сканирующая калориметрия
ИК	– инфракрасная спектроскопия
ККМ	– керамокомпозитный материал
КОС	– кремнийорганическое соединение
МАС	– органомагнийоксаналюмоксансилоксан
м-ОМА	– модифицированный органомагнийоксаналюмоксан
ОКР	– область когерентного рассеяния
ОМА	– органомагнийоксаналюмоксан
РСА	– рентгеноструктурный анализ
РФА	– рентгенофазовый анализ
СЭМ	– сканирующая электронная микроскопия
ТГА	– термогравиметрический анализ
ТКЛР	– температурный коэффициент линейного расширения
ТЭОС	– тетраэтоксисилан
ФХИ	– физико-химические исследования
ЭТС-40	– этилсиликат-40
ЯМР	– спектроскопия ядерного магнитного резонанса

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

Интенсивное развитие техники связано с использованием разнообразных конструкционных материалов, в том числе способных работать в условиях резких температурных перепадов, не разрушаясь и сохраняя высокие показатели механических и теплофизических свойств. Изделия из таких материалов должны обладать высокой термической устойчивостью, оцениваемой количеством термоциклов «нагрев-охлаждение». Одним из основных факторов, определяющих стойкость изделий к термоудару, является величина температурного коэффициента линейного расширения материала (ТКЛР). Наибольший интерес для получения термостойких изделий представляют керамические материалы с низким ТКЛР [1-3].

Актуальной задачей, стоящей перед исследователями многих стран мира на сегодняшний день, является разработка нового класса высокотемпературных материалов на основе ситаллов и стеклокерамики, композиционных материалов, армированных непрерывными или дискретными волокнами, а также дисперсно-упрочненных материалов [3-6].

Преимущество ККМ состоит в их способности к эксплуатации в условиях высоких температур и коррозионно-активных сред без существенных изменений механических свойств в течение заданного времени. Однако, техническая керамика, получаемая методом спекания оксидных порошков, обычно имеет низкую прочность и термостойкость. Эти недостатки связаны с присутствием крупных зерен, диаметром более нескольких микрометров, структурными фазовыми переходами, которые происходят при температурах выше 1000 °С, а также с неоднородностью состава с грубыми включениями. Следует отметить, что в настоящее время материалы, полученные традиционным способом, не способны удовлетворить повышенные технические требования, которые предъявляются при создании различного рода изделий, работающих в

экстремальных условиях. Поэтому первостепенной задачей становится создание новых высокофункциональных материалов, обладающих комплексом свойств значительно превосходящих физико-механические показатели существующих материалов. Таким образом, на первый план выходят химические методы подготовки масс и синтеза прекурсоров, последующее спекание которых гарантирует получение высокоплотной оксидной керамики с однородной структурой, обеспечивающей воспроизводимость эксплуатационных свойств [7-8].

Цель работы – синтез и изучение свойств керамообразующих органо-элементоксанмагнийоксаналюмоксановых олигомеров – предшественников компонентов (связующие; покрытия; волокна; порошки) оксидных керамокомпозитов модифицированного Zr, Hf или Cr шпинельного и магний-алюмосиликатного составов.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

- анализ литературы по методам получения и областям использования элементоксановых соединений и керамики оксидного состава: кордиерита, модифицированной шпинели;

- подбор и исследование ФХ методами исходных соединений для синтеза керамообразующих олигомеров;

- синтез олигомеров заданного состава и определение оптимальных условий проведения синтезов;

- физико-химические исследования синтезированных олигомеров;

- исследование волокнообразующей способности олигомеров;

- изучение процесса термохимической трансформации олигомеров в высокотемпературные оксидные фазы.

Научная новизна полученных результатов

- Разработаны способы синтеза олигомерных органомагний-оксаналюмоксансилоксанов и органометаллоксанмагнийоксаналюмоксанов соконденсацией магнийоксаналюмоксановых олигомеров с ТЭОС, ЭТС-40 и

ацетилацетонатами тугоплавких металлов (Zr, Hf или Cr).

- Предложена структура основных олигомерных фрагментов органомагнийоксаналюмоксансилоксанов и органометаллоксанмагнийоксаналюмоксанов. Разработаны расчетные модели их олигомерного состава.

- Изучены процессы термотрансформации олигомерных органомагнийоксаналюмоксансилоксанов и органометаллоксанмагнийоксаналюмоксанов в керамические фазы.

Практическая значимость работы

1. Разработан способ синтеза керамообразующих органоZr(Hf)оксанмагнийоксаналюмоксанов; органохромоксанмагнийоксаналюмоксанов, органомагнийоксаналюмоксансилоксанов.

2. Определено, что спиртовые растворы синтезированных олигомеров могут быть использованы в качестве связующих при изготовлении керамических композиций.

3. Установлено, что керамические порошки модифицированного шпинельного состава, получаемые в результате пиролиза органометаллоксанмагнийоксаналюмоксанов с заданным мольным отношением, могут применяться для создания оптически прозрачной керамики.

4. Показано, что на основе волокнообразующих органометаллоксанмагнийоксаналюмоксанов методом расплавного формования, могут быть получены непрерывные полимерные волокна - предшественники керамических волокон шпинельного состава, модифицированного тугоплавкими металлами (Zr, Hf, Cr).

5. Определено, что образцы керамики на основе органохромоксанмагнийоксаналюмоксанов обладают низкой теплопроводностью. Высокие температуры плавления и низкая теплопроводность позволяют рассматривать такие олигомеры, как предшественники керамики для создания высокотермостойких огнеупоров, способных противостоять тепловым ударам.

Данные исследования проводились в рамках внебюджетных работ ГНЦ РФ АО «ГНИИХТЭОС» (2019 – 2025 гг.) и по гранту Президента РФ МК-39.2019.3.

Новизна и практическая значимость работы подтверждены патентами РФ 2726365 (2020), 2755706 (2021), 2832704 (2024).

Положения, выносимые на защиту

1. Синтез органоэлементоксанмагнийоксаналюмоксановых олигомеров.
2. Результаты физико-химических исследований, полученных органоэлементоксанмагнийоксаналюмоксанов.
3. Особенности молекулярной структуры органоэлементоксанмагнийоксаналюмоксановых олигомеров.
4. Процесс термохимической трансформации синтезированных органоэлементоксанмагнийоксаналюмоксанов в керамические фазы.

Личный вклад автора

Автор лично синтезировал исходные органомагнийоксаналюмоксаны и органоэлементоксанмагнийоксаналюмоксановые олигомеры на их основе; участвовал в исследовании физико-химических свойств и интерпретации особенностей молекулярной структуры синтезированных олигомеров; в изучении процесса термохимической трансформации полученных соединений, а также в проведении физико-химических исследований полимерных волокон на их основе; в подготовке публикаций по теме диссертации; в формулировке выводов; в выступлениях на Всероссийских конференциях с международным участием.

Апробация работы и публикации

По результатам исследования опубликовано 6 статей в научных журналах (в том числе 5 из них в научных изданиях, рекомендуемых ВАК РФ) и получено 2 патента РФ.

Основные положения и результаты диссертационной работы были представлены и обсуждены на 10 Всероссийских и Международных конференциях и выставках: The 23rd international electronic conference on

synthetic organic chemistry session polymer and supramolecular chemistry (2019г.); «Инновационные материалы и технологии» (Минск, 2020г.); VIII Международная конференция с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» (Суздаль, 2020г.); Восьмая всероссийская Каргинская конференция «Полимеры в стратегии научно-технического развития РФ» (Тверь, 2020г.); Шестой междисциплинарный научный форум с международным участием "Новые материалы и перспективные технологии" (Москва, 2020г.); Международная научно-техническая конференция молодых ученых «Инновационные материалы и технологии» (Минск, Республика Беларусь, 2021г.); Всероссийская научная конференции с международным участием «IV Байкальский материаловедческий форум» (Улан-Удэ, 2022г.); XXVII Всероссийская конференция молодых учёных-химиков (Нижний Новгород, 2024г.); IV Научная конференция "Динамические процессы в химии элементоорганических соединений" (Казань, 2024г.); XXII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Федеральная территория «Сириус», 2024г.).

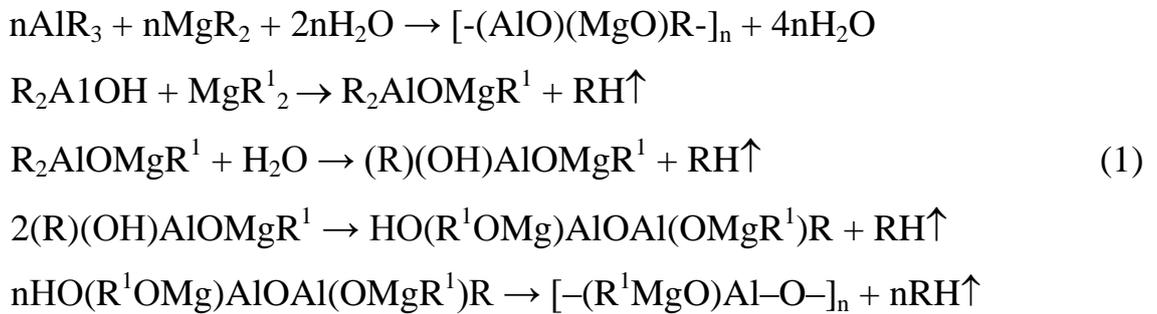
Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка литературы. Работа изложена на 162 страницах, содержит 35 таблиц и 57 рисунков. Список литературы включает 290 ссылок.

Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР
ОРГАНОЭЛЕМЕНТОКСАНЫ – ПРЕДШЕСТВЕННИКИ
МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ ОКСИДНОЙ НАНО- И
МИКРОСТРУКТУРНОЙ КЕРАМИКИ

1.1. Органомагниоксаналюмоксаны

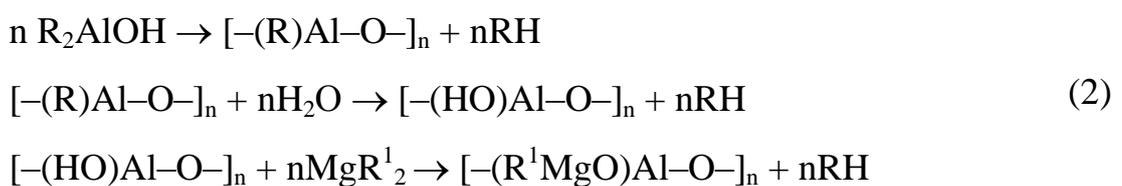
В конце 70-х годов 20 века в ГНИИХТЭОС впервые были синтезированы органомагниоксаналюмоксаны [9,10] совместным гидролизом алюминийалкилов и магниалкилов [11-15]:



Гидролиз осуществлялся двумя способами: сольватным (в серном эфире) и бессольватным (в углеводородных растворителях – гептан, гексан).

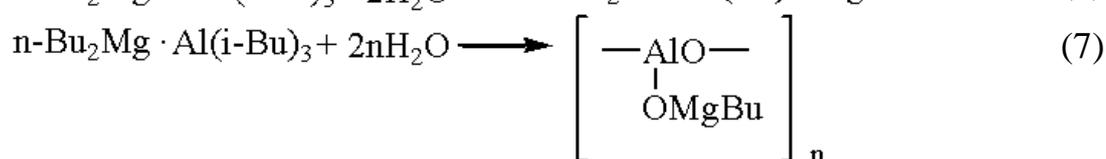
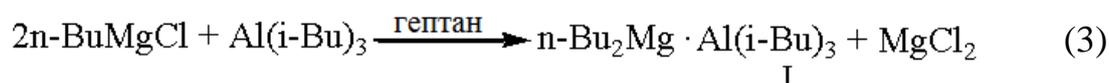
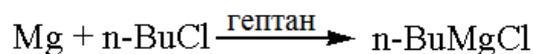
Сольватный способ заключается в гидролизе $\text{AlR}_3 \cdot \text{MgR}^1_2$ в среде электронодонорных агентов, способных растворять воду, предназначенную для гидролиза. Воду растворяли до насыщения в серном эфире, который еще образовывал донорно-акцепторную связь с магниалюминийалкильным комплексом, понижая его реакционную способность.

Сольватный гидролиз комплекса $\text{AlR}_3 \cdot \text{MgR}^1_2$ протекает через стадию образования алюмоксановой цепи с последующей реакцией гидроксигрупп у атома алюминия с магниалкилом и получением соответствующих органомагниоксаналюмоксановых олигомеров [14] по схемам:



В данном случае получали твердые органомагниоксаналюмоксаны с более высокой молекулярной массой.

Механизм образования органомагниоксаналюмоксановых олигомеров бессольтватным способом представлен следующими реакциями [14]:



В случае бессольтватного гидролиза олигомер с большей молекулярной массой (твердый) получается только при количественном выходе по алюминию и магнию. Снижение выхода сопровождается нарушением соотношения компонентов и соответственно падением молекулярной массы конечного продукта [9-10], который представляет собой очень вязкую жидкость. Синтезированные органомагниоксаналюмоксаны имели связи: Mg–C и Al–C, которые активно взаимодействуют с влагой и кислородом воздуха, поэтому использовать такие соединения в качестве керамообразующих прекурсоров практически невозможно. В работах [16-18] было показано, что при взаимодействии алкоксидов алюминия и магния образуется сложный алкоксид $\text{Mg}[\text{Al}(\text{OR})_4]_2$, имеющий связи Al–O–Mg (рис.1).

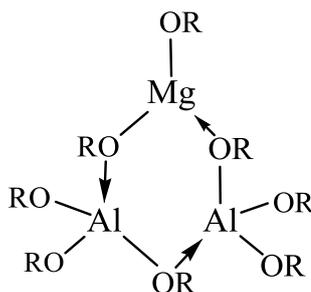


Рисунок 1 – Структура смешанного алкоксида $\text{Mg}[\text{Al}(\text{OR})_4]_2$

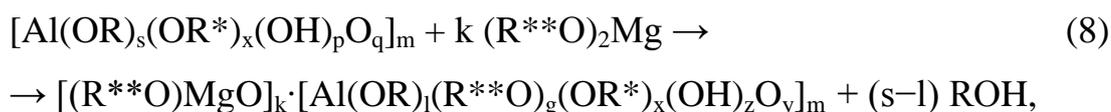
Двойные алкоксиды общей формулы $Mg[Al(OR)_4]_2$, где R — изо-Pr или втор-Bu, были получены взаимодействием металлических алюминия и магния со спиртом ROH и очищены вакуумной перегонкой. Они были охарактеризованы с помощью ИК-спектроскопии, ЯМР 1H и ^{27}Al и определены M_w . Двойной алкоксид магния и алюминия был получен путем обработки коммерчески доступного алкоксида алюминия «Aliso B» [смешанный алюминий (изо-пропоксид)(втор-бутоксид)] магнием и изо-пропанолом. Обработка двойных алкоксидов магния и алюминия водой и алканоломином (предпочтительно триэтаноломином) дает жесткий когерентный гель. Измерения вязкости и спектроскопия ЯМР ^{27}Al показывают, что двойной алкоксид не распадается на свои компоненты во время гидролиза. С помощью рентгеновской дифракции было показано, что высушенный на воздухе гель количественно преобразуется в шпинель при обжиге до 1500 °C. Устойчивость двойной алкоксидной группы к гидролизу объясняет легкость превращения в шпинель при обжиге. Гель использовался для связывания зерна оксида алюминия и магнезии. Гели, пригодные для связывания зерна огнеупора, были получены только тогда, когда содержание алканоламина соответствовало одной алканоламиновой группе на атом металла. Электронно-микрографические и рентгенодифракционные исследования показали, что в обожженных огнеупорных изделиях связующей фазой является шпинель [19].

Известно, что керамообразующие органоалюмоксаны [20-26], взаимодействуя с алкоксидами и ацетилацетонатами металлов, могут включать в свою структуру широкий набор элементов и металлов в различных сочетаниях и отношениях с равномерным распределением в матрице олигомера на молекулярном уровне. Это позволяет получить совершенные наноструктуры, высокие физико-механические и эксплуатационные свойства керамических композитов, изготовленные на основе керамообразующих элементоорганических соединений. Кроме того, данный способ получения обеспечивает высокую чистоту исходных

олигомеров. Это дает возможность получать высокочистые оксидные системы необходимого состава и создавать из них материалы при гораздо более низких температурах, чем это возможно при использовании технических оксидов.

В 2017 в ГНИИХТЭОС [27-29] были синтезированы гидролитически устойчивые в атмосфере воздуха органомагнийоксаналюмоксаны, которые являются предшественниками алюмомагниевого керамики шпинельного состава $MgAl_2O_4$. Кроме того, установлено, что при мольном отношении $Al:Mg=2:1$ органомагнийоксаналюмоксаны обладают волокнообразующими свойствами.

Органомагнийоксаналюмоксаны были получены соконденсацией хелатированных алкоксиалюмоксановых олигомеров и ацетилацетоната магния [27-29]:



где $k = 0.1-12$; $m = 3-12$; $s + x + 2q + p = 3$; $k/m + 1 + g + x + 2y + z = 3$;

$R - C_nH_{2n+1}$, $n = 2, 4$;

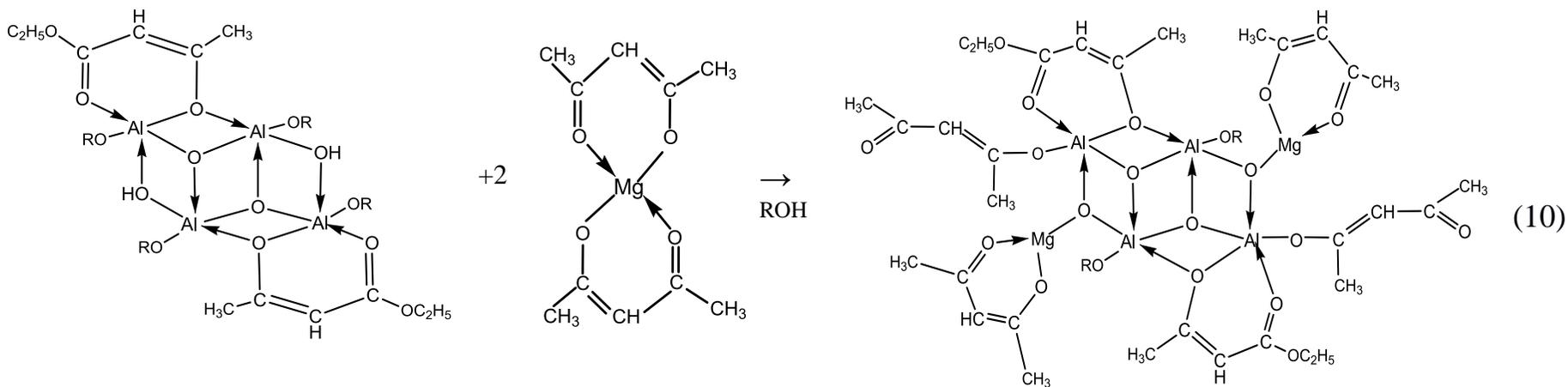
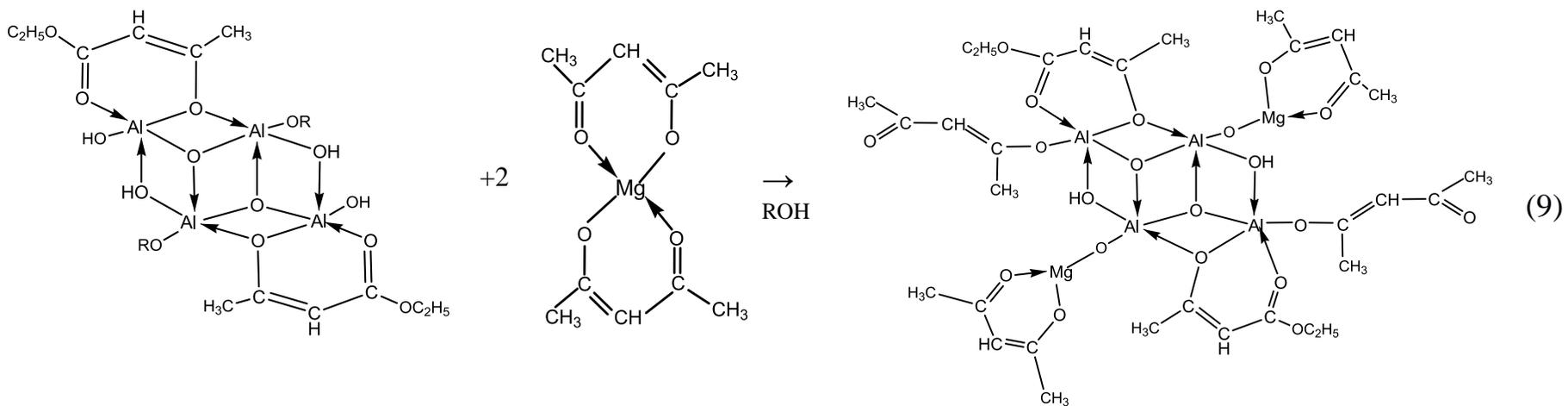
$R^* - C(CH_3)=CHC(O)OC_2H_5$; $R^{**} - C(CH_3)=CHC(O)CH_3$.

Были рассчитаны основные эмпирические формулы исходных алкоксиалюмоксановых олигомеров [29], существование которых было подтверждено компьютерными методами расчета неэмпирической и полуэмпирической квантовой химии [30] (таблица 1).

Таблица 1 – Эмпирические формулы основных олигомерных фрагментов алкоксиалюмоксанов

№	мас. %		Химический состав, мас. %				С мас. % (ТГА)
			С	Н	Al	ОН	
		Этилацетоацетатэтоксигидроксиалюмоксан					
			38.08	6.78	18.52	6.20	35.09
		Вычисленные эмпирические формулы					
1	50	$C_{20}H_{40}O_{14}Al_4$	39.22	6.54	17.65	5.56	33.33
2	50	$C_{22}H_{45}O_{16}Al_5$	37.71	6.43	19.29	4.86	36.43
		Усредненное значение	38,47	6,49	18,47	5,21	34,89

Взаимодействие алкоксиалюмоксанов с ацетилацетонатом магния было представлено следующими схемами (9 и 10) [29].



Исследован процесс термохимической трансформации синтезированных органомагнийоксаналюмоксанов в керамические фазы. Установлено, что пиролиз органомагнийоксаналюмоксанов в зависимости от мольного отношения Al:Mg, приводит к образованию $MgAl_2O_4$, $MgAl_2O_4$ и MgO , или $MgAl_2O_4$ и $\alpha-Al_2O_3$. Следовательно, подобные олигомеры могут быть использованы для создания нового поколения термостойкой, оптически прозрачной, коррозионно- и радиационно-стойкой бинарной магний-алюминиевой керамики [27-29].

1.2 Органоалюмоксансилоксаны

Известны кислородсодержащие органические производные Al и Si, которые образуют полимерные цепи с чередующимися M–O звеньями. Для алюминия это – алюмоксаны [31], для кремния – силоксаны [32,33]. Кроме того, описаны мономеры и полимеры, содержащие группировки Al–O–Si (алюмоорганосилоксаны) [33-36].

Структура органоалюмоксансилоксанов представляет собой как бы фрагмент стекло(керамо)образующего каркаса. Причем атомы элементов, образующих этот фрагмент, распределены по объему равномерно, в определенном порядке и для получения стеклокерамики остается только удалить функциональные органические группы, например, с помощью гидролиза и термообработки.

Алюмоорганосилоксаны можно рассматривать, как предшественники алюмосиликатов, которые привлекли значительное внимание благодаря своим каркасным структурам [37,38]. Их вероятное строение представляли с традиционной точки зрения о трехкоординационном атоме Al. Данные соединения аморфны, поэтому доказать их строение с помощью рентгеновского анализа не представлялось возможным. Первое сообщение о структуре алюмополисилоксана появилось в 1966 году [39]: было показано, что молекула $(Me_2SiO)_4(OAlBr_2)_2(AlBr)$ представляет собой 12-членный цикл $Si_4Al_2O_6$, который спироциклически соединен звеном Al–Br.

В середине 80-х годов появились работы, посвященные неклассическому строению алюмоксановых и алюмосилоксановых соединений [40-44]. Было установлено, что координационное число атомов Al в бициклических и олигомерных алюмоксанах и алюмосилоксанах 4 и может возрастать до 5 (и даже до 6) [40].

Vonamico M. и Dessy G. методом РСА показали, что молекула кристаллического алюмосилоксана (рис. 2) состоит из четырех конденсированных колец: двух плоских четырехчленных, построенных из двух атомов алюминия и двух атомов кислорода, и двух «седлообразных» шестичленных, составленных из чередующихся атомов кремния, кислорода и алюминия. Атом Al, принадлежащий всем четырем кольцам, имеет координационное число 5 [39].

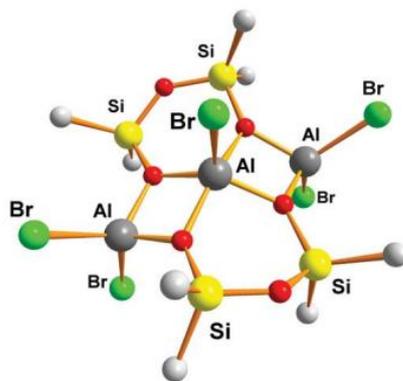


Рисунок 2 – Пространственная структура молекулы $C_8H_{24}Al_3Br_5O_6Si_4$

Основные исследования по синтетической и структурной химии алюмосилоксанов приведены в обзоре [38,44]. В работах Veith M. описаны синтез, физико-химические свойства, кристаллическая структура и взаимодействие полициклических $[Ph_2SiO]_8[AlO(OH)]_4$ с различными химическими соединениями [45-51].

Так, например, в работе [50] взаимодействием $(Ph_2SiO)_8[Al(O)OH]_4$ с лизиновой аминокислотой был получен аддукт $(Ph_2SiO)_{12}[Al(O)OH]_4[Al_2O_3]_2 \cdot 4C_6H_{12}N_2O \cdot 6(CH_2)_4O$. В ходе исследований было установлено, что аминокислоты или их производные могут связываться с $Al_2O_3/OAlOH$ не только через водородные мостики, но и напрямую с алюминием, что важно для понимания реакций на поверхности Al_2O_3 .

Тремя способами синтезированы триэтилсилоксипроизводные алюмоксанов $[\text{Al}(\text{O})(\text{OH})_x(\text{OSiEt}_3)_{1-x}]_n$ и охарактеризованы спектроскопией ЯМР, рентгеновской фотоэлектронной и ИК-спектроскопией, а также ТГА [52,53]. Используя ЯМР ^{27}Al , показано, что алюмоксаны, полученные гидролизом $[\text{Al}(\text{OSiR}_3)_3]_2$ содержат четырех- и шестикоординационные атомы алюминия, причем возрастание мольного отношения $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}$ (от 0,125 до 0,875) приводит к увеличению количества атомов алюминия, находящихся в б-координационном состоянии. Установлено, что шестикоординационный Al представляет собой ядро алюмоксана, а четырехкоординационный Al располагается на ребре или концевых группах, то есть алюмоксановое ядро подобно структуре минералов бемита или диаспора (рис. 3).

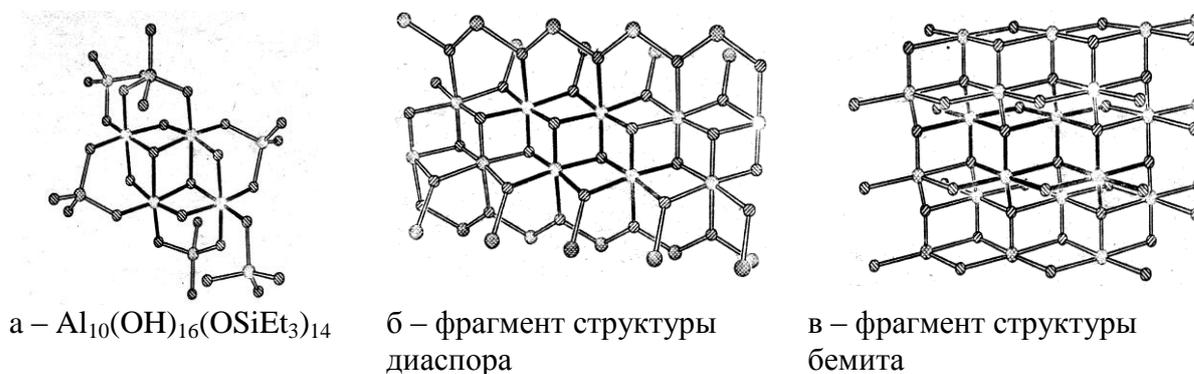


Рисунок 3 – Структурная модель силоксиалюмоксанов

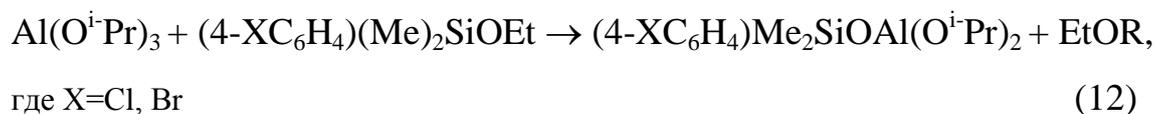
Взаимодействием галогенидов алюминия, халькогенидов, гидридов и металлоорганических соединений в качестве исходных материалов с силоксановыми спиртами $\text{R}_n\text{Si}(\text{OH})_{4-n}$ было получено большое количество алюмосилоксановых соединений и алюмосиликатов на их основе [54].

Являясь основоположником химии кремнийорганических соединений, К.А. Андрианов разработал различные методы по получению металосилоксанов, в том числе и алюмосилоксанов. В 1955 г. [55] был представлен прямой метод получения такого класса соединений посредством взаимодействия металлического алюминия с силоксандиолом при $250\text{ }^\circ\text{C}$:



Несмотря на низкую воспроизводимость процесса, данная реакция является классическим примером.

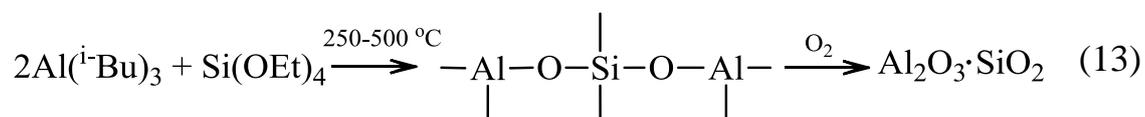
Гетерофункциональная конденсация диметил(4-галогенфенил)-этоксисиланов с изопропоксидом алюминия в бензоле идет с образованием диизопропоксиддиметил(4-галогенфенил)алюмоксансилоксана [56,57]:



В присутствии гидроксида алюминия и этанола, нитрат алюминия реагирует с тетраэтоксисиланом и солями щелочных металлов, образуя алюмосилоксановый гель [58].

Был проведен ряд исследований по изучению взаимодействия триизобутилалюминия с различными кремнийсодержащими органическими соединениями [20, 43, 59-63].

Триизобутилалюминий реагирует с тетраэтоксисиланом при повышенных температурах, образуя гелевые структуры со связями Al–O–Si, на основе которых посредством пиролитического разложения в присутствии кислорода, были получены пленки алюмосиликатных стекол [63].



Кроме того, было изучено взаимодействие триизобутилалюминия и тетраэтоксисилана уже в мягких условиях. Реакцию проводили в интервале температур 25-115 °С в инертном растворителе (толуоле), либо без растворителя, регулируя мольное соотношение исходных реагентов. Установлено, что в среде, не содержащей электронодонорных растворителей, реакция протекает с разрывом связи кислород-углерод в тетраэтоксисилане и образуются соединения, содержащие фрагменты Al–O–Si [20,59-62].

Был изучен механизм и предложена схема взаимодействия протекающих реакций (рис. 4):

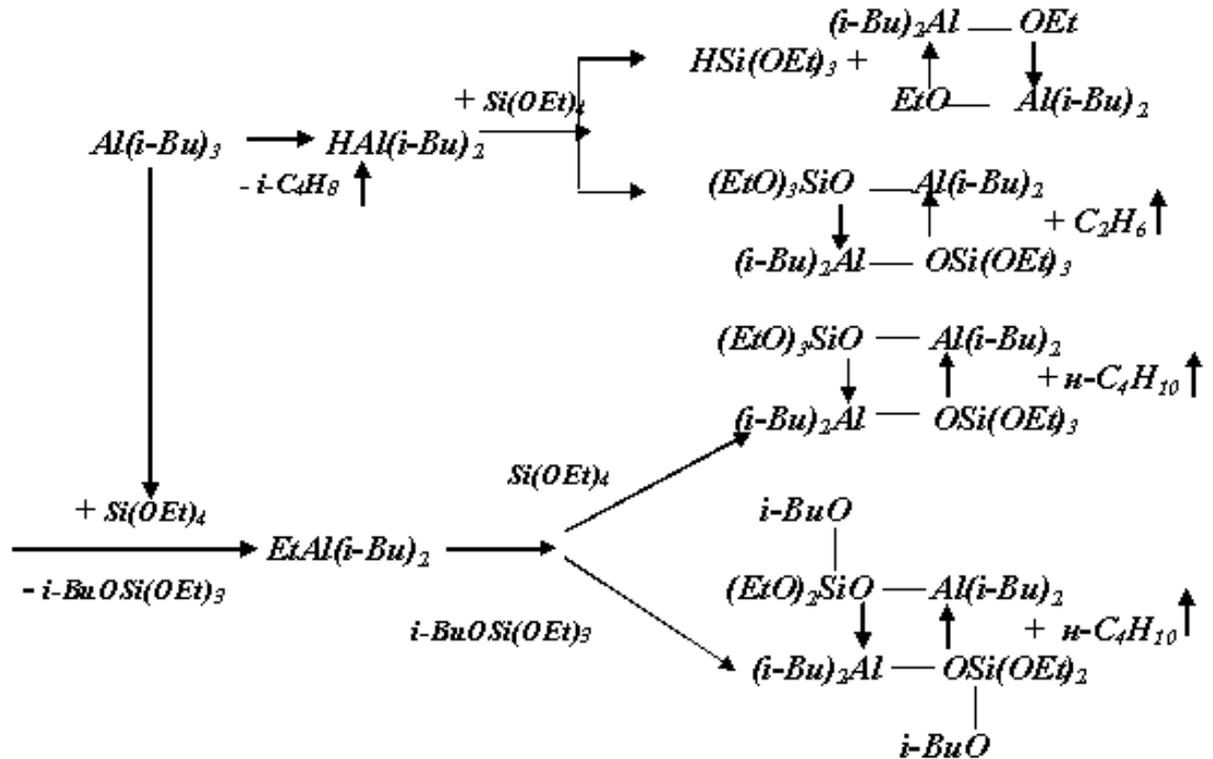
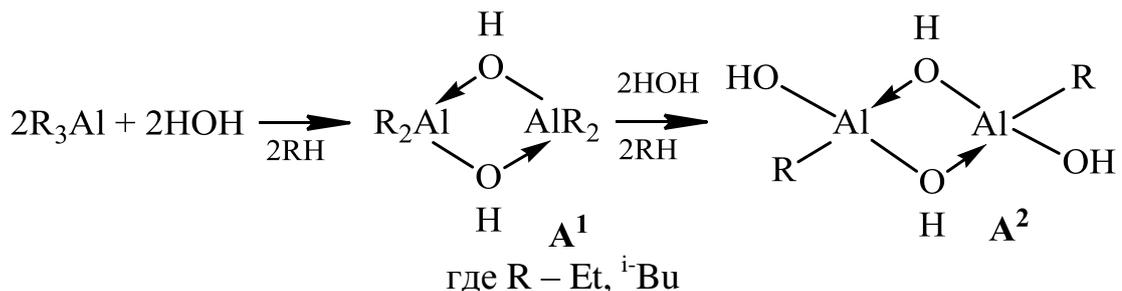


Рисунок 4 – Схема взаимодействия ТИБА с ТЭОС

В результате исследований реакций полного гидролиза триэтилалюминия и триизобутилалюминия с тетраэтоксисиланом [20, 64-68] установлено, что скорость гидролиза алюминийалкилов значительно превышает скорость гидролиза тетраэтоксисилана, поэтому при добавлении воды первым гидролизуется алюминийалкил с образованием гидроксилсодержащих промежуточных соединений A^1 и A^2 , которые обладают кислотными свойствами и следовательно могут взаимодействовать с тетраэтоксисиланом, как многоосновные кислоты с образованием алюмоксансилоксанового олигомера и этилового спирта по схеме (рис.5):



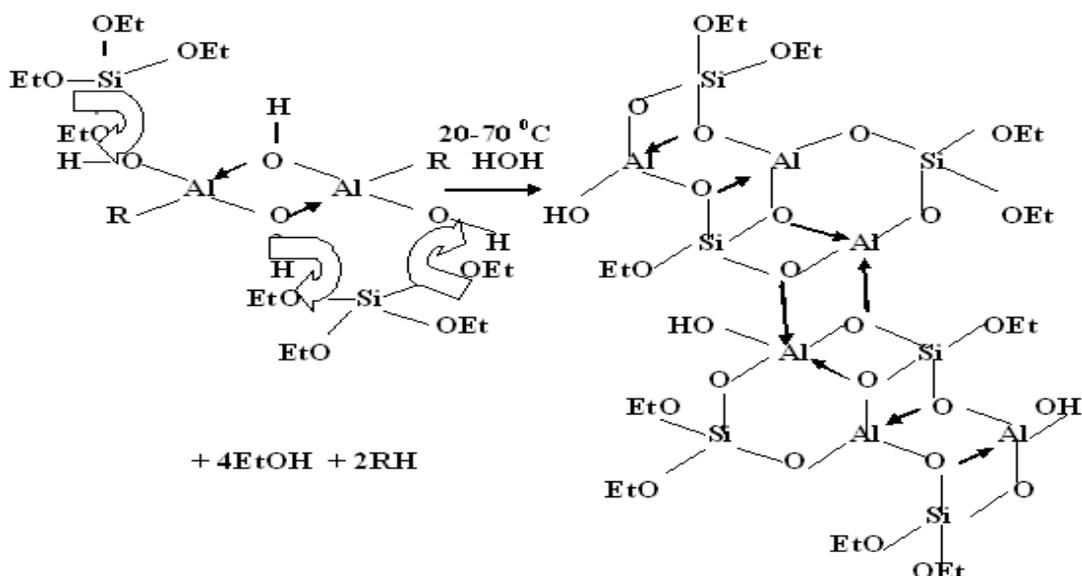
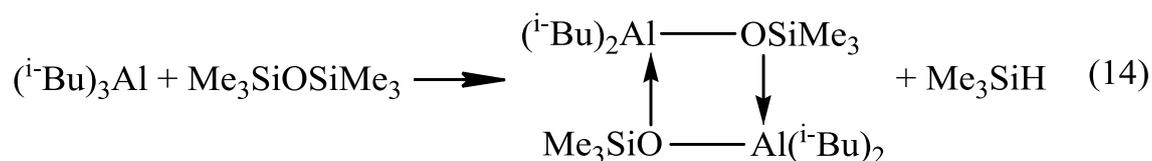


Рисунок 5 – Схема гидролиза алюминийалкилов с тетраэтоксисиланом

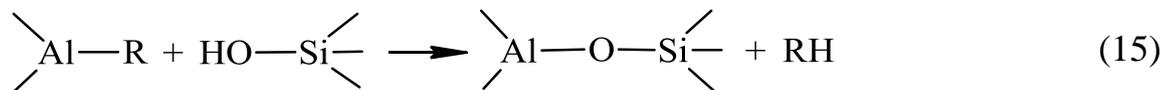
Взаимодействие триизобутилалюминия с гексаметилдисилоксаном при 150 °С приводит к разрыву силоксановой связи, образуя димерную форму алюмосилоксана [41,64]:



Однако, даже в жестких условиях, при взаимодействии триизобутилалюминия с гексаэтоксидисилоксаном связь Si–O–Al не образуется, наблюдается только расщепление связи Si–OEt с образованием алкилированных этоксисилоксанов. Это объясняется тем, что энергия связи Si–O–Si в гексаэтоксидисилоксане значительно выше энергии силоксановой связи в гексаалкилдисилоксанах, так как рост электроотрицательности заместителей у атома Si приводит к росту (p–d)_π - взаимодействия с увеличением положительного заряда на атомах Si [20, 60-62].

Детально исследована реакция триизобутилалюминия с кремнеземом (SBA15₇₀₀) при комнатной температуре [69]. Установлено, что она протекает двумя параллельными путями: с силанольными и силоксановыми группами с образованием [(≡SiO)₂Al–CH₂CH(CH₃)₂], гидрида кремния [≡Si–H] и изобутил кремния [≡Si–CH₂CH(CH₃)₂] через высокорекреационное промежуточное соединение [≡SiO–Al–[CH₂CH(CH₃)₂]₂].

Одним из наиболее простых способов получения соединений, содержащих фрагменты Al—O—Si, является взаимодействие алюминийорганических соединений с гидроксилсодержащими соединениями кремния [31, 34, 70-71]. Общую схему представляют следующим образом:



Таким образом, алюминийалкилы реагируют с триалкил(арил)силанолами в среде углеводородного растворителя [72-75], образуя алюмоксансилоксаны с различными углеводородными заместителями:



где R = Me, Et, Bu, Ph, PhCH₂; R' = Me, Et, Bu, Oct;

растворитель - гексан, гептан, октан, циклогексан, бензол, толуол

Реакция триэтил- и трифенилсиланола с буюксидом алюминия идет с образованием триэтил- или (дибутокси)трифенилалюмоксансилоксана по уравнению [76]:



Изопропоксид алюминия и ди(изопропокси)ацетилацетонат алюминия реагируют с силанолами в ароматических растворителях. При этом в реакцию вступают две изопропоксигруппы атома Al по схеме [76, 77]:

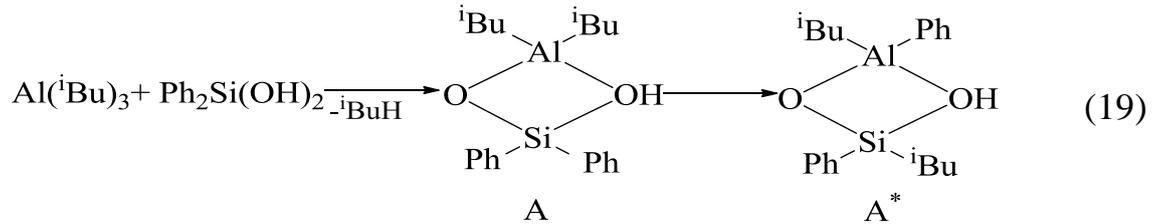


где R = Ph, O^tBu; R' = OⁱPr, асас

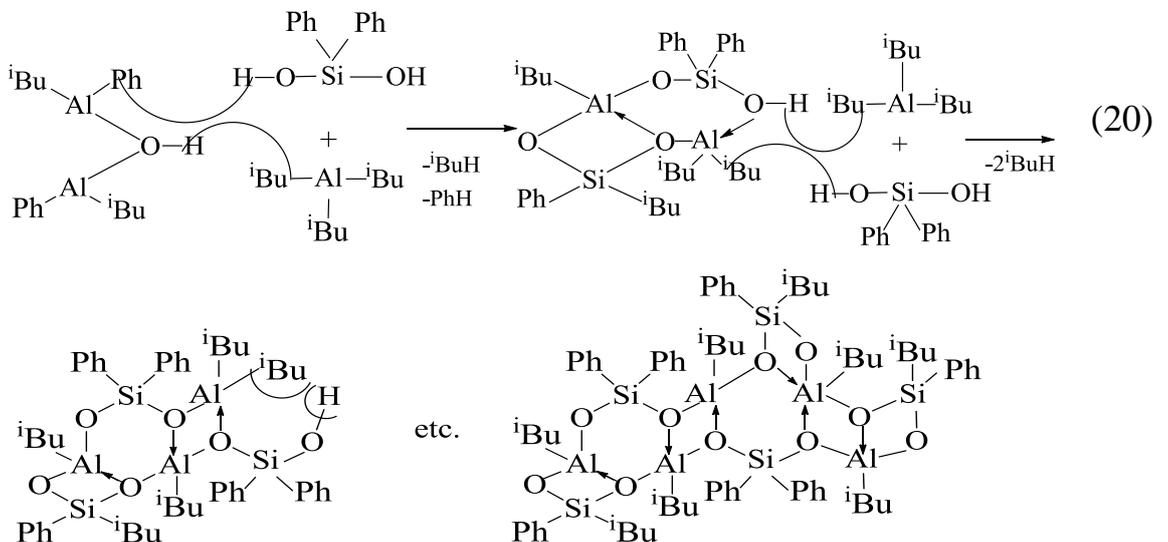
Пиролизом изо-пропокси-бис(трифенилсилокси)алюминия в инертной атмосфере при 275-375 °С были получены алюмосилоксановые полимеры [76].

Кроме того, известны реакции дифенилсиландиола с триэтилалюминием при 30-40 °С с образованием полимера [31], с трифенилсилоксидиэтилалюминием и ди(изопропокси)ацетилацетонатом алюминия при 250 °С с образованием олигомеров с молекулярной массой 1000-2000 [31,78].

Алюминийорганические соединения, реагируя с дифенилсиландиолом, образуют алюмоксансилоксановые соединения, где атомы алюминия находятся в 4, 5 или 6-координационном состоянии с чередующимися четырех- и шестичленными циклами. В ходе реакции может идти миграция изобутильных и фенильных групп при Al и Si. Был предложен механизм образования алюмоксансилоксановых олигомеров через активный внутримолекулярный комплекс (A):



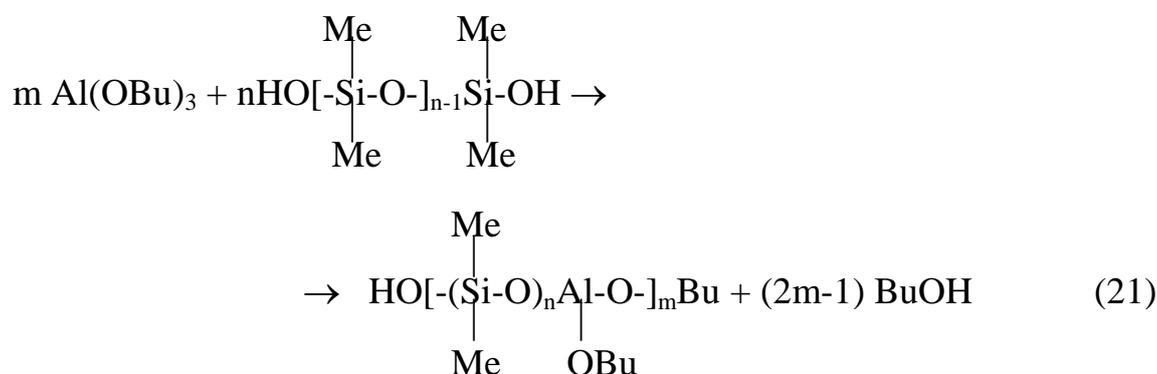
При эквимолекулярном соотношении исходных реагентов водород OH группы реагирует с ⁱBu- группой другой молекулы Al(ⁱBu)₃, а одна из органических групп при алюминии (предпочтительно фенильная, так как она имеет более электроотрицательный характер, чем изобутильная группа) вступает во взаимодействие с водородом OH группы следующей молекулы Ph₂Si(OH)₂. Образуется шестичленный цикл, который имеет активные центры, способные реагировать с последующими молекулами Al(ⁱBu)₃ и Ph₂Si(OH)₂, что приводит к реализации четырехчленного алюмоксанового цикла, затем опять образуется шестичленный цикл и т.д. Обрыв цепи осуществляется за счет внутримолекулярного комплекса A*.



Таким образом, образуется алюмоксансилоксановый олигомер, в котором при трех атомах кремния одна из фенильных групп замещена на изобутильную группу.

При взаимодействии алкилалюмоксанов с дифенилсиландиолом нарастание молекулярной массы происходит не за счет роста цепи, а только за счет замены алкильных радикалов на дифенилсиланольные группы [20,44].

Бутоксид алюминия вступает в реакцию гетерофункциональной поликонденсации с олигомерными α,ω -диметилсилоксандиолами при эквимолярном соотношении исходных реагентов по схеме [79]:

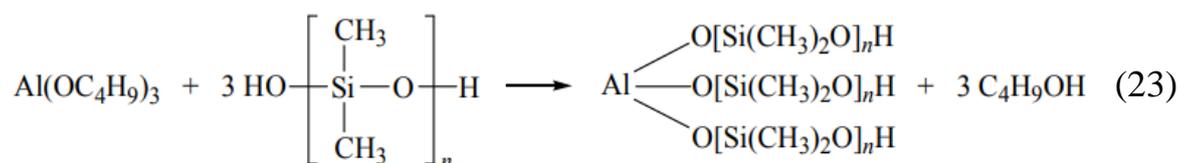


На конечной стадии поликонденсации образуется полимер с циклосетчатой структурой, имеющий в узлах сетки атомы алюминия [79].

При действии алюминийалкилов на силоксандиолы в эквимолярном соотношении, образуются олигомеры, блокированные с одного конца алюминийалкильной группировкой [70]:



Поликонденсацией бутаоксида алюминия и олигодиметилсилоксандиолов получают олигоалюмосилоксаны по реакции [80]:

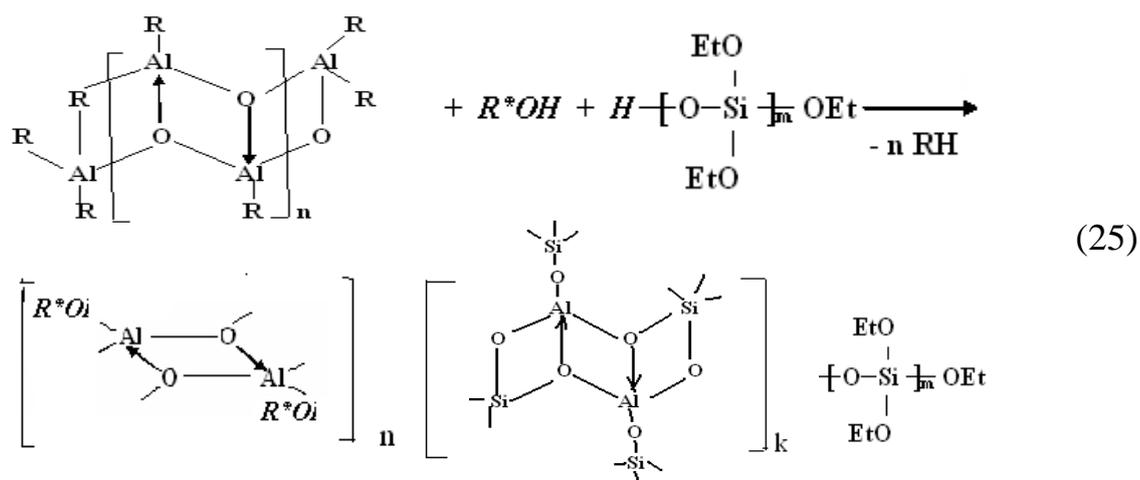


Алюмосилоксановые полимеры были получены также при соконденсации силоксандиолов с гидроксидом алюминия в присутствии кислорода воздуха при 20-200 °С [81,82].

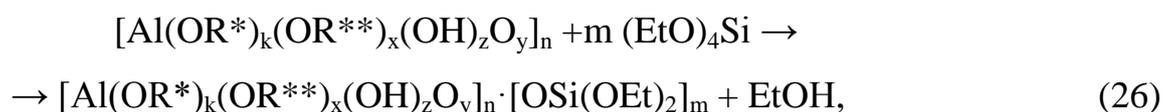
А при воздействии на трис-(триалкилсилокси)алюминий водяного пара или влажного воздуха образуются олигомерные алюмоксаны содержащие силокси- группы [83]:



Алкоголизом алкилалюмоксанов в присутствии этилсиликата-40 в толуоле при 40-60 °С, с последующей заменой толуола на этилацетат или спирт получали алкоксиалюмоксансилоксаны [21]:



Поликонденсацией хелатированных органоалюмоксанов и ТЭОС или этилсиликатами получали органоалюмоксансилоксановые олигомеры [21,23]:



где $n = 3-12$; $m = 3-12$; $k + x + 2y + z = 3$;

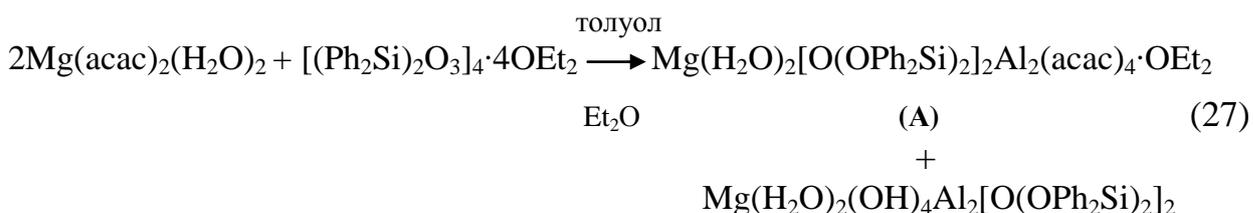
$R^* - \text{C}_2\text{H}_5, i\text{-C}_3\text{H}_7, n\text{-C}_4\text{H}_9$; $R^{**} - \text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHC}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$

Растворы хелатированных алкоксиалюмоксансилоксановых олигомеров в органических растворителях использовали в качестве алюмосиликатных связующих [20-21, 23, 84] муллитного состава ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) для приготовления керамической суспензии, из которой изготавливали керамические огнеупорные формы для литья по удаляемым моделям.

Полученные соединения исследовали на содержание посторонних примесей. Оказалось, что даже в обычных условиях приготовления алюмосиликатов из соответствующих элементоорганических соединений

чистота этих порошков по содержанию основных микропримесей в 10–100 раз выше, чем чистота оксидной системы на основе оксидов алюминия и кремния, используемых для получения специальных видов керамики и стекла.

В исследовании [85] получали новые гетерометалласилоксановые комплексы алюминия в результате реакции с дигидратом магния бисацетилацетона (II) или с реактивом Гриньяра.



Соединение А (прозрачные белые кристаллы) (рис.6) получают взаимодействием $(\text{Ph}_2\text{Si})_2\text{O}_3]_4[\text{Al}(\text{OH})_4]$ с гидратом ацетилацетоната магния $\text{Mg}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ в процессе 20-минутного кипячения в толуоле с последующей перекристаллизацией в диэтиловом эфире и выдержкой при температуре +4 °С в течение нескольких месяцев.

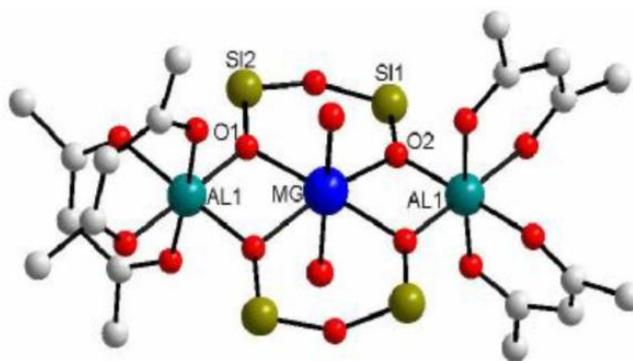


Рисунок 6 – Структура $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{O}(\text{Ph}_2\text{Si})_2]_2\text{Al}_2(\text{acac})_4 \cdot \text{OEt}_2$

Такие кристаллы являются потенциальными прекурсорами, представляющими интерес для МOCVD, в качестве компонентов каталитических систем.

Кроме того, олиго- и полиалюмосилоксаны используются, как модификаторы для повышения термостойкости (400-420 °С) силоксановых смол и пластмасс, улучшения теплостойкости и эластичности электроизоляционных лаков, электроизоляционных компаундов [80].

1.3 Методы синтеза и свойства алюмомагниевого керамики и влияние модифицирующих добавок

Раздел посвящен получению и свойствам ряда керамик, а именно, алюмомагниевого шпинели, роли введения оксидных модификаторов, кордиериту и сапфиру.

1.3.1 Алюмомагниевого шпинель (MAS)

Магнезиальная шпинель ($MgAl_2O_4$) с общей формулой AB_2O_4 (где А и В - двухвалентные и трехвалентные катионы) является результатом комбинации двух оксидов 71,7 мас.% Al_2O_3 и 28,3 мас.% MgO и единственным химическим соединением в бинарной системе $MgO-Al_2O_3$ [86].

Кристаллическая структура шпинели имеет гранцентрированную кубическую решетку (рис.7). В узлах расположены анионы, которые образуют плотную кубическую трехслойную упаковку. Катионы располагаются в междоузлиях и заполняют их частично. Таким образом, структура шпинели построена из октаэдров и тетраэдров, и каждый анион принадлежит одному тетраэдру и трем октаэдрам [87]. Структуру шпинели сравнивают со структурой алмаза. Положения ионов А почти идентичны положениям, занимаемым атомами углерода в структуре алмаза. Это может объяснить относительно высокую твердость и высокую плотность, характерные для этой группы [88-90].

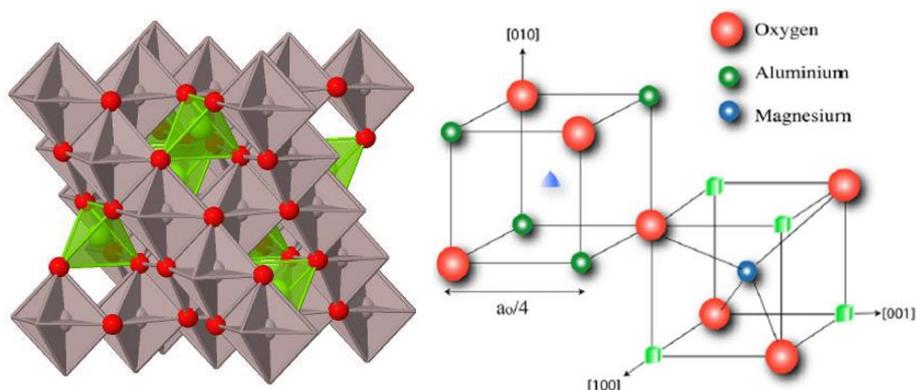


Рисунок 7 – Структура шпинели октаэдры AlO_6 (серым), тетраэдры MgO_4 (зеленым), ионы кислорода (красным) [88-89]

В химическом отношении шпинель устойчива по отношению к минеральным кислотам, углероду, ко многим металлам, щелочноземельным и ряду других оксидов. По отношению к шлакам, в частности содержащим закись железа, шпинель более устойчива, чем корунд. Шпинель плавится конгруэнтно и имеет температуру плавления в 2135 °С (рис. 8), с MgO образует эвтектику, содержащую 32,5 мол.% Al_2O_3 , с температурой плавления 1995 °С [91-92]. С глиноземом шпинель образует твердые растворы широкого состава, дающие эвтектику при 1920 °С с 95,5 мол.% Al_2O_3 .

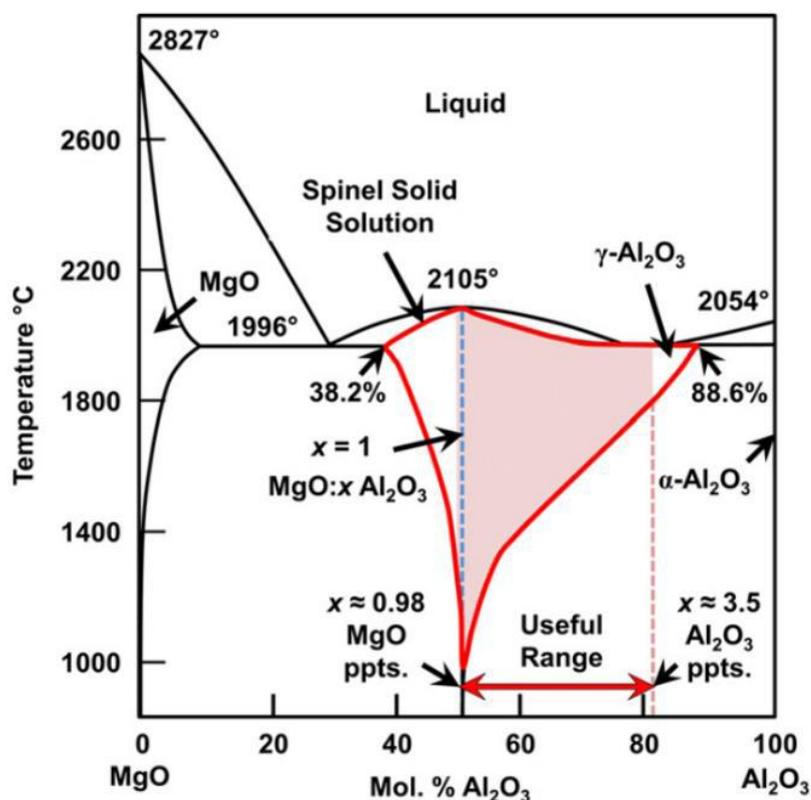


Рисунок 8 – диаграмма состояния MgO-Al₂O₃ [89,91]

Основные рабочие свойства плотносспекшейся шпинели при содержании примеси 0,3-0,5% приведены в таблице 2 [93-95].

Таблица 2 – Свойства плотнопечёной $MgAl_2O_4$ [93-95]

Свойство	Значение
Температура плавления, °С	2105-2135
Плотность, г/см ³	3,58
Модуль Юнга, ГПа	260-310
Твердость по Кнупу, ГПа	14,5-16,5
Микротвердость по Виккерсу, ГПа	12,0-16,8
Прочность на изгиб, МПа	100-250
Вязкость разрушения, МПа/м ²	1,4-2,0
Диэлектрическая проницаемость при 1 кГц-1МГц	8,2-9,19
Тангенс угла диэлектрических потерь при 1 кГц; 1МГц; 35 ГГц	0,00025; 0,0002; 0,00022
Показатель преломления n (532 нм)	1,7108
Теоретическое светопропускание, %	84-87
Параметр кристаллической решетки a, Å	8,797-8,808
ТКЛР, 1/К	$(6,97-8,00) \cdot 10^{-6}$
Коэффициент теплопроводности, Вт/м·К	13,4-16,0
Термостойкость R, кВт/м	1,1-2,1
Химическая стойкость	HF, H ₂ SO ₄ , HNO ₃ , NaOH

Таким образом, обладая рядом ценных свойств, бинарная керамика из алюмомагниевого шпинели широко применяется для создания оптически прозрачных [89, 92, 96-97], термостойких [88-89], каталитически активных [98-101], электротехнических, химически-, коррозионно- и радиационно-стойких изделий [25, 92].

На сегодняшний день прозрачная поликристаллическая керамика на основе $MgAl_2O_4$ является одной из наиболее перспективных материалов для изготовления бронематериалов, ИК - прозрачных окон для ракетных пусковых установок, прозрачных куполов для ракет с ИК-головкой наведения, в качестве окон для космических летательных аппаратов, в системах ночного видения, для измерения дальности и ориентации воздушных, морских и наземных транспортных средств, а также как основа для лазерных и сцинтилляторных материалов [89, 93, 96, 102], так как обладает высоким

уровнем светопропускания в широком диапазоне излучения с длиной волны от 180 до 5000 нм, которая включает в себя 3 области: ультрафиолетовую, видимую и инфракрасную.

Способ изготовления шпинельных форм был известен примерно столетие назад [103], а система $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ была разработана в 1916 году [104], которая существенно не изменилась.

Способы получения оказывают сильное влияние на реакционную способность и образование алюмомагниевого шпинели высокой чистоты. Обычные методы механического обжига смесей оксидов и/или солей является наиболее широко используемыми, но обладают существенными недостатками, такими как высокие температуры синтеза, использование различных добавок, большое количество операций. В частности, характеристики размера частиц, стехиометрия и примеси играют решающую роль в определении свойств. Кроме того, приемлемые порошки для изготовления прозрачной шпинели обычно требуют нанометровых частиц с высокой площадью поверхности [89, 96].

Поэтому большое внимание при получении оптически прозрачных керамических материалов уделяют синтезу исходных порошков [105].

Шпинель получают из широкого спектра предшественников (металлов, оксидов, гидроксидов, хлоридов, нитратов, карбонатов, сульфатов и алкоксидов) [96, 106-107] и методов (механическое легирование, сублимационная сушка, распылительная сушка, твердотельное спекание, золь-гель [108-109], гидротермальное осаждение [110], соосаждение, гелеобразование [111-112], огнезащитный пиролиз, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, химическое осаждение из паровой фазы, осаждение атомного слоя и плазменное распыление) [88, 113].

С промышленной точки зрения наиболее популярным методом, используемым для синтеза MAS, является твердотельные реакции или обычный способ смешивания оксидов [114].

В общем случае все эти методы разделяют по агрегатному состоянию компонентов: газофазное, жидкофазное и твердофазное [95].

Твердофазный метод

При синтезе порошка шпинели используется обычная технология смешения оксидов – метод твердооксидных реакций, основанный на механизме Вагнера. В этом процессе соединения, содержащие Al_2O_3 и MgO , объединяются, уплотняются в гранулы или другие геометрические формы, а затем обжигаются при высоких температурах в течение заданного периода времени [115]. В соответствии с механизмом Вагнера, образование шпинели происходит путем встречной диффузии ионов Al^{3+} и Mg^{2+} на границах раздела MgO – MA и MA – Al_2O_3 через жесткую кислородную решетку (рис. 9).

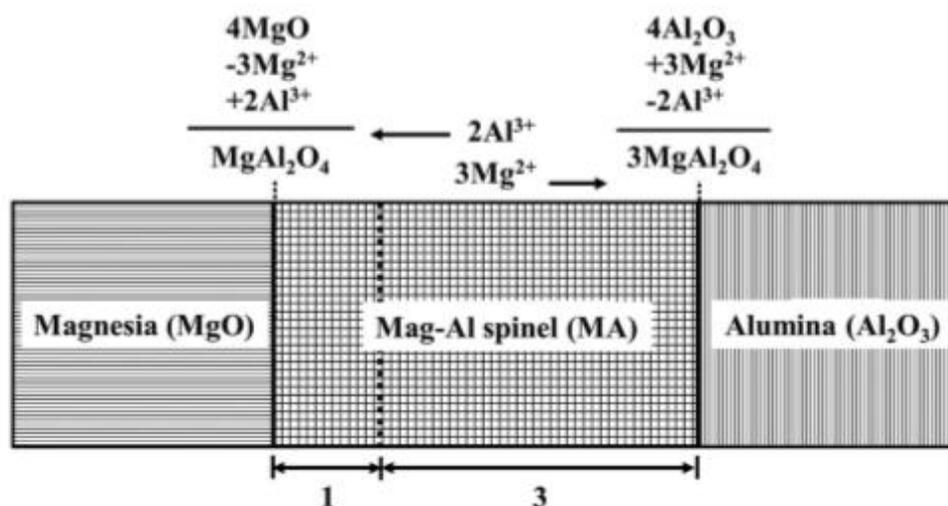


Рисунок 9 – Образование шпинели по механизму Вагнера [115]

Чтобы сохранить электронейтральность, ионы 3Mg^{2+} диффундируют в Al_2O_3 , а ионы 2Al^{3+} диффундируют в MgO . Благодаря этому реакция между ионами 4MgO и 2Al^{3+} приводит к образованию $1\text{MgAl}_2\text{O}_4$ на границе раздела MgO – MA , а реакция между ионами $4\text{Al}_2\text{O}_3$ и 3Mg^{2+} приводит к образованию $3\text{MgAl}_2\text{O}_4$ на границе раздела MA – Al_2O_3 [116]. Из-за более высокой растворимости слоя Al_2O_3 – MA теоретическое соотношение толщин между сформированными слоями шпинели на сторонах Al_2O_3 и MgO составляет 3:1. Это указывает на то, что скорость образования шпинели выше на границе раздела оксид алюминия, и образование шпинели в основном происходит в зернах оксида алюминия при одинаковых размерах частиц обоих реагентов.

Механизм твердофазного пути был изучен многими исследователями [117-121].

Бейли и Расселом [122] был предложен новый метод, позволяющий получать плотную структуру шпинели, основанный на частичной шпинелизации. В этом исследовании шпинель плотностью 91 % была получена при температуре 1640 °С со средним размером зерен 15,6 мкм.

Авторами работы [123] полная шпинелизация была достигнута при 1000 °С, и шпинель плотностью 97 % была получена после второй стадии обжига при 1600 °С, где в качестве минерализатора использовали AlF_3 . Использование минерализатора (жидкого или газообразного) способствует переносу вещества, таким образом, устраняя необходимость в диффузии реагентов в твердом состоянии на большие расстояния.

Двухэтапный обжиг помогает получить плотную шпинель (рис. 10), но он требует дополнительных затрат из-за необходимости дополнительного цикла обжига, что делает его менее выгодным для массового производства. Поэтому некоторые исследования показывают, что даже одноэтапный обжиг может дать плотные изделия из шпинели, что делает его более экономичным вариантом для массового производства [114, 124-127].

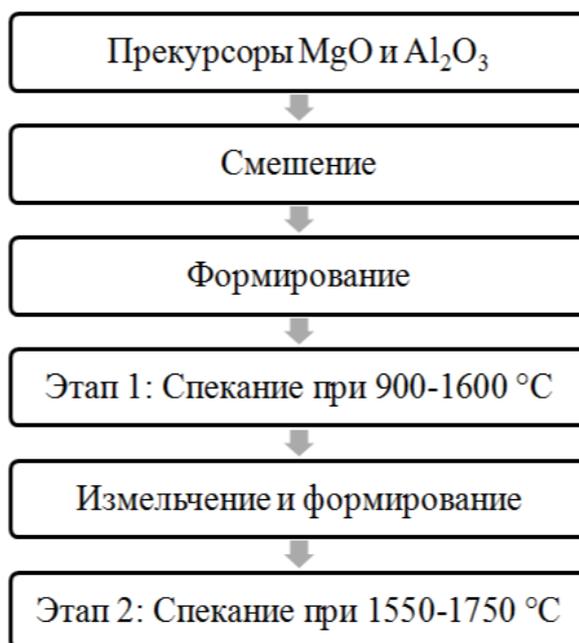


Рисунок 10 – Типичная схема двухстадийного процесса спекания [114]

Исходный размер частиц, реакционная способность, полиморфизм и степень чистоты исходных материалов также оказывают влияние на образование шпинели и на микроструктуру конечного огнеупорного изделия. Плотная стехиометрическая шпинель может быть получена из порошков со средним размером частиц < 5 мкм при спекании при температуре 1650 °С со временем выдержки 1 ч [128]. Также был исследован синергетический эффект измельчения и более высокой температуры прокаливания для получения шпинельных керамик высокой плотности. Высокоплотная шпинель (98 % от теоретической плотности) была получена путем активированного высокоэнергетического шарового измельчения с использованием высокочистых коммерческих Al_2O_3 и MgO с последующим твердофазным спеканием при 1500 °С в течение 2 ч [129].

Термический синтез не всегда дает возможность получить порошки с высокой степенью однородности. В таком случае используют дополнительные операции: помол и механическая активация. Механоактивация применяется с целью уменьшения размеров частиц, увеличения реакционной способности порошков. Эта операция может приводить к значительному увеличению концентрации дефектов кристаллической решётки, что позволяет увеличивать скорость процесса диффузии при спекании. Этот приём позволяет материалу спекаться до более плотного состояния и снижать температуру спекания [97, 130-131].

Механическая активация $MgCO_3$ и Al_2O_3 в течение $5-60$ ч с последующим отжигом при 1200 °С в течение 1 ч привела к получению однофазных нанокристаллических порошков шпинели с размером кристаллитов в диапазоне от 25 до 50 нм. Кроме того, было отмечено об использовании комбинации механической активации и горячего прессования [97, 132]. Природа используемых солей сильно влияет на структуру получаемых порошков. Исследования показали, что порошок оксида магния, изготовленный из гидрокарбоната магния, меньше склонен к агрегации по сравнению с порошком, полученным из хлорида магния. Кроме того, он

имеет более высокую удельную поверхность и дефекты кристаллической решётки, что позволяет создавать более плотную и прочную керамику [133].

Благодаря своей простоте, синтез порошков, путем твердофазных реакций, осуществим в крупномасштабных промышленных производствах. Однако ряд таких недостатков, как неоднородная микроструктура, высокая температура и длительное время спекания, не позволяют получить материал с оптическими характеристиками. В виду этого необходимо уделять особое внимание к сырью и параметрам синтеза порошка [88-89, 95, 114].

При изготовлении прозрачных оксидных материалов наиболее перспективными на данный момент являются относительно низкотемпературные способы подготовки исходных смесей в первую очередь такие, как соосаждение, криохимия, гетерогенные методы, обеспечивающие высокую степень равномерности распределения компонентов [134].

Метод совместного осаждения

Совместное осаждение включает растворение исходных прекурсоров в растворителе, к которому контролируемым образом добавляют осаждающий агент для получения однородного однофазного неорганического твердого вещества. Затем исходный осадок разлагается при высокой температуре с получением оксидного материала, смешанного с целевой смесью осаждения (рис. 11) [95, 114].

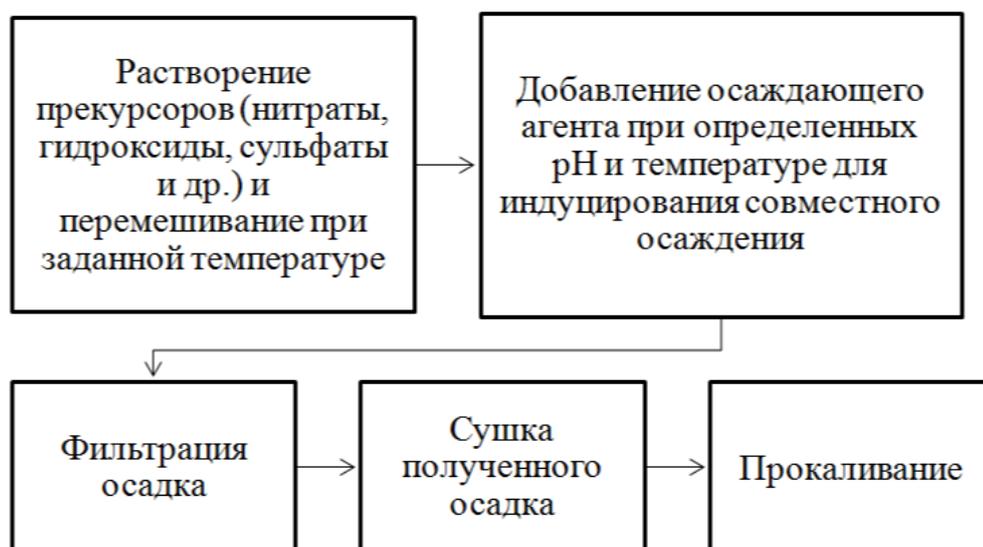


Рисунок 11 – Схема процесса совместного осаждения [114]

Совместное осаждение помогает удерживать необходимые катионы близко друг к другу в реакционной среде и снижает температуру разложения. Исходными материалами могут быть простые соли металлов, которые легко растворяются в воде или других подходящих растворителях [135-136]. MAS была получена путем прокаливания стехиометрической смеси $Mg(OH)_2$ и $Al(OH)_3$, которая после придания формы и отжига при $1600\text{ }^\circ\text{C}$ давала спеченную плотность, составляющую 96 % от теоретической. Было обнаружено, что спекаемость порошка, полученного путем совместного осаждения, имеет прямую зависимость от свойств исходного сырья. В исследовании [137], сообщалось о получении плотной шпинели (99 % от теоретической плотности) с использованием смеси растворов нитратов алюминия и магния с мочевиной в качестве гидролизующего агента, которая при последующем спекании при $1600\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 4 ч приводила к получению плотной шпинели. В исследовании [138] сульфаты Al и Mg смешивали и затем нагревали при температурах в диапазоне от 1200 до $1600\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 4-14 ч. В другом исследовании [139] использовали раствор смеси нитратов алюминия и магния с карбонатом аммония, в качестве осадителя, который прокаливали при $1100\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2 ч. Этот порошок, после спекания в течение 2 ч при температуре $1550\text{ }^\circ\text{C}$ в вакууме, представлял собой шпинель со спеченной плотностью ~ 99 %. В работе [140] синтезировали порошок шпинели методом соосаждения с использованием стехиометрической смеси хлоридов магния и алюминия. Эту смесь сначала подвергали термообработке при температуре $1000\text{ }^\circ\text{C}$ для получения кристаллического порошка MAS, который после прессования и спекания при температуре $1550\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2 ч также представлял собой плотную шпинель.

Авторами [141] было проведено совместное осаждение нитратов Mg и Al с использованием карбоната аммония в качестве осаждающего агента. Первоначально образовывался доусонит аммония ($NH_4Al(OH)_2CO_3 \cdot H_2O$), который при последующем старении превращается в гидроталцит

$\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{CO})_3(\text{OH})_{16}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Наноразмерный кристаллический порошок MAS был получен совместным осаждением с использованием безводных хлоридов Al и Mg с гидроксидом тетраэтиламмония в качестве осадителя или 8-гидроксихинолина в качестве комплексообразователя [142]. При использовании первого был получен порошок MAS сферической морфологии после отжига при 1000 °C, тогда как порошок со стержнеобразной морфологией был получен после отжига при 600 °C с использованием последнего.

Был предложен промышленный метод совместного осаждения солей магния и метаалюмината натрия для производства порошка шпинели [143].

Авторы [144] проводили синтез шпинели методом совместного осаждения с использованием двух осаждающих агентов: мочевины и бикарбоната аммония. Состав осадка, образовавшегося с использованием мочевины, представлял собой гидроталцит $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{CO})_3(\text{OH})_{16}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ с пластинчатой морфологией, который разлагался на MgO и аморфную фазу при 600 °C. Последующая реакция между этими двумя фазами (MgO и аморфной фазой) при температуре выше 800 °C в течение 2 ч приводила к образованию шпинели. При использовании, в качестве осаждающего агента, бикарбоната аммония образовывалась неидентифицированная кристаллическая фаза, которая при прокаливании при 600 °C распадалась на аморфную фазу. Затем при 800 °C в течение 2 ч образовывалась фаза MgAl_2O_4 , которая имела более высокую удельную площадь поверхности по сравнению со способом, в котором использовалась мочевина.

Именно метод совместного осаждения наиболее часто применяется при синтезе порошков алюмомагниевого шпинели.

Способ совместного осаждения используется для получения порошков с высокой однородностью частиц и реакционной способностью при низких температурах с использованием карбонатов металлов, гидроксидов [145-146], сульфатов [147], нитратов и др. [148-153] в качестве прекурсоров для получения целевого смешанного оксида. Однако такой прекурсор содержит

некоторые остаточные анионы, которые трудно удалить, и эти анионы остаются на границах зерен конечного продукта. Необходимость в довольно дорогих исходных материалах, контроле рН, непрерывных стадиях фильтрации, промывки, сушки и прокаливания делает совместное осаждение дорогостоящим и трудоемким процессом по сравнению с твердофазным спеканием, когда речь заходит о крупномасштабном производстве огнеупорных изделий [114].

Однородность твердых растворов соединений, образующихся в неравновесных системах, определяется такими факторами, как скорость кристаллизации каждого компонента, их взаимная растворимость и произведение растворимости всех компонентов. Когда параметры процесса существенно различаются, добиться кристаллов с химически однородным составом невозможно [95].

Криохимический метод

Сущность метода состоит в приготовлении смешанного раствора солей, быстром замораживании полученного раствора, сублимационном обезвоживании продуктов крио кристаллизации и последующей термической обработке. В качестве охлаждающих агентов используются жидкости, которые плохо смешиваются с водой, обладают высокой теплопроводностью и низкой температурой замерзания (например, н-пентан, н-гексан, толуол, ксилол, жидкий азот) (рис. 12) [154].

Впервые этот метод был предложен профессором К.Г. Хомяковым и Ю.Д. Третьяковым в конце 50-х годов 20 века, но не был принят научной общественностью. И только после появления в 1968 г. статьи американских исследователей о новом способе получения керамики из раствора, где приводилось описание синтеза, в точности копирующее криохимический метод, были возобновлены эксперименты по сублимационному обезвоживанию [155].

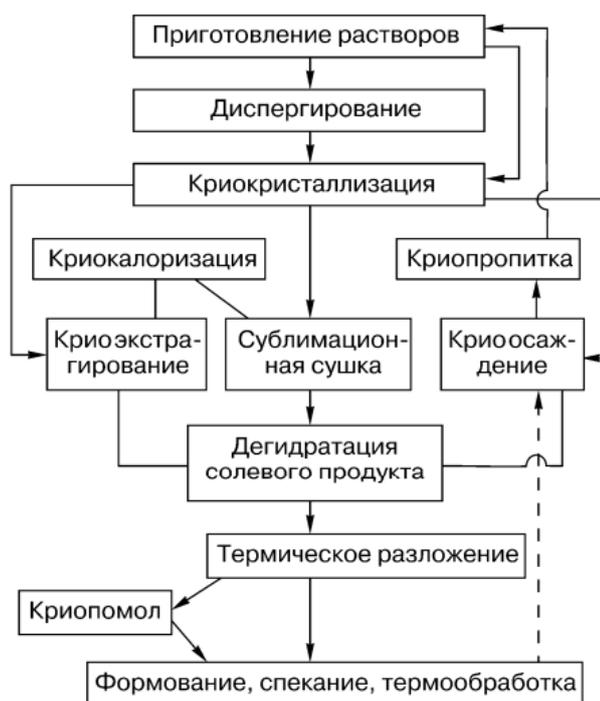


Рисунок 12 – Схема получения порошков криохимическим методом

При сублимационной сушке раствор соли металла разбивается с помощью распылителя на мелкие капли, которые затем быстро замораживаются путем распыления в холодную ванну с несмешивающейся жидкостью. Замороженные капли помещают в охлаждаемую вакуумную камеру и растворитель удаляют под действием вакуума. Эта технология позволяет получать сферические агломераты из мелких первичных частиц с размером агломерата, равным размеру замороженных капель. Размер первичных частиц (в диапазоне 10-500 нм) зависит от скорости замерзания, концентрации соли металла в растворе и химического состава соли. После сушки соль разлагается при повышенных температурах с образованием оксида. Как было рассмотрено для распылительной сушки, разбиение раствора на капли служит для ограничения агломерации или разделения твердых частиц до размера капли.

Растворимость большинства солей уменьшается с понижением температуры, и быстрое охлаждение капель при сублимационной сушке приводит к формированию из них частиц перенасыщенных твердых растворов. Следовательно, зарождение частиц происходит быстро, а рост

медленно, так что размер частиц в замороженной капле может быть очень маленьким. По сравнению с испарением жидкости при распылительной сушке процесс перенасыщения является более быстрым, так что сублимационная сушка дает более мелкие первичные частицы с более высокой площадью поверхности на единицу массы [8]. К основному недостатку метода можно отнести необходимость специального оборудования и трудоемкость технологического процесса [134].

Метод золь-гель

В этом способе в качестве прекурсоров используются алкоксиды металлов, которые сначала гидролизуются, затем гидролизованный продукт подвергается процессу конденсации с образованием геля, который сушат и прокалывают с получением мелкодисперсного порошка (рис. 13) [156].



Рисунок 13 – Схема золь-гель процесса

Золь-гель технология имеет ряд преимуществ таких, как: возможность получения аморфных плотных тел при значительно более низких температурах (на сотни градусов ниже), чем температуры, необходимые по традиционным технологиям, возможность получения порошков с регулируемым распределением частиц по размерам, возможность получения высокой чистоты и дисперсности (0,1-0,05 мкм), достижение высокой гомогенности материала [157].

Лепкова с коллегами [158] исследовали способ низкотемпературного синтеза порошка MAS золь-гель методом с использованием $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и $Al(OC_4H_9)_3$ в качестве исходных прекурсоров с включением комбинации $(VOCH_3)_3$ и $Ti(OC_4H_9)_4$ (2:1 мас.%) в качестве добавок, улучшающих

спекание. Порошки, прокаленные при 1000 °С, прессовали и обжигали при 1400-1450 °С для получения шпинели с плотностью 3,43 г/см³. Был продемонстрирован синтез мелкодисперсных порошков шпинели (размер частиц 5-20 нм) золь-гель методом [159]. Гидролиз молекулярного предшественника $[MgAl_2(O_nBu)_8]_n$, где $n \geq 2$, в сочетании с химической модификацией с использованием полиэтиленгликоля привел к получению прозрачного геля. Целью химического модификатора является замедление реакции высокореактивного предшественника путем замены некоторых его алкоксигрупп лигандами полиэтиленгликоля (ПЭГ), что позволяет избежать нежелательное осаждение при прямом гидролизе. Разложение ПЭГ происходило при 150-500 °С, а чистая шпинель образовывалась при 700 °С. Использование молекулярных предшественников обеспечивает высокую катионную однородность на молекулярном уровне, и могут быть получены порошки с узким распределением частиц по размерам [159].

Авторами [160] синтезирован порошок шпинели со стехиометрическим составом и превосходной спекаемостью золь-гель методом с использованием гетерогенного раствора алкоксида, содержащего очень мелкие порошки MgO. Порошок сначала прокаливали при 1200 °С в течение 1 ч, затем уплотняли гидростатическим прессованием (350 МПа) и спекали при 1500 °С в течение 3 ч, в результате чего получалась поликристаллическая шпинель с плотной микроструктурой ($\geq 99\%$).

О новой и недорогой технологии синтеза порошка шпинели модифицированным золь-гель методом сообщили [161], где нитраты магния и алюминия использовались в качестве источников MgO и Al₂O₃ вместо их алкоксидов, а ксантановая камедь и камедь бобов саранчи использовались в качестве гелеобразующих агентов. Полученный гель прокаливали при 800 °С и получали порошок шпинели со средним размером кристаллитов 20 нм. В работе [157] описан синтез порошков шпинели комбинацией золь-гель методов и методов соосаждения с использованием триизопророксида алюминия Al(OC₃H₇)₃ и тетрагидрата ацетата магния $[Mg(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O]$ в

качестве исходных прекурсоров. Полученный в результате гель, образовавшийся в процессе прокаливания при 900 °С, дал полностью кристаллический стехиометрический порошок шпинели со средним размером кристаллитов 600 нм и удельной поверхностью 105 м²/г.

Описан синтез наноразмерных порошков MAS золь-гель методом: сначала гидролизуют в воде триизопропоксид алюминия $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$, а затем проводят пептизацию с использованием азотной кислоты. В изопропиловом спирте растворяли гексагидрат нитрата магния $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и добавляли к золю при непрерывном перемешивании. Затем нагревали до 110 °С с образованием геля, который высушивали и измельчали с последующим отжигом при 500-1000 °С в течение 1 ч. Были получены порошки шпинели со средним размером частиц 4,35 нм при температуре 700 °С [162].

В работе [112] использовали сочетание сульфата алюминия, нитрата магния и поливинилового спирта, обжиг при 950-1000 °С приводил к образованию шпинели с бездефектной кристаллической решеткой и размером частиц до 1 мкм, однако, керамика на основе таких порошков не обладала высокими значениями механической прочности.

Авторы [163] синтезировали порошки шпинели медленным добавлением золя бемита $[\text{Al}(\text{OH})_3]$ к $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с последующим интенсивным перемешиванием при комнатной температуре для получения коллоидной системы, которая при сушке при 25 °С образовывала полусухой гель. Полученный порошок прокаливали при 1300 °С с последующим спеканием при 1600 °С в течение 3 ч для получения спеченной шпинели с различной стехиометрией. В другой своей работе [164] использовали аналогичный метод синтеза. Полученные предшественники шпинели прокаливали в диапазоне температур 900-1500 °С (с шагом 200 °С), сообщалось, что 900 °С было достаточно для образования шпинели всех стехиометрий, средний размер частиц шпинели был ниже, чем порошков шпинели полученных методом соосаждения. Нанокристаллические порошки были синтезированы модифицированным золь-гель способом [165] с

использованием $(\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$, $(\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$, безводной лимонной кислоты и моноэтилового эфира диэтиленгликоля. Образовавшийся ксерогель высушивали при $200\text{ }^\circ\text{C}$ с получением порошка-предшественника шпинели, который после термообработки на воздухе при $800\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2 ч представлял собой ультрадисперсный порошок шпинели со средним размером кристаллитов 11 нм.

Авторы работы [100] сообщили о простом и экономичном золь-гель методе низкотемпературного синтеза порошка нанокристаллической шпинели с использованием $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Нитраты алюминия и магния растворяли в этаноле, перемешивали при комнатной температуре и медленно добавляли оксид пропилена. Образовавшийся гель выдерживали при комнатной температуре, сушили при $85\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 24 ч, а затем высушенную массу прокаливали при $600\text{--}900\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 3 ч. После прокаливания при $700\text{ }^\circ\text{C}$ получали шпинель с высокой площадью поверхности $264\text{ м}^2/\text{г}$.

Интересное исследование [166], посвящено синтезу порошков наношпинели при очень низкой температуре $300\text{ }^\circ\text{C}$. В качестве исходных прекурсоров использовали жидкий втор-бутоксид алюминия, гексагидрат нитрат магния и соляную кислоту. Образовавшийся белый гель выдерживали в течение 30 дней при комнатной температуре с последующей сушкой в течение 48 ч при $100\text{ }^\circ\text{C}$ и прокаливании при $200\text{--}1000\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2 ч. Низкокристаллическая фаза шпинели образовывалась при $300\text{ }^\circ\text{C}$ с размером кристаллитов $\sim 2\text{--}3\text{ нм}$.

Авторами [167] исследована возможность синтеза шпинели из глиноземсодержащих отходов газоперерабатывающей промышленности золь-гель методом. В качестве прекурсоров были использованы: глиноземсодержащие отходы, нитрат магния и лимонная кислота. Полученный высушенный гель после прокаливания показал, что образование шпинели началось при температуре $400\text{ }^\circ\text{C}$, а полная шпинель образовалась при температуре $1000\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2 часов.

Хотя золь-гель технология позволяет получать порошки с контролируемыми текстурными и поверхностными свойствами и обеспечивает однородность частиц на молекулярном уровне, она не подходит для изготовления изделий для огнеупорных применений из-за высокой стоимости алкоксидных прекурсоров. Более того, заменители алкоксидных прекурсоров также дороги [114]. Кроме того, основной проблемой с точки зрения применения данного метода для получения прозрачной керамики является то, что в порошке образуются сильно агломерированные частицы. Из таких частиц изготовить беспористое высокоплотное изделие довольно проблематично [157].

Однако на сегодняшний день существует еще один метод – металлорганический синтез, который послужил основой для данного исследования [27-29].

1.3.2 Кремнийсодержащая алюмомагниева керамика

Тройная оксидная система $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ образует несколько кристаллических фаз: кордиерит, индиалит, сапфирин, форстерит, шпинель и муллит. Среди этих фаз кордиерит и сапфирин часто используются в качестве основной кристаллической фазы при изготовлении стеклокерамики [168].

Потенциал магниийалюмосиликатных стекол в XXI веке все еще остается не до конца изученным. Новые области их использования продолжают открываться, а активные исследования с применением современных технологий позволяют анализировать механизмы, влияющие на процесс перехода стекла в кристаллическую форму на атомном уровне. Эти исследования способствуют разработке материалов с объемной тонкодисперсной структурой. Высокие технические характеристики обеспечивают их применение в качестве радиопрозрачных материалов, которые востребованы в авиационно-космической области [169].

1.3.2.1 Кордиерит

Кордиерит – каркасный алюмосиликат общей формулой $X_2[Al_4Si_5O_{18}] \cdot n(H_2O, CO_2)$, где X - двухвалентные катионы: Mg, Mn, Fe^{2+} , n - количество молекул H_2O и CO_2 в структуре кордиерита.

Керамика, содержащая соединение состава $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$, кристаллизующаяся в области муллита, называется кордиеритовой (рис.14) [170].

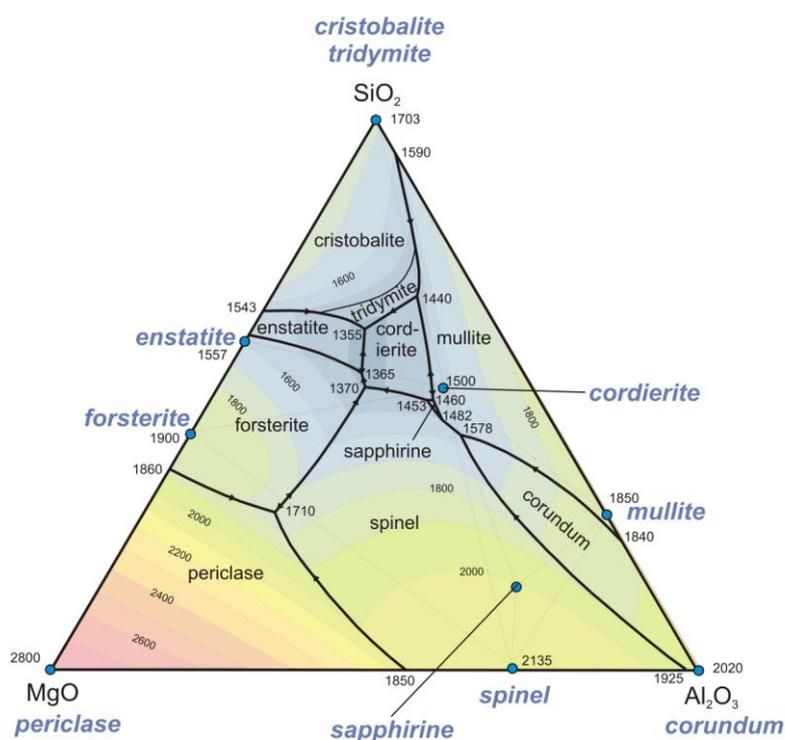


Рисунок 14 – Диаграмма состояния системы $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ [170]

Кордиерит является основным соединением системы $MgO-Al_2O_3-SiO_2$, которое представлено сложным полиморфизмом. Зона стабильности кордиерита имеет диапазон температур от 1365 °C до 1465 °C. В зависимости от условий (температура, давление) кордиерит плавится с образованием различных кристаллических фаз (сапфирин, шпинель, муллит, энстатит и др.), что характеризует его, как полиморфное соединение. Полное плавление смеси, отвечающей составу кордиерита, наступает при 1550 °C [171].

Изоморфное вхождение алюминия в структуру стекла осуществляется в результате образования комплексов $[AlO_4]^-_2[Mg^{2+}]$, которое происходит в узких пределах [172].

Было отмечено, что кордиерит имеет три формы полиморфизма: α , β и μ -кордиерит [173-175]. Гексагональный кордиерит стабилен в диапазоне температур 1450 °С и 1460 °С, этот полиморф называется α -кордиеритом, кордиеритом высокой температуры или индиалитом. Орторомбический или β -кордиерит (рис.15) стабилен ниже 1450 °С, называется кордиеритом низкой температуры и, в присутствии жидкой фазы, переходит в α -кордиерит. Метастабильная форма или μ -кордиерит, представляет собой труднодоступную фазу и требует много времени для ее кристаллизации между 800 °С и 900 °С [170-171, 176].

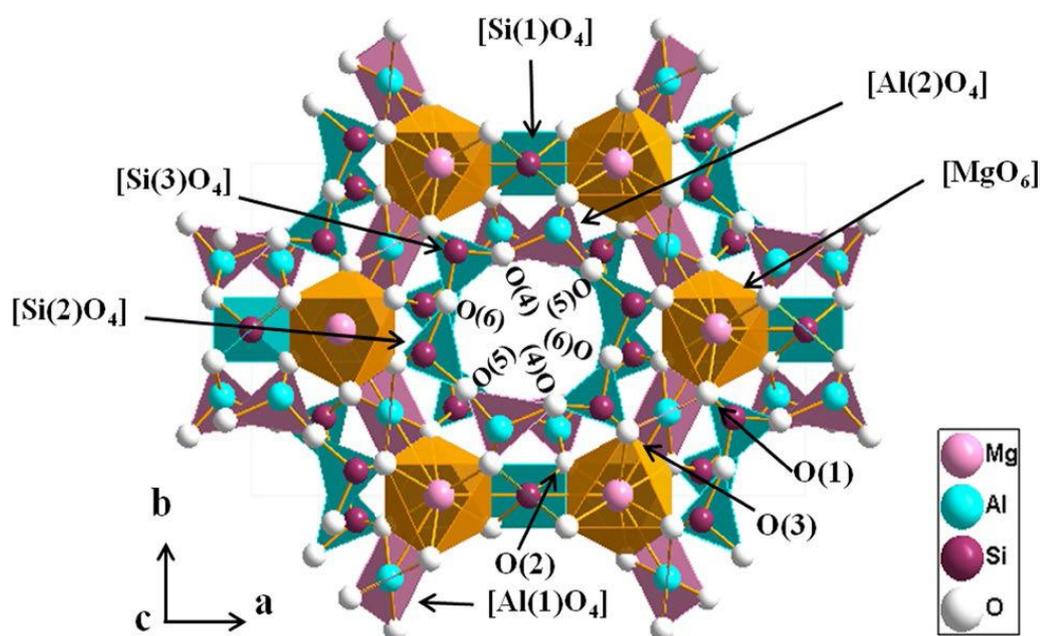


Рисунок 15 – Кристаллическая структура β -кордиерита [177]

Стеклокерамика на основе кордиерита обладает рядом ценных свойств, что обуславливает широкий диапазон применения. Отличные электрические свойства, такие как высокое удельное сопротивление и малая диэлектрическая постоянная, делают его перспективным материалом в электрической и радиоэлектронной промышленности для изготовления диэлектрических, полупроводниковых, пьезоэлектрических, магнитных, металлокерамических и других изделий, в частности, для устройств интегральных схем. Кроме того, кордиеритная стеклокерамика имеет низкий коэффициент теплового расширения, высокую температуру деформации,

химическую стойкость и механическую прочность [178-179], что позволяет использовать ее в системах баллистической защиты [96, 180], а также в любых областях применения, требующих высокой ударпрочности, таких как экраны смартфонов и планшетов [181]. Коэффициент теплового расширения зависит от содержания кордиерита в керамике; типичные значения составляют $1,5 \cdot 10^{-6} - 4,0 \cdot 10^{-6} \text{ C}^{-1}$ при температуре 25-700 °C [177]. Это позволяет использовать такую керамику в самых различных областях техники, например, в качестве термостабильного носителя каталитических систем [182], футеровочных плит в тепловых агрегатах, эксплуатируемых до 1400 °C и т.д. [170, 183-190].

С быстрым развитием мировой экономики, экологические проблемы атмосферы становятся все более серьезными, поэтому разработка экономически целесообразных и эффективных катализаторов денитрации важна для защиты атмосферы. NO_x (оксиды азота) очень токсичны и оказывают большой ущерб здоровью человека, окружающей среде, экологии и социальной экономике, поскольку NO_x являются одним из основных компонентов кислотных дождей и фотохимического смога. В работе [191] в качестве носителя катализатора денитрирования был выбран кордиерит, модифицированный поверхностно-активным веществом. В другом исследовании было продемонстрировано, что сильно асимметричная керамическая кордиеритовая мембрана из полого волокна подходит для фильтрации жидкостей, очистки горячих отходящих газов при высоких температурах и т.д. [192]. Мелкопористые кордиеритовые материалы обычно используются в качестве фильтрующих элементов для разделения компонентов различных систем [193-194] и носителей катализатора для очистки выхлопных труб двигателей внутреннего сгорания [195]. Имеются данные [196] о применении кордиерита в качестве основного компонента для производства пористой керамики с магнитными свойствами.

Впервые, материал на основе кордиерита был синтезирован в 1883 году. Первоначально синтезировали из природного сырья каолина, опалита, магнезита, но однофазный материал получить так и не удалось.

В настоящее время традиционным способом получения кордиеритовой керамики является твердофазный синтез непосредственно из оксидов или из природных материалов – талька, высококачественных огнеупорных глин, искусственного технического глинозема или электроплавленного корунда [170, 197-203]. Основными недостатками традиционной технологии получения изделий на основе кордиеритовых масс являются узкий интервал спекания (15-30 °С), относительно высокая температура синтеза (> 1350 °С) и длительность процесса термообработки (до 20 ч) [204]. Кроме того, для получения изделий ответственного назначения, особенно керамики с оптическими, электрическими и магнитными функциями, твердофазный синтез порошков обычно не приводит к полному взаимодействию, и в спеченных изделиях остаются заметные следы исходных фаз. Кроме термодинамических затруднений, кинетика таких процессов, определяемая взаимной диффузией ионов и атомов, сильно зависит от гранулометрического состава шихты. В этой связи актуальными являются химические методы подготовки масс и синтеза сложных оксидов, называемых прекурсорами, последующее спекание которых гарантирует получение высокоплотной оксидной керамики с однородной структурой, обеспечивающей хорошую воспроизводимость эксплуатационных свойств [205].

Существует несколько методов синтеза нанокристаллических α -кордиеритов: золь-гель [206-207], пиролиз распылением [208], метод совместного осаждения [209]. Наиболее распространенным химическим способом синтеза сложных оксидов является со-осаждение оксидов с использованием, в качестве исходных реагентов, солевых форм, а в качестве осадителей - органических кислот и гидроксидов щелочных металлов [185].

Для каждой комбинации осаждаемых продуктов должен быть подобран осадитель, его концентрация, pH, температурные условия. К несомненным достоинствам метода следует отнести гранулометрическую однородность получаемых порошков и высокую скорость осуществления процесса. При этом наблюдается значительное снижение температур синтеза сложных оксидов по сравнению с аналогичными параметрами для подобных соединений, получаемых из механической смеси прекурсоров. Структура спекаемой керамики становится более упорядоченной, что способствует заметному улучшению комплекса свойств соответствующих изделий. Следует, однако, отметить, что при использовании этого метода, в ряде случаев, возникает проблема различия скоростей осаждения отдельных компонентов, что приводит к ухудшению химической гомогенности получаемых порошков.

Одним из наиболее перспективных направлений в получении оксидов и керамических материалов на их основе является использование золь-гель технологии [205, 210-213]. При термической обработке таких порошков, формируются структуры, обеспечивающие однородное уплотнение, способствующее более полному и быстрому фазовому переходу при более низких температурах. В данном методе используют соли или алкоксиды в качестве исходных источников Al и Mg, а тетраэтоксисилан в качестве источника кремния. Сообщалось, что наблюдается микроскопическая неоднородность образующихся гелей и оксидов из-за различных скоростей гидролиза различных алкоксидов. Такую проблему решают контролем температуры гидролиза, количеством вводимой воды, концентрацией и типом катализатора. Однако процесс остается сложным и непрактичным для промышленного использования.

Например, в работе [205] получали ксерогели соосаждением гидроксидов магния, алюминия и кремния в мицеллярной наносистеме. В качестве ПАВ использовали одноосновные насыщенные карбоновые кислоты $C_nH_{2n+1}COOH$, где $n = 9 - 15$, а в качестве растворителя н-гептан.

Для получения прекурсоров рассчитанные количества водных растворов нитратов металлов смешивали с органической мезофазой, в которую предварительно вводили карбоновую кислоту в количестве, превышающем критическую концентрацию мицеллообразования. Полученная мезофаза выступала в роли «нанореактора» и являлась обращенной мицеллой, где внутри находилась гидрофильная часть. Таким образом, формирование гетерогенной фазы оксидов алюминия, магния и кремния проходило в этом «нанореакторе». Последующее разрушение мезофазы приводило к быстрой коагуляции гидрооксидов с образованием геля.

Метод Печини аналогичен методу золь-гель с некоторыми преимуществами, такими как экономичность и доступность, практичность, контроль стехиометрии, низкая температура обработки и высокая степень однородности [214-215].

В работе [216] получена кордиеритовая керамика методом 3D печати на основе самосинтезированной светочувствительной полисилоксановой жидкости, в качестве светочувствительной смолы и источника кремния, а также талька и Al_2O_3 , в качестве наполнителя.

Хотелось бы отметить, что существенного улучшения свойств керамики на основе кордиерита достигают путем введения различных модифицирующих добавок [181, 201, 217].

Переходные металлы часто используются в производстве стеклокерамики, потому что они могут влиять на скорость зарождения, и действовать, как зародышевые агенты, или придавать специфические свойства стеклокерамике. Использование более одного переходного металла способствует одновременным и схожим явлениям: снижению кристаллизации, повышению скорости нуклеации, ускорению фазового разделения или снижению энергетического барьера [218-219].

Одна из наиболее распространенных проблем, возникающих в керамических матричных композитах при использовании нуклеирующих

агентов, таких как TiO_2 и ZrO_2 , заключается в том, что необходимо использовать высокое содержание добавки. Важно отметить, что эти агенты могут сами осаждаться в кристаллические формы в конечном материале, что будет оказывать влияние на микроструктуру получаемого материала, а, следовательно, на физические свойства конечного продукта [176].

В работе [220] было отмечено, что добавление зародышеобразующих веществ, таких как TiO_2 и ZrO_2 , ускоряет кристаллизацию стекла, но в то же время снижает светопропускание и ухудшает люминесцентные характеристики.

Введение NiO и увеличение его содержания способствовало кристаллизации α -кордиерита, что приводило к равномерному и плотному распределению кордиеритовых структур, внедренных в стекловидную матрицу, что позволило добиться увеличения компактности композита, гомогенизируя его механические характеристики. Установлено, что стеклокерамика с большим процентным содержанием α -кордиеритовых фаз показала наиболее эффективный модуль упругости и незначительное снижение твердости [176].

Максимальное образование кордиерита наблюдалось при введении добавок 0,5-1,0 % LiF , или 1,5-2,0 % Ce_2O_3 , или 1,0-1,5 % ZnO . Установлено, что активация синтеза кордиеритомуллитовых композиций на основе природных силикатов магния и алюминия добавками LiF , ZnO и Ce_2O_3 способствовала снижению температуры обжига, привела к повышению плотности, прочности и термостойкости керамики [221].

Было изучено влияние Cr_2O_3 на кордиеритовую керамику [169]. Добавление небольших количеств Cr_2O_3 (до 1 %) приводит к превращению α -кордиерита в сапфирин, демонстрируя повышенную плотность микроструктуры. Полученные результаты показали, что хром образует твердый раствор с кордиеритовой и сапфириновой фазами. С увеличением содержания Cr_2O_3 коэффициент теплового расширения материала увеличился, а в некоторых участках образовывалась шпинельная фаза.

1.3.2.2 Сапфирин

В ряде работ, посвященных соединениям алюмосиликатной системы, помимо кордиеритовой керамики встречаются упоминания о такой кристаллической фазе, как сапфирин.

Натуральные сапфирины близки по составу к твердым растворам $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1\text{SiO}_2$ и $7\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ [222-223].

Однако в большинстве исследований формулы данного соединения сильно разнятся. Тонкость кристаллизации сапфирина в подавляющем большинстве исследованных смесей исключала возможность его обнаружения и идентификации только на основе оптических свойств. Отсутствие ощутимого двулучепреломления и близость его показателей преломления к показателям шпинели делали его неотличимым от последней, разве что с помощью рентгеновской дифракционной техники [224].

В работе [225] предположили, что наиболее вероятная формула $4\text{MgO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, которая была получена на основании данных рентгеновского анализа, а смесь оксидов после многократного прокалывания в этих пропорциях давала только кристаллическую фазу: сапфирин.

С кристаллохимической точки зрения структура представляет собой разветвленные тетраэдрические цепочки, которые в сочетании с октаэдрическими лентами образуют бесконечные стержни. Стержни укладываются в соответствии с теми же правилами, что и в биопириболе. Вся конструкция, получающаяся в результате расположения этих стержней, может быть описана как совокупность двумерных модулей [226].

Установлено, что сапфирин имеет две структурные модификации 1Тс и 2М. В работе были проведены исследования определения равновесия между ними [227].

Первый зарегистрированный синтез сапфирина был осуществлен Фостером в 1950 г. [224]. Он обнаружил, что сапфирин может быть получен спеканием MgO , Al_2O_3 и SiO_2 в различных пропорциях. Было предсказано

первичное поле образования сапфирина на тройной диаграмме плавления (рис.14).

С момента открытия сапфирин был получен в нескольких экспериментальных исследованиях, как продукт разложения кордиерита $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ и пироба $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$ [223, 228].

Установлено, что синтетический сапфирин при температуре около $1475\text{ }^\circ\text{C}$ расплавляется неконгруэнтно, образуя шпинель и жидкость. Соединение совместимо с кордиеритом, шпинелью, корундом и муллитом, но не с форстеритом, периклазом, клиностабитом и кремнеземом [224].

Традиционными методами, используемыми для получения стеклокерамики $MgO-Al_2O_3-SiO_2$, являются метод спекания [229], метод плавления [230] и золь-гель метод [169, 231].

Синтетические сапфирины получали из двух различных типов исходного материала: механической смеси мелкозернистого оксида магния, оксида алюминия и рентгеноструктурного кварца в молярных соотношениях формулы $7MgO \cdot 9Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$ или $8MgO \cdot 8Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$, приготовленных в виде гелей. Спекание оксидов проводили при температуре $1450\text{ }^\circ\text{C}$ и давлении 1 атм. в муфельной печи в сухих условиях. Образец тонко измельчали и подвергали холодному прессованию в виде гранул. После 20 дней и трех циклов измельчения и прессования в нем появилось значительное количество сапфирина, основными примесями которого были шпинель и стекло [227].

Термообработкой стекла заданного состава при температуре $780\text{ }^\circ\text{C}$ получали прозрачные ситаллы с кристаллической фазой – сапфирин $4MgO \cdot 5Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$. Дополнительно вводили: модификаторы-плавни Na_2O и ZnO ; нуклеаторы кристаллизации TiO_2 и ZrO_2 [170].

Физические и химические свойства стеклокерамики во многом зависят от размера кристаллических зерен, степени кристаллизации, типов основных кристаллических фаз и т.д. Различные зародышеобразующие агенты, такие как Cr_2O_3 , TiO_2 , Fe_2O_3 , CaF_2 и V_2O_5 могут быть добавлены в систему для

улучшения свойств материалов. Чтобы максимально использовать уникальность этих зародышеобразующих веществ, использование комбинаций этих веществ может эффективно способствовать преобразованию стекла и измельчению кристаллических зерен для достижения объемной кристаллизации. Другим способом контроля результатов кристаллизации является регулирование состава раствора для получения множества кристаллических фаз. В работе [201] кордиеритовые стекла с почти номинальными стехиометрическими показателями были получены с использованием натурального сырья – каолина, магнезита и кварца. В результате кристаллизации помимо кордиерита образовывались фазы сапфирина, шпинели и кристобалита. Установлено, что введение добавок TiO_2 и Cr_2O_3 позволило уменьшить размер кристаллитов и ускорить кинетику остекловывания. Наноразмерные гранулы были выращены в каждом образце, но они были более однородными, когда основными фазами были шпинель и сапфирин. Примечательно, что ТКЛР в образцах, в которых кордиерит был основной фазой, был ниже, чем в образцах, содержащих другие доминирующие фазы. Однако твердость у образцов, где основные фазы шпинель и сапфирин выше, чем у кордиерита. В работе Zhang S. [169] стеклокерамика была синтезирована методом плавления, а в качестве зародышеобразователя использовали TiO_2 , а также было изучено влияние добавления различных количеств Cr_2O_3 в систему. После сушки при температуре 1000 °С в течение 10 часов для удаления влаги и летучих веществ реагенты смешивали в агатовой ступке, а затем помещали в корундовый тигель. Образцы нагревали со скоростью 5 °С/мин в горизонтальной печи до 1500 °С; нагревание осуществляли в воздушной среде и поддерживали конечную температуру в течение 1 часа. Затем расплавленное жидкое стекло заливали в предварительно разогретую графитовую форму и отжигали при температуре 600 °С в течение 1 часа. После охлаждения получали исходное стекло. Установлено, что температура кристаллизации снижалась при добавлении Cr_2O_3 . Пик кристаллизации

стекла, легированного Cr, был более резким, что доказывает наличие массовой кристаллизации. Основная кристаллическая фаза изменилась с α -кордиерита на сапфирин. Кроме того, были обнаружены две кристаллические формы сапфирина: сапфирин-1А и сапфирин-2М. Добавление Cr_2O_3 способствовало измельчению сапфириновой фазы.

1.3.3 Аллюмомагниева шпинель, модифицированная тугоплавким металлом

Известно, что применение добавок усиливает как образование, так и уплотнение поликристаллической шпинели [232-234]. Было обнаружено, что введение таких добавок, как TiO_2 , B_2O_3 , LiF , ZnF_2 , BaF_2 , снижает температуру спекания [235]. Добавление LiF усиливает процесс уплотнения при жидкофазном спекании [236], отметили [237], что LiF может способствовать уменьшению количества примесей, но в то же время приводит к охрупчиванию границ зерен и изменению характера разрушения с транскристаллического на межзеренный в порошке высокой чистоты, что изменяет механические свойства материала.

В работах [232] изучали влияние введения B_2O_3 , V_2O_5 , Cr_2O_3 , TiO_2 . Добавление V_2O_5 и B_2O_3 оказывает вредное воздействие. Установлено, что TiO_2 полезен для низкотемпературного уплотнения, но при более высоких температурах и большем количестве, он отрицательно влияет на уплотнение, прочность и свойства при нагревании [238]. Добавление Cr_2O_3 улучшает уплотнение стехиометрической шпинели при более низких температурах и стойкость к термическому удару на уровне 1 мас.%, но при более высоких температурах спекания и больших количествах свойства ухудшаются [239]. Сообщалось, что добавление Y_2O_3 улучшает свойства шпинели по уплотнению, прочности и термоупрочнению [240]. Mohan S.K. с коллегами в качестве добавки использовали ZrO_2 , что улучшило стойкость к тепловому удару, плотность и прочность на изгиб [241].

Добавки SiO_2 и CaCO_3 усиливают уплотнение керамики MgAl_2O_4 за счет образования стеклообразных фаз в области границ зерен [242].

Структура алюмомагниевого шпинели включает в себя три характерные подрешетки: анионная, катионная тетраэдрическая и катионная октаэдрическая. Можно сформировать точечные дефекты, оказывающие влияние на электронно-оптические свойства матрицы. В структуре шпинели различают два типа дефектов: собственные и примесные. В матрице шпинели наиболее изученными с точки зрения электронных и оптических свойств являются ионы Mn и Cr. Они интересны тем, что в матрице шпинели замещают как ионы Mg^{2+} так и ионы Al^{3+} [243-244].

Для получения желаемых оптических свойств матрица шпинели может быть активирована и редкоземельными ионами, такими как Ce, Eu, Tb, Yb, Dy [234, 245].

1.3.3.1 Алюмомагниево-керамика, модифицированная хромом

Шпинельные структурированные материалы играют значительную роль в фотокаталитических и электрохимических областях использования, благодаря наличию большого количества октаэдрических и тетраэдрических пустот. Их синтез с использованием метода быстрого сжигания является экономичным и имеет широкий спектр применений. В структуре поликристаллической шпинели катионы Mg^{2+} и Al^{3+} занимают одну восьмую существующих тетраэдрических участков и 1/2 октаэдрических участков, поэтому общее соотношение аниона и катиона составляет 4:3. Это нарушение существенно влияет на фотолюминесцентные, электрохимические и фотокаталитические характеристики легированных структур [246]. Среди различных оксидных носителей шпинель (ZnAl_2O_4 и MgAl_2O_4) с гранцентрированной кубической структурой была показана, как идеальная решетка-носитель для ионов переходных металлов и редкоземельных элементов, для генерации люминесценции [243-244, 247].

Артемьева с коллегами [248] изучали процесс фотолюминесценции шпинели, легированной 1 ат.% Cr^{3+} , полученной термохимическим методом путем нагревания смеси хлорида хрома (III) и шпинели при 1100 °С в течение 10 ч.

В идеальном кристалле MgAl_2O_4 ионы Cr^{3+} замещают октаэдрически-координированный ион Al^{3+} (координационное число 6), как и в случае с рубином, вследствие чего в электронной d – оболочке остается неспаренный электрон, проявляющий парамагнитные свойства [249].

Парамагнитные особенности иона Cr^{3+} в матрице шпинели свидетельствуют о том, что такая примесь чувствительна к локальному искажению октаэдрических позиций и является индикатором структурных дефектов матрицы шпинели. Установлено, что при легировании шпинели хромом до 1 мас.% происходит рост параметра решетки. Кроме того, показано, что в результате синтеза стеклоподобных керамик шпинели при концентрации оксида хрома свыше 2 мас.% происходит значительный рост зерен при синтезе. Шпинели, легированные примесными ионами 3d-элементов, являются привлекательными материалами для оптоэлектроники, фотоники, в частности лазерной техники. Наличие двух катионных подрешеток открывает возможности формирования комплексной оптической среды посредством матрицы шпинели. Кроме того, посредством фотолюминесцентной спектроскопии шпинели с малыми концентрациями примесных ионов позволяют проводить оценку кристаллических параметров матрицы [250].

Было изучено совместное влияние Cr^{3+} и Y^{3+} на уплотнение, структуру и люминесценцию прозрачной керамики MgAl_2O_4 . Результаты показали, что относительная плотность керамики увеличилась с 99 % до 99,45 % с увеличением содержания Cr^{3+} , при этом большее количество участков Al^{3+} было занято ионами Cr^{3+} , а ион Y^{3+} в агломерационных добавках скапливался на границе зерен, что вызывало уменьшение оптического коэффициент пропускания [251].

Среди многих материалов, кристалл шпинели, легированный ионами Cr^{3+} оказался кандидатом на замену кристалла рубина из-за высокой температуры плавления ($T_{\text{пл.}} = 2378 \text{ K}$), фотолюминисценции ($\lambda = 690 \text{ нм}$) и длительного срока жизни. Легированные 0,1 мол.% Cr_2O_3 монокристаллы шпинели длиной 40 мм и диаметром 6 мм выращены методом плавающей зоны. Образцы были приготовлены из порошков Al_2O_3 , MgO , и Cr_2O_3 . Порошки смешивали и затем спекали при температуре $1150 \text{ }^\circ\text{C}$ на воздухе. Волоконно-оптические датчики температуры, использующие флуоресцентный срок службы, имеют преимущества широкого динамического диапазона, собственной невосприимчивости к электромагнитным помехам, небольших размеров и без калибровки измерений. Было предложено, что они будут использоваться для измерения температуры в чрезвычайных условиях, таких как плазма, высокочастотный индукционный нагрев и высокая температура [252].

В работе [253] порошки MgAl_2O_4 , легированные Mn, Cr и совместно с Mn и Cr, были синтезированы с помощью золь-гель метода. Были выбраны молярные содержания легирующего $\text{Cr}^{3+} = 0,3 \%$, $0,5 \%$, $0,7 \%$ и $1,0 \%$. Сообщалось, что MgAl_2O_4 , легированная ионами переходных металлов, демонстрирует сильное излучение в широком диапазоне видимого спектра. Поэтому можно использовать в качестве однофазного полноцветного люминофора для изготовления белого светодиода, в качестве сырья для изготовления флуоресцентной подложки для белых светодиодов на основе GaN.

Одномерные наноструктурированные материалы, включая нановолокна, нанопроволоки и нанотрубки, привлекли большое внимание благодаря своей уникальной анизотропной структуре и потенциально могут быть применены в качестве одномерных волноводов, поляризованных источников света, лазеров, фотокатализаторов и датчиков в микро/наноразмерных устройствах. Получены твердые нановолокна со средним размером 80 нм после прокаливании при $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 5 ч [247].

Показано, что в нановолокнах $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{xCr}^{3+}$ время жизни уменьшается, когда концентрация легированного Cr увеличивается с 0,01 до 0,02 и 0,03 при возбуждении 550 нм. Большое количество ионов Cr^{3+} будут занимать искаженные октаэдрические участки со слабым кристаллическим полем, что приведет к монотонному увеличению полосы излучения на 725-800 нм с увеличением концентрации Cr^{3+} .

Авторы [254] проанализировали структурную эволюцию и пигментные свойства $\text{M}(\text{Al}_{2-\text{x}}\text{Cr}_{\text{x}})\text{O}_4$, $\text{M}=\text{Mg, Zn}$ с $\text{x}=0,05; 0,1; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,8; 1,2; 1,6$; 2. При $\text{x}=0,4$ порошки приобретают розовый цвет, а затем постепенно зеленоватый. Изменение цвета связано с появлением при низких уровнях легирования относительно более крупного Cr^{3+} (0,755 Å), заменяющего Al^{3+} (0,675 Å) в VI-координированных узлах обеих шпинельных решеток. Это приводит к увеличению напряженности кристаллического поля при VI-координированном Cr^{3+} , что приводит к смещению поглощения света в сторону более высокой энергии (более низкая длина волны) и можно наблюдать оранжево-розовый цвет. Тем не менее, по мере поступления Cr^{3+} напряженность кристаллического поля под ионом ослабевает, и полосы поглощения смещаются в сторону более низкой энергии (большей длины волны) при увеличении x , а затем окрашиваются в зеленый цвет. Характеристики УФ- и инфракрасных спектров $\text{M}(\text{Al}_{1-\text{x}}\text{Cr}_{\text{x}})_2\text{O}_4$ и рубина $(\text{Cr}_{0,1}\text{Al}_{1,9})\text{O}_3$ схожи: нелегированный корунд демонстрирует самый низкий параметр b , аналогичный показателям твердых растворов хромовой шпинели зеленого оттенка, а также розового.

В работе [255] исследованы оптические свойства полупрозрачной нанокерамики $\text{Cr}^{3+}:\text{MgAl}_2\text{O}_4$, изготовленной при высоком давлении и относительно низкой температуре. Нанокристаллический порошок $\text{Cr}^{3+}:\text{MgAl}_2\text{O}_4$, используемый в качестве исходного материала для изготовления нанокерамики, был получен методом, подобным Печини. Было исследовано влияние приложенного давления спекания на люминесцентные свойства нанокерамики, и обнаружено, что на спектры люминесценции и

возбуждения Cr^{3+} оказывает существенное влияние приложенное давление спекания. Это проявлялось в изменениях интенсивности свечения, кинетики затухания и энергетического положения полос поглощения. Они коррелировали с размером нанокристаллов, которые уменьшались при увеличении давления спекания из-за увеличения их частичной аморфности. Интенсивность люминесценции зависела от длины волны возбуждения.

Материалы, легированные ионами Cr^{3+} , обладают широким и сильным поглощением в видимой области. В исследовании [249] стекла были получены методом закаливания расплавом с последующей контролируемой термообработкой для получения стеклокерамических нанокомпозитов из шпинели MgAl_2O_4 , легированных различной концентрацией ионов Cr^{3+} , а именно, 0,5, 1,0, 1,5 и 2,0 мас.% Cr_2O_3 . Увеличение концентрации Cr_2O_3 в стеклах способствует неконтролируемому росту кристаллов, что приводит к образованию кристаллов большого размера.

Были разработаны противоокислительные монокристаллические волоконные ультразвуковые датчики температуры с использованием кристаллических волокон MgAl_2O_4 . Высокая температура плавления и отличные акустические свойства позволяют использовать их в условиях сильной окислительной среды с температурой до 2000 °С. Что еще более интересно, чувствительность и разрешающая способность были дополнительно улучшены за счет легирования ионами Cr^{3+} [256]. Для синтеза наночастиц MgAl_2O_4 , легированной ионами хрома Cr^{3+} с размером кристаллитов ~15 нм, с содержанием 1-11 мол.%, использовали метод сжигания раствора с самовоспламенением. Сообщалось, что синтезированный наноматериал может быть эффективно использован в качестве фотокатализатора для очистки воды, а также в качестве суперконденсатора для хранения энергии [257-258]. В последнее время $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ активно исследуется на возможность использования в различных областях, таких как зондирование, визуализация *in vivo*, сцинтилляторы и лазеры [259].

Методом сжигания раствора были синтезированы наночастицы MgAl_2O_4 , легированные 5 мас.% Cr^{3+} [260]. Такие образцы показали хорошую проводимость и электрохимическую активность, а также превосходную фотокаталитическую активность в отношении красителя Acid Red-88 с разложением на 89,2 % по сравнению с 77,5 % для нелегированной MgAl_2O_4 .

1.3.3.2 Алюмомагниева керамика, модифицированная цирконием

Несмотря на свою высокую устойчивость к термическим ударам и химическую инертность, шпинель MgAl_2O_4 не используется в некоторых областях применения, включая фильтрацию расплавленного металла, из-за ее плохих механических свойств при комнатной и высоких температурах. Для улучшения его механических свойств было испробовано несколько подходов, таких как введение вторичной фазы в шпинельную матрицу, сохранение размера спеченных зерен менее 100 нм за счет использования нанокристаллических порошков, изменение стехиометрии состава MgAl_2O_4 и т.д. [241].

Согласно результатам многочисленных исследований, введение ZrO_2 значительно повышает механические свойства и коррозионную стойкость MgAl_2O_4 [261-264]. Это связано с тем, что диоксид циркония ZrO_2 обладает такими характеристиками, как высокая температура плавления, высокая химическая инертность и способность придавать особые механические свойства, присущие огнеупорам [262]. Кроме того, частицы ZrO_2 , диспергированные в виде отдельной второй фазы, хорошо известны тем, что улучшают спекание.

Композитные огнеупоры на основе алюмомагниева шпинели, содержащие ZrO_2 , были изучены Ceylantekin R. и Aksel C. на предмет изменения их микроструктуры, улучшения механических свойств и устойчивости к тепловому удару [263].

Еще в 1948 году было проведено исследование температур плавления в тройной системе $\text{ZrO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3$. Было выяснено, что по направлению от

ZrO_2 к химическому соединению $MgAl_2O_4$ проходит непрерывная область твердых растворов, температура плавления которых повышается в зависимости от содержания ZrO_2 от 2130 до 2715 °С. Отсутствие эвтектики, вызывающей преждевременное размягчение, делает эти смеси весьма важными высокоогнеупорными материалами [264].

Kim J. предположил, что включение ZrO_2 приводит к увеличению концентрации катионных вакансий с обеих сторон, что приведет к увеличению диффузии и, следовательно, образованию и уплотнению шпинельных тел, в которых ZrO_2 служит ингибитором роста зерен [265].

Методом горения получены композиты ZrO_2 – $MgAl_2O_4$ с добавлением от 1 до 30 % ZrO_2 . С увеличением содержания ZrO_2 возрастает механическая прочность. Установлено, что даже 1 % включение приводит к заметному повышению прочности [262-263].

В работе [266] вводили ZrO_2 от 10 до 30 мас.%. При 20 мас.% спекаемость достигала 96 % в результате обжига при 1625 °С в течение 3 ч. По мере увеличения содержания циркония в матрице повышаются и механические свойства спеченных композитов.

Композиты шпинель-диоксид циркония с содержанием диоксида циркония от 10 до 50 %, спеченные при температуре 1575 °С, достигли относительной плотности, превышающей 80 %. Эти материалы представлены в виде кристаллических фаз кубической формы $MgAl_2O_4$ и тетрагональной ZrO_2 [267].

Кроме того, композиции, содержащие ZrO_2 , показали значительно более высокую прочность до 6 термоциклов после теплового удара. В исследовании ZrO_2 использовался, в качестве добавки для спекания, для получения плотной шпинели алюмината магния из оксидов промышленного качества с использованием метода твердофазной реакции при одностадийном обжиге. Количество ZrO_2 варьировали в пределах от 0 до 2 мас.% в диапазоне температур спекания от 1200 до 1600 °С. Установили, что присутствие ZrO_2 в

большем количестве, т.е. более 1 %, привело к образованию микротрещин, которые повлияли на процесс спекания [260].

В работе [268] методом одностадийного твердофазного спекания получали оксидную систему $ZrO_2-MgAl_2O_4$ со средним размером частиц около 2 мкм. Установили, что введение наноразмерных частиц ZrO_2 значительно способствует уплотнению керамики при спекании и улучшению микроструктуры. Спекание при 1580 °С в течение 4 часов позволило успешно получить плотную керамику с насыпной плотностью 3,23 г/см³.

В исследованиях [269] изучалась роль постепенного добавления диоксида циркония (1-8 мас.%) на развитие свойств, предварительно сформированной шпинели при спекании (без какого-либо промежуточного процесса измельчения), при трех различных температурах, а именно 1550, 1600 и 1650 °С. Определено, что добавление диоксида циркония способствовало уплотнению предварительно сформированной шпинели за счет образования вторичной фазы $Al_{0.52}Zr_{0.48}O_{1.74}$. Образцы, содержащие 6 мас.% ZrO_2 , показали максимальное повышение плотности. Непрореагировавший диоксид циркония в образцах служил ингибитором роста зерен и помогал контролировать рост зерен шпинели, а также способствовал закрытию пор. Комбинированный эффект добавления диоксида циркония (6 мас.%) и повышение температуры спекания (1650 °С) привел к максимальному повышению прочности на сжатие и прочности при изгибе, поскольку это обеспечило максимальную плотность, минимальную кажущуюся пористость и больший контроль размера зерен в предварительно синтезированной шпинели. Было обнаружено, что предел прочности на сжатие и изгиб увеличились на 30 % и 22 % соответственно, по сравнению со шпинелью, не содержащей добавок. Однако, добавление более 6 мас.% диоксида циркония ухудшали свойства шпинели, поскольку присутствие увеличенного количества добавки приводило к неравномерному накоплению фаз богатых цирконием на границах зерен шпинели.

В работе [270] используя метод твердофазной реакции между MgO , MgAl_2O_4 и ZrO_2 , обнаружили, что образуется метастабильная фаза, а именно твердый раствор $\text{Mg}_{5+x}\text{Al}_{2,4-x}\text{Zr}_{1,7+0,25x}\text{O}_{12}$, где $-0,4 \leq x \leq 0,4$ при температуре 1700-1800 °С, который разлагался на MgO , MgAl_2O_4 и ZrO_2 при понижении температуры до 1600 °С. Авторы определили, что образующаяся фаза $\text{Mg}_5\text{Al}_{2,4}\text{Zr}_{1,7}\text{O}_{12}$ является метастабильной и существует только при высоких температурах (1760 °С).

В большинстве существующих исследований, посвященных влиянию добавления диоксида циркония на улучшение свойств алюмомагниевого шпинели, использовался метод реакционного спекания предшественников оксида алюминия и магния [269]. Кроме того, используются такие методы получения, как реакционное спекание, спекание в искровой плазме, спекание горячим прессованием, микроволновое спекание и метод расплавленной соли [268].

1.4 Заключение по обзору литературы

В настоящее время значительно возрос интерес к материалам с особыми свойствами, в частности, к керамокомпозитам и стеклокерамическим материалам на основе высокочистых оксидов магния, алюминия, кремния. Например, поликристаллическая шпинель $MgAl_2O_4$ – один из наиболее перспективных материалов для сложных оптических применений; термостойких материалов, каталитически активных, химически-, коррозионно- и радиационно-стойких изделий, при этом, чем выше чистота используемых сырьевых материалов, тем более уникальными свойствами обладают получаемые на их основе керамокомпозиты.

Анализ литературных данных с 40-х годов 20 века по настоящее время, по получению и применению керамических, стеклокерамических и композитных материалов составов: $MgO-Al_2O_3$, $Al_2O_3-SiO_2$, $MgO-Al_2O_3-SiO_2$, в частности, PMAS и магнийалюминийсиликат, в том числе ЭОС, которые могут использоваться в качестве сырья для получения ККМ, свидетельствует о постоянном и неослабевающем интересе к работам в этой области со стороны отечественных и зарубежных исследователей. В большинстве публикаций указывается, что для получения керамических материалов необходимого качества и удовлетворяющих современные потребности необходимо использовать соединения, которые должны содержать исключительно малое количество посторонних примесей.

Таким образом, наибольший интерес представляют высокочистые олигомерные органоэлементоксаналюмоксаны, поэтому целесообразно изучить возможность синтеза органомагнийоксаналюмоксансилоксановых, а также Zr-, Hf- или Cr-содержащие органомагнийоксаналюмоксановых олигомеров заданного состава – предшественников компонентов (связующие, волокна, наполнители, пленкообразователи) керамокомпозитов востребованных оксидных составов: модифицированного шпинельного, кордиеритового и сапфиринового.

Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Исходные вещества

В работе были использованы следующие исходные реагенты:

- алюминийорганические соединения (АОС):
 - втор-бутоксид алюминия (${}^{\delta-}\text{C}_4\text{H}_9\text{O}$)₃Al, содержание основного вещества 95,0 %, ММ = 246 г/моль, $\rho = 0,967$ г/см³; CAS 2269-22-9; ООО «АТЛ», Германия.
 - спиртовой или толуольный раствор алкокси(гидрокси)-(этилацетоацетат)алюмоксана [21, 271-272], содержание Al = 5,3-5,5 мас.%; ТУ 6-02-1-644, АО «ГНИИХТЭОС», Россия.
- кремнийсодержащие соединения:
 - тетраэтоксисилан (C₂H₅O)₄Si, содержание основного вещества 99,0 %, ММ = 208,33 г/моль, T_{кип} = 169 °С, $\rho = 0,933$ г/см³; ТУ 2637-187-44493179-2014, АО «ЭКОС-1», Россия.
 - этилсиликат-40 (RO)₃Si[OSi(OR)₂]₄OSi(OR)₃, содержание Si = 18,6-19,7 мас.%; $\rho = 1,05$ г/см³; ГОСТ 26371-84, ООО «ТД АВА ПРОВАЙДИНГ», Россия.
- магния ацетилацетонат [CH₃(O)CCH=C(CH₃)O]₂Mg, содержание основного вещества 98,0 %; CAS 14024-56-7, ООО «Спектр ТТТ», Россия.
- циркония (IV) ацетилацетонат [CH₃(O)CCH=C(CH₃)O]₄Zr, CAS 17501-44-9, содержание основного вещества 97,0 %; ООО «Спектр ТТТ», Россия.
- гафния (IV) ацетилацетонат [CH₃(O)CCH=C(CH₃)O]₄Hf, CAS 17475-67-1, содержание основного вещества 97,0 %, ООО «Спектр ТТТ», Россия.
- хрома (III) ацетилацетонат [CH₃(O)CCH=C(CH₃)O]₃Cr, CAS 21679-31-2, содержание основного вещества 97,0 %, ООО «Спектр ТТТ», Россия.

- этиловый эфир ацетоуксусной кислоты (АУЭ) $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})\text{CHC}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$, содержание основного вещества 99 %; $M = 130,14$ г/моль; $T_{\text{кип}} = 180,8$ °С; $\rho = 1,028$ г/см³; ТУ 6-09-07-1696-89, АО «ЭКОС-1», Россия.

- этиловый спирт абсолютированный $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}]$ высшего сорта; содержание основного вещества 99,9 %; $M = 46,07$ г/моль; $T_{\text{кип}} = 78,4$ °С; $\rho = 0,785$ г/см³; ТУ 9182-001-00479468-2007, АО «Биохим», Россия.

В качестве растворителя в работе использовали:

- Толуол $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3]$ марки «ОСЧ»; содержание основного вещества 99,5%; $M = 92,14$ г/моль; $T_{\text{кип}} = 110,6$ °С; $\rho = 0,867$ г/см³. ТУ 2631-065-44493179-01 с изм.1,2, АО «ЭКОС-1», Россия.

- этиловый спирт абсолютированный $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}]$ высшего сорта; содержание основного вещества 99,9 %; $M = 46,07$ г/моль; $T_{\text{кип}} = 78,4$ °С; $\rho = 0,785$ г/см³; ТУ 9182-001-00479468-2007, АО «Биохим», Россия.

Вода дистиллированная получена на аквадистилляторе электрическом ДЭ- 10М «СПб» ОКП 94 5243, Модель 789 ИЮТЕ 942737.005 РЭ.

Синтез модифицированных органоматрийоксиданлюмоксанов проводили в инертной атмосфере аргона (газ без цвета и запаха; химически малоактивен, $M = 39,95$ г/моль, $T_{\text{кип.}} = -185,9$ °С, $T_{\text{пл.}} = -189,4$ °С, $d_4^{20} = 1,7837$) особой чистоты 6.0, ТУ 2114-005-53373468-2006, 99,9999 %) или азота (газ без цвета и запаха, $M = 28,02$ г/моль $T_{\text{кип.}} = -195,8$ °С, $T_{\text{пл.}} = -210$ °С) особой чистоты 1-ый сорт, ГОСТ 9293-74, 99,999 %.

Перед использованием все исходное сырье анализировалось на соответствие ТУ, ГОСТ, ОСТ.

2.2 Оборудование и схемы приборов

Все стадии проводили в трехгорлых стеклянных колбах объемом от 250 до 2000 мл, предварительно вакуумированных и заполненных аргоном или азотом, внутрь помещали магнитный якорь, колбу помещали в емкость с ПМС-100, перемешивание и нагрев осуществляли с помощью магнитной мешалки, оснащенной нагревательным элементом. Реактор был оснащен обратным холодильником, термометром и капельной воронкой (рис. 16) Все операции проводили в атмосфере сухого азота или аргона (содержание O_2 и $H_2O < 0,005$ мас.%).

По окончании синтеза проводили отгонку растворителя и побочных продуктов реакции сначала при атмосферном давлении: колбу с реакционной массой помещали в емкость с ПМС-100 и устанавливали на магнитную мешалку. Заменяли обратный холодильник (рис. 16) на систему с насадкой Вюрца и термометром, к насадке Вюрца присоединяли прямой холодильник, который через аллонж соединяли с колбой-приемником (рис. 17). После чего проводили сушку при пониженном давлении: к аллонжу через ловушку с помощью крана подключали вакуумный насос.

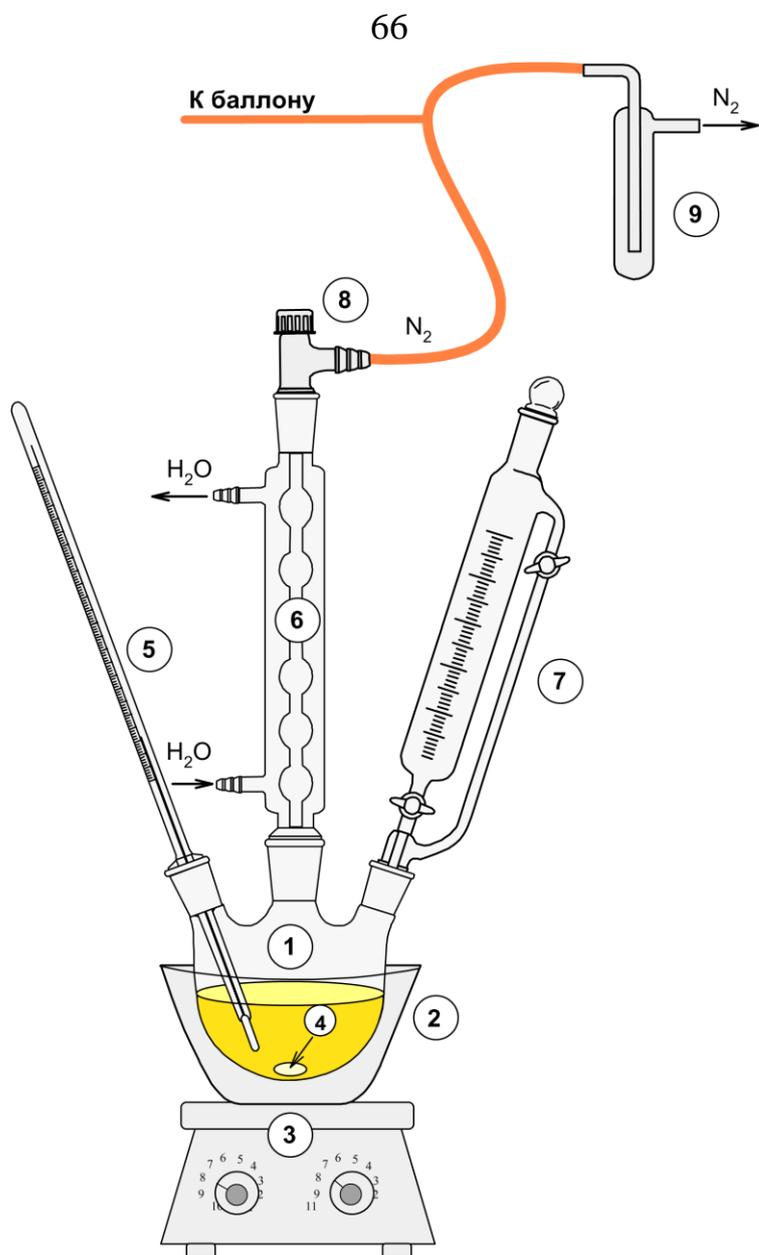


Рисунок 16 – Установка для синтеза м-ОМА

1. 3-х горлый реактор (0,25-2 л)
2. Емкость с ПМС-100
3. Мешалка магнитная ($n=110-120$ об/мин.)
4. Магнитный якорь
5. Термометр (0-350°C)
6. Шариковый холодильник
7. Капельная воронка с противодавлением
8. Кран, соединение с баллоном (регулирует подачу газа)
9. Поглотитель Петри

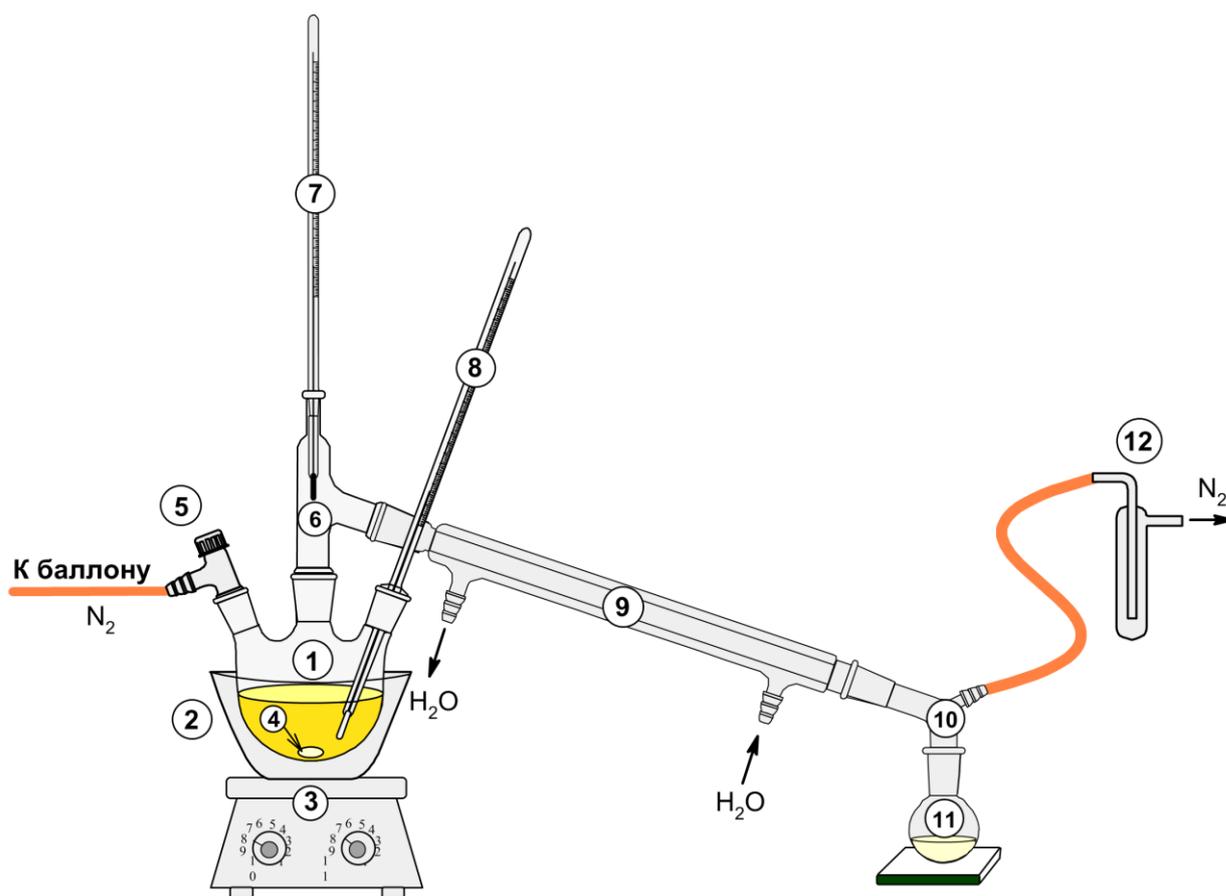


Рисунок 17 – Выделение м-ОМА

1. 3-х горлый реактор (0,25-2 л)
2. Емкость с ПМС-100.
3. Магнитная мешалка ($n=110-120$ об/мин.)
4. Магнитный якорь
5. Кран, соединение с баллоном (регулирует подачу газа)
6. Насадка Вюрца
- 7,8. Термометр (0-350 °С)
9. Прямой холодильник
10. Аллонж
11. Колба-приемник
12. Поглотитель Петри

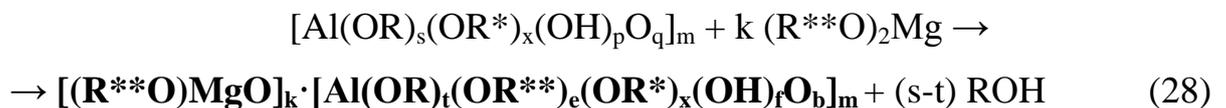
2.3. Основные стадии экспериментов

Получение модифицированных магнийоксаналюмоксанов (м-ОМА) состоит из следующих стадий:

- Синтез ОМА;
- Синтез м-ОМА;
- Выделение м-ОМА.

2.3.1 Методика синтеза органомагнийоксаналюмоксанов

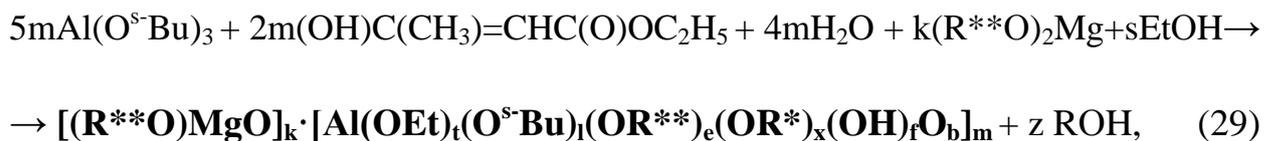
На первой стадии были синтезированы ОМА (табл. 3) соконденсацией олигомерного алкокси(гидрокси)(этилацетоацетат)алюмоксана (Алюмокс) с ацетилацетонатом магния по методике [27-29] и схеме 28.



где $k = 1,33-3,33$, $m = 4-5$; $s + x + 2q + p = 3$; $k/m + t + e + x + 2b + f = 3$;

$R - C_nH_{2n+1}$, $n=2, 4$; $R^* - C(CH_3)=CHC(O)OC_2H_5$; $R^{**} - C(CH_3)=CHC(O)CH_3$

В работе использовали как ранее синтезированный в АО «ГНИИХТЭОС» раствор олигомерного алкокси(гидрокси)(этилацетоацетат)-алюмоксана, так и полученный по методике [272], где в качестве алюминийорганического компонента использовали три(втор-бутоксид)алюминия (ВБА), а в качестве и реагента, и растворителя – этиловый спирт. При этом алкокси(гидрокси)(этилацетоацетат)-алюмоксан не выделяли из раствора, а использовали для дальнейшего синтеза ОМА (табл. 4). Общую схему реакции можно представить следующим образом (схема 29):



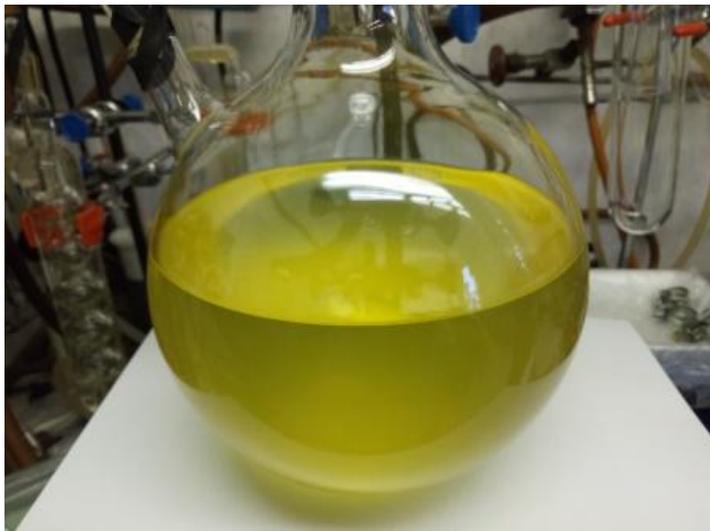
где $k = 1,33-3,33$; $m = 4-5$; $m/k = 1,5-3$; $k/m + t + l + e + x + 2b + f = 3$;

$R - C_2H_5$, sC_4H_9 ; $R^* - C(CH_3)=CHC(O)OC_2H_5$; $R^{**} - C(CH_3)=CHC(O)CH_3$

ОМА по реакции 28 получали следующим образом: в подготовленный реактор (рис. 16) в токе инертного газа загружали спиртовой раствор Алюмокса, нагревали до температуры 70 °С и порционно добавляли заданное количество ацетилацетоната магния до полного его растворения, а затем реакцию выдерживали при перемешивании и 70-80 °С в течение 2 часов. Растворитель и побочные продукты реакции отгоняли сначала при атмосферном, затем при пониженном давлении 0,2-0,4 кПа и температуре 140 °С, далее в течение 1-3 часов проводили сушку целевого продукта (рис. 17). Получали твердый стеклообразный продукт светло-желтого цвета с заданным отношением (рис. 18) (табл. 3).

ОМА по реакции 29 получали следующим образом: в подготовленный реактор (рис. 16) в токе инертного газа загружали ВБА и при перемешивании по каплям из капельной воронки при комнатной температуре ~25 °С добавляли заданное количество АУЭ. По окончании подачи АУЭ реакцию выдерживали в течение 1 часа. После чего в капельную воронку загружали расчетное количество смеси, состоящей из абсолютированного этилового спирта и дистиллированной воды, и прикапывали при температуре 25-40 °С. При перемешивании выдерживали реакцию смесь при 50-60 °С в течение 2-3 часов. Полученный раствор нагревали до температуры 70 °С, порционно добавляли заданное количество ацетилацетоната магния до полного его растворения, а затем реакцию выдерживали при перемешивании и 70-90 °С в течение двух часов. Растворитель и побочные продукты реакции отгоняли сначала при атмосферном, затем при пониженном давлении 0,2-0,4 кПа и температуре 140 °С, далее в течение 1-3 часов проводили сушку целевого продукта (рис. 17). Получали твердый стеклообразный продукт светло-желтого цвета с заданным отношением (рис. 18) (табл. 4).

После сушки целевой продукт охлаждают до комнатной температуры, а затем гасят вакуум инертным газом и отбирают пробы ОМА для физико-химических исследований: ЯМР, ИК, ТГА, СЭМ, элементный анализ.



а



б

Рисунок 18 – Внешний вид ОМА: а – в растворе; б – после сушки

Таблица 3 – Сводная таблица синтезов ОМА на основе Алюмокс

№ п/п	№ синтеза	Алюмокс		Ацетилацетонат магния		Выход		Заданное отношение Al/Mg
		г	моль Al	г	моль Mg	г	%	
1	1	753,26	1,48	164,29	0,74	379,76	99,40	2,00
2	2	798,16	1,57	174,08	0,78	398,85	98,52	2,00
3	3	593,12	1,16	129,36	0,58	299,95	99,71	2,00
4	4	1343,27	2,74	304,03	1,37	700,15	99,03	2,00
5	5	1315,10	2,68	297,66	1,34	690,01	99,69	2,00
6	6	1443,18	2,94	326,65	1,47	748,20	98,50	2,00

Таблица 4 – Сводная таблица синтезов ОМА на основе ВБА

№ п/п	№ синтеза	ВБА		АУЭ		Этанол		Вода		Ацетилацетонат магния		Выход		Заданное отношение Al/Mg
		г	моль Al	г	моль	г	моль	г	моль	г	моль Mg	г	%	
1	7	230,00	0,93	46,19	0,36	211,31	4,59	12,79	0,71	98,69	0,44	215,53	97,62	2,00
2	8	372,73	1,52	74,85	0,58	114,73	2,49	20,73	1,15	159,93	0,72	369,86	99,45	2,00
3	9	561,18	2,28	112,69	0,87	134,81	2,93	31,21	1,73	240,80	1,08	557,86	99,63	2,00
4	10	152,85	0,62	30,69	0,24	91,29	1,98	8,50	0,47	57,03	0,26	137,81	95,73	2,30
5	11	193,15	0,79	38,79	0,30	125,59	2,73	10,74	0,60	66,30	0,30	166,23	98,46	2,50

2.3.1.1 Физико-химические свойства ОМА

Органомагнийоксаналюмоксаны являются гидролитически устойчивыми в атмосфере воздуха и растворимыми в органических растворителях олигомерными соединениями, которые состоят из магнийоксаналюмоксановых фрагментов разной молекулярной массы. Поскольку такие олигомеры являются рентгеноаморфными, были рассчитаны эмпирические формулы (табл.5) и предложено их вероятное строение, основанное на результатах физико-химических исследований [29].

Таблица 5 – Эмпирические формулы основных олигомерных фрагментов органомагнийоксаналюмоксана [29]

Эмпирические формулы основных олигомерных фрагментов органомагнийоксаналюмоксана	Химический состав органомагнийоксаналюмоксана Вычислено, мас.%					С мас.%(вычи слено)
	С	Н	Al	Mg	ОН	
$C_{32}H_{48}O_{20}Al_4Mg_2 - 50\%$	42.29	5.29	11.89	5.29	3.74	31.28
$C_{36}H_{56}O_{20}Al_4Mg_2 - 50\%$	44.81	5.81	11.20	4.98	0.00	29.46
Усредненное значение	43.55	5.55	11.54	5.14	1.87	30.37
Химический состав органомагнийоксаналюмоксана Найдено, мас.%	42.29	5.48	11.54	5.17	2.16	28.82

В РТУ МИРЭА была осуществлена визуализация двух, ранее предложенных [28-29], олигомерных фрагментов ОМА с мольным отношением Al/Mg = 2: (ацетоацетат)магнийоксан(гидрокси)(ацетоацетат)-(этилацетоацетат)алюмоксана и (ацетоацетат)магнийоксан(ацетоацетат)-(этилацетоацетат)(этокси)алюмоксана (табл. 6).

Синтезированные в данной работе ОМА были проанализированы физико-химическими методами: ЯМР, ИК, ТГА, СЭМ, элементный анализ.

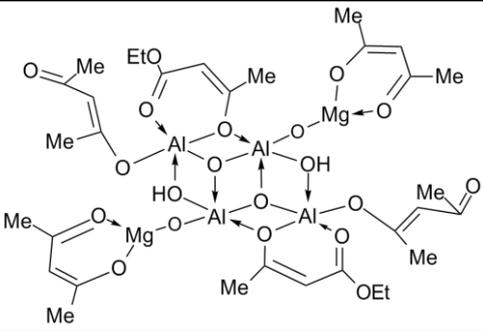
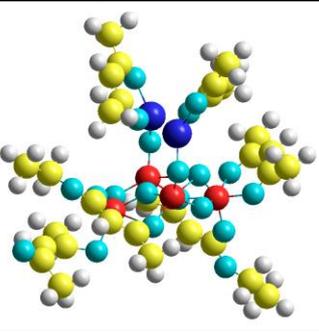
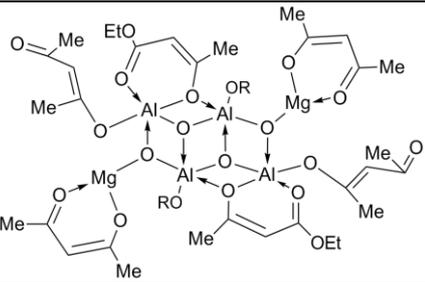
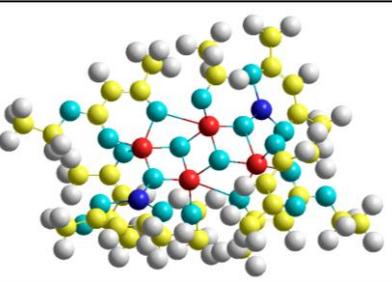
В спектре ПМР растворов ОМА в дейтерохлороформе наблюдаются сигналы метильных протонов алкокси- групп (0,8-1,5 м.д.), метильных протонов ацетокси- групп (1,8-2,4 м.д.), метиленовых протонов алкокси- групп (3,2-4,4 м.д.), метиновых протонов (C=CH) групп (4,9-5,6 м.д.) (прил. А, рис. 1).

Спектры ЯМР ^{13}C (прил. А, рис. 2) содержат сигналы метильных углеродов алкокси- групп (9-23 м.д.), метильных углеродов ацетокси- групп (24-31 м.д.), метиленовых углеродов алкокси- групп (32-62 м.д.), метиновых углеродов алкокси- групп (65-72 м.д.), метиновых углеродов ($\text{C}=\text{CH}$) групп (82-102 м.д.), углеродов карбоксильных 166-175 м.д. и карбонильных групп (184-193 м.д.).

В спектре ЯМР ^{27}Al (прил. А, рис. 3а) концентрированного раствора наблюдаются три типа сигналов (практически одинаковой интенсивности), соответствующих резонансу атомов 4-координационного алюминия в диапазоне 60–80, вероятно, 5-координационного 30–50 м.д. и 6-координационного 0–20 м.д.

В спектре ЯМР ^{27}Al (прил. А, рис. 3б) разбавленного раствора наблюдается возрастание интенсивности сигнала соответствующего резонансу атомов 4-координационного алюминия в диапазоне 50,0–90,0 м.д. Это, по-видимому, связано с разрывом координационных связей между атомом алюминия и карбонильными группами [28-29].

Таблица 6 – Вероятные молекулярные структуры ОМА [29] и их визуализация [РТУ МИРЭА].

Вероятная структура	Визуализация
	
$\text{C}_{32}\text{H}_{48}\text{O}_{20}\text{Al}_4\text{Mg}_2$	
	
$\text{C}_{36}\text{H}_{56}\text{O}_{20}\text{Al}_4\text{Mg}_2$	

*Обозначения атомов: Al – красный; Mg – синий; O – голубой; C – желтый; H – серый.

Исследование методами ЯМР ^{13}C (рис.19) и ГЖХ (рис.20, табл.7) отгонов от синтеза, показало наличие смеси спиртов: втор-бутилового и этилового. Присутствие малых количеств ацетона и метанола, вероятно, связано с разложением невошедшего в реакцию ацетоуксусного эфира.

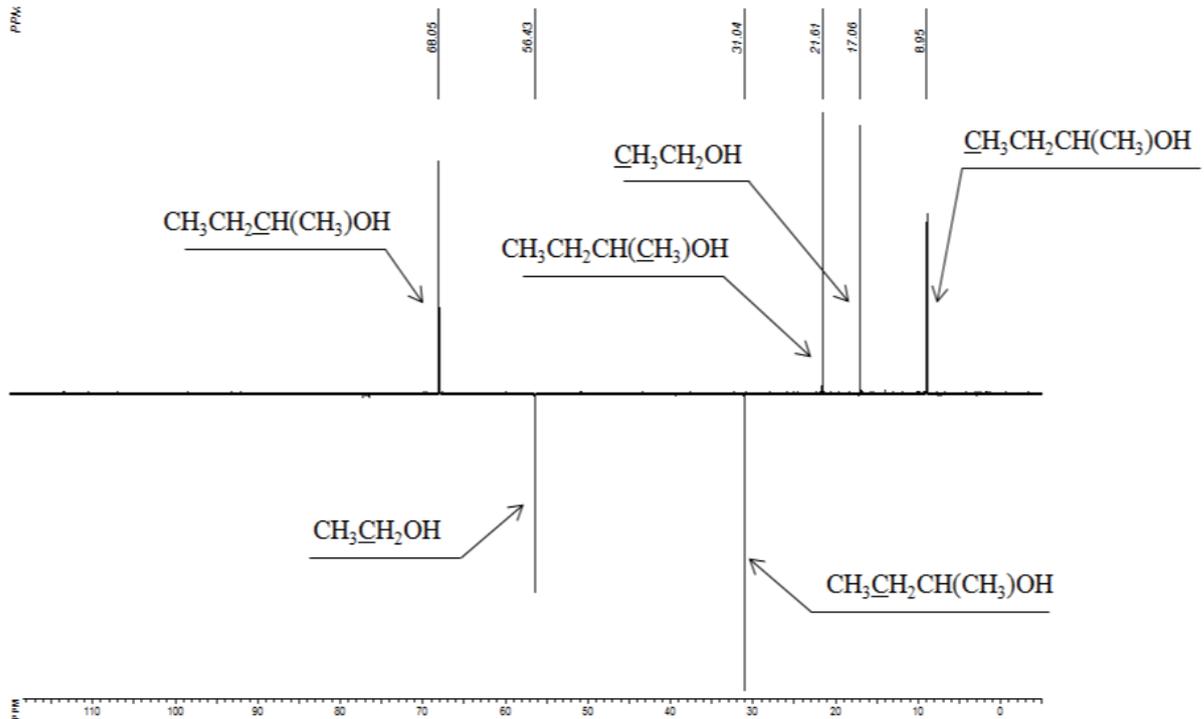


Рисунок 19 – ЯМР ^{13}C отгона от синтеза ОМА

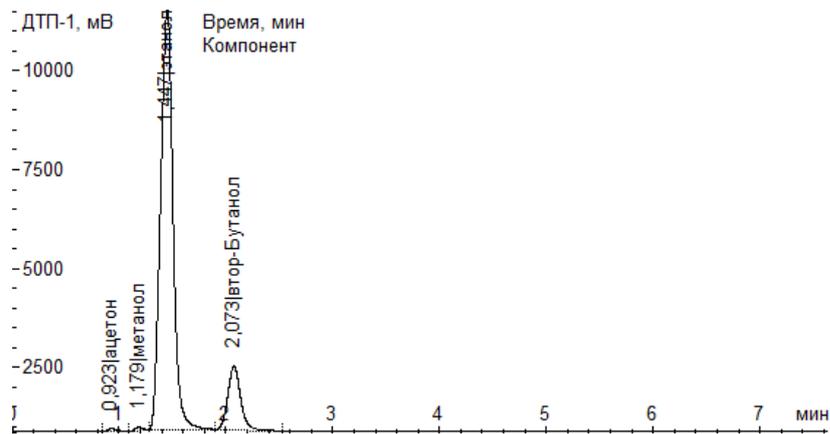


Рисунок 20 – Спектр ГЖХ отгона от синтеза ОМА

Таблица 7 – ГЖХ отгона от синтеза ОМА

Компонент	Время, мин	Площадь	Высота	Концентрация, %
ацетон	0.923	476.117	76.183	0.473
метанол	1.179	423.500	79.056	0.421
этанол	1.447	86501.644	10711.568	85.906
втор-Бутанол	2.073	13291.853	1615.066	13.200

Полосы поглощения в ИК-спектре (рис. 21): 604 см^{-1} (возможно Mg-O-Al), $658, 683, 790\text{ см}^{-1}$ ($\nu\text{Mg-O}$; Al-O_6), 862 см^{-1} ($\text{Al-O-Al}_{\text{мост}}$), 925 см^{-1} (Mg-O), 977 см^{-1} (Al-O_4), $1021, 1064, 1121, 1175\text{ см}^{-1}$ (Mg-O-C ; Al-O-C), $1267, 1289, 1406, 1464\text{ см}^{-1}$ (δCH , $\delta\text{C}(\text{CH}_3)$; $\nu\text{C-O}$), 1532 см^{-1} (C=C), 1615 см^{-1} (C=O из $[\text{CH}_3(\text{O})\text{CCH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{O}]^-$), $2924, 2975\text{ см}^{-1}$ (νCH), 3502 см^{-1} (νOH свободная) аналогичны [28-29].

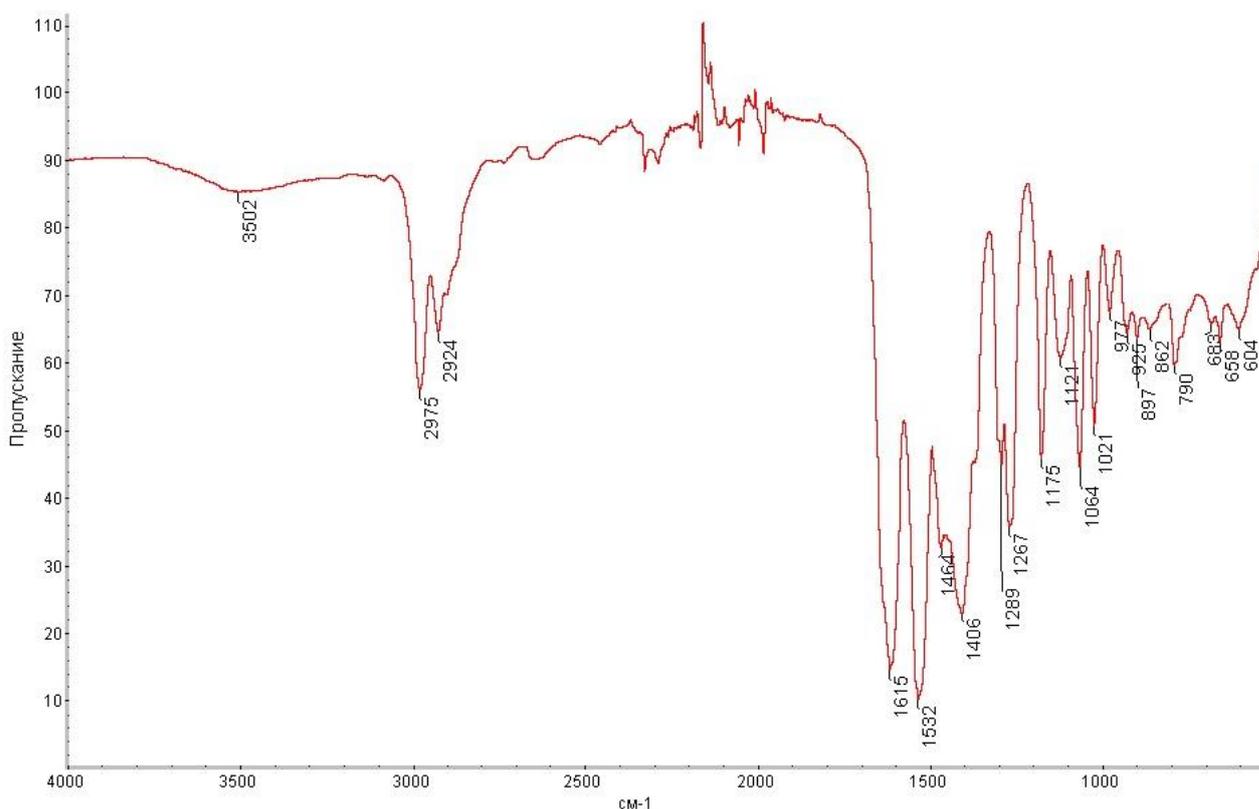
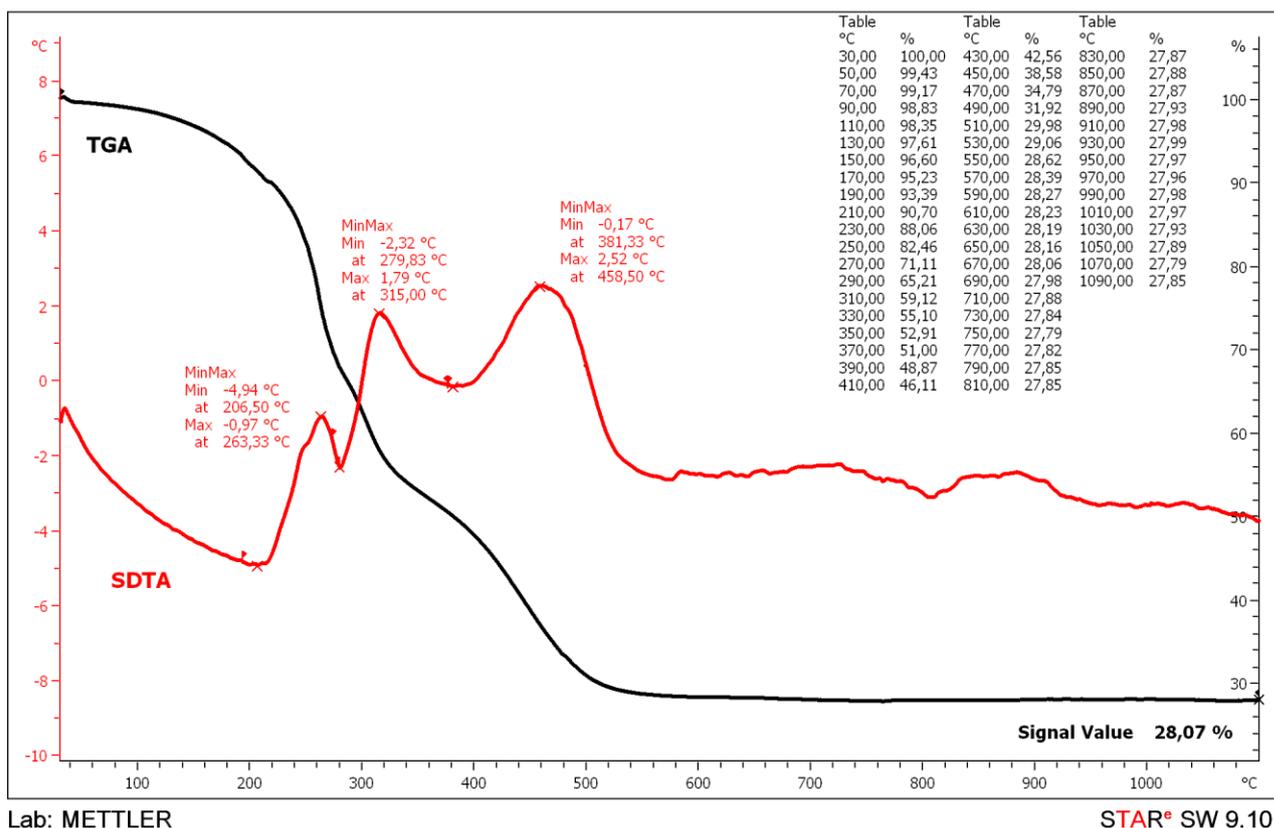


Рисунок 21 – Типичный ИК-спектр ОМА

На рисунке 22 представлена типичная термограмма ОМА (табл. 8, № 7). Кривая TGA показывает, что при нагревании до 80 °C олигомер стабилен в атмосфере воздуха. Выше 80 °C олигомер начинает терять массу. Основная потеря массы (удаление органической составляющей) происходит в интервале температур от 200 °C до 500 °C , причем на кривой SDTA в атмосфере воздуха наблюдается экзо-эффекты (при 263 °C , 315 °C и $458,5\text{ °C}$), связанные с удалением органических групп, а керамический остаток при 500 °C составляет $\sim 30\text{ мас.}\%$. Дальнейшее повышение температуры приводит к небольшой потере массы и выход керамического остатка при 1100 °C составляет $28,07\text{ мас.}\%$ в атмосфере воздуха.



Lab: METTLER

STAR® SW 9.10

Рисунок 22 – Термограмма ОМА (табл. 8, ОМА-7)

Методом СЭМ определяли элементный состав и морфологию поверхности ОМА (рис. 23). Согласно электронным изображениям, олигомер имеет поверхность аморфного вещества без характерных структурных элементов. А элементный состав подтверждает заданное нами соотношение. Кроме того, картирование по элементному составу с наложением элементов на одной карте показало, что элементы, входящие в состав олигомера, распределены равномерно (рис. 23).

Дифрактометрически было показано [28-29], что пиролиз органимагнийоксаналюмоксана с $Al:Mg = 2:1$ при $900\text{ }^{\circ}C$ приводит к образованию магний-алюминиевой шпинели $MgAl_2O_4$ с размером области когерентного рассеяния (ОКР) порядка $100\text{ }[\text{Å}]$ и параметром решетки $8,076\text{ }[\text{Å}]$ (справ. $8,083\text{ }[\text{Å}]$) (рис. 24) PDF 77-1193 по ICDD PDF-2 2003.

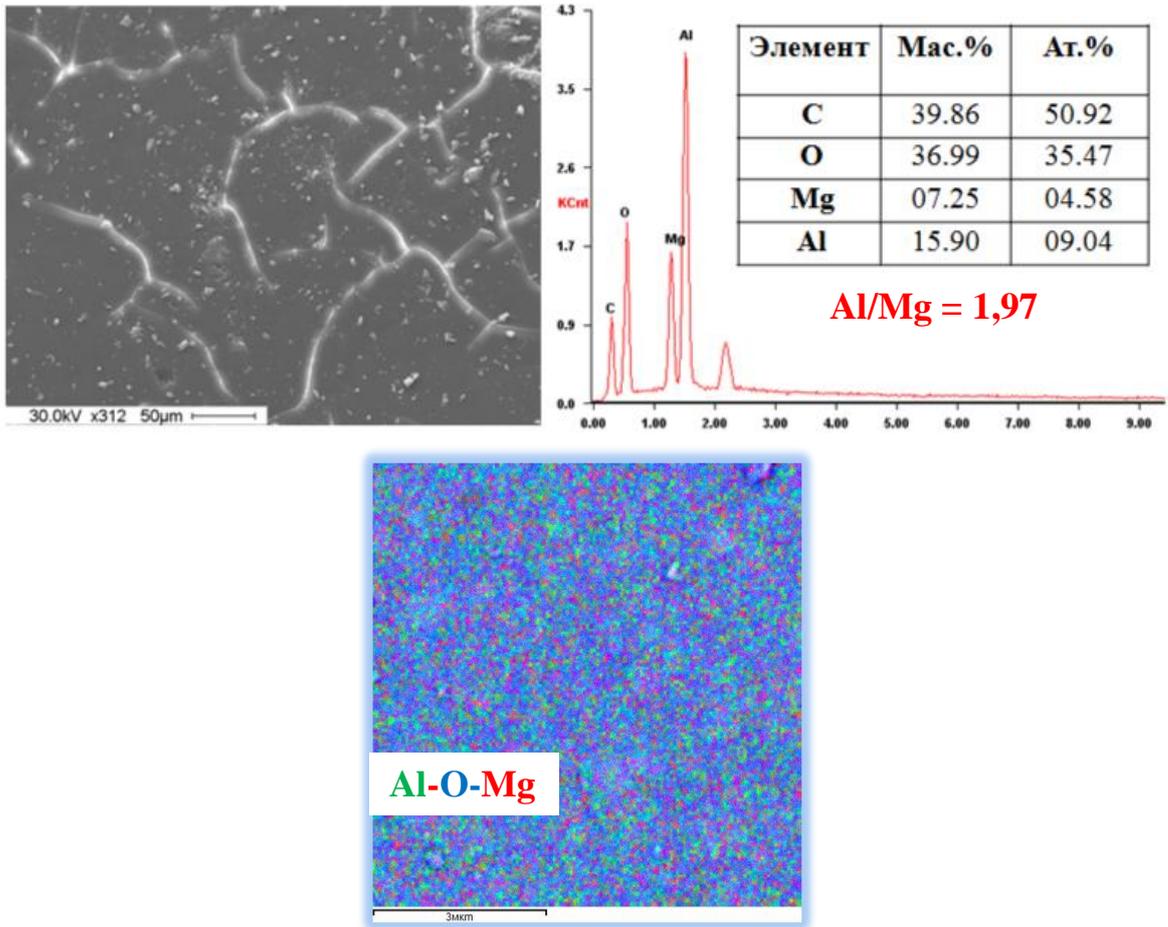


Рисунок 23 – СЭМ-изображение ОМА, элементный состав и картирование по элементному составу с наложением элементов на одной карте

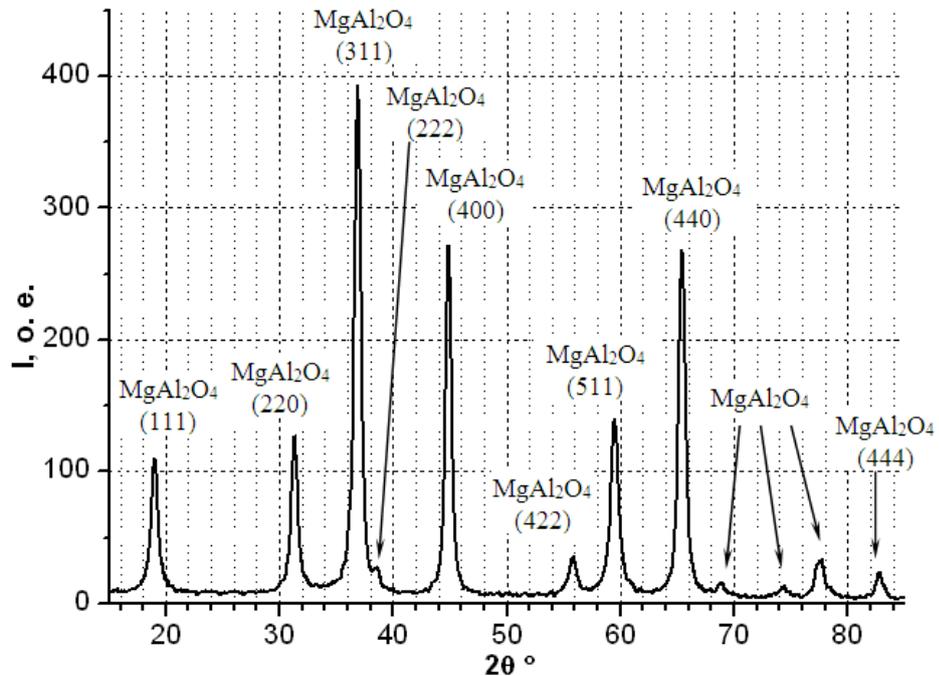


Рисунок 24 – Дифрактограмма образца алюмомагниевого керамики полученной после пиролиза ОМА при 900 °С

Таблица 8 – Результаты элементного анализа, молекулярная масса и керамический остаток ОМА (теория, по ТГА, экспериментально после пиролиза олигомера при 1500 °С в атмосфере воздуха)

№ синтеза	Соотношение задано; моль/моль	Элементный состав, мас.%					M _n	Соотношение по анализу; моль/моль	К.О. (теор.) мас.%	К.О. (ТГА 1100 °С) мас.%	К.О. (1500 °С) мас.%
		Al/Mg	C	H	Mg	Al					
1	2,00	43,90	6,60	6,81	15,12	6,53	700,15	1,97	27,64	26,60	27,86
2	2,00	40,30	6,20	4,87	10,73	4,20	711,40	1,96	27,89	28,69	28,38
3	2,00	43,53	6,70	5,56	11,30	2,83	860,21	1,81	30,61	29,87	29,75
4	2,00	42,29	5,48	6,49	14,62	3,73	680,10	2,00	27,49	28,82	28,56
5	2,00	43,30	6,90	5,86	11,50	5,07	923,70	1,74	28,89	29,07	29,87
6	2,00	42,19	6,17	4,87	10,68	2,64	724,20	1,95	28,29	30,59	29,93
7	2,00	39,30	5,40	4,95	11,13	2,75	699,31	2,00	29,26	28,07	27,37
8	2,00	41,54	6,10	5,32	11,70	2,97	715,72	1,95	27,63	28,02	27,96
9	2,00	42,67	5,45	5,78	12,05	3,12	863,12	1,85	27,58	28,44	27,72
10	2,30	44,20	7,00	4,32	11,30	6,60	682,53	2,33	27,60	25,43	28,87
11	2,50	46,60	7,50	4,38	12,01	5,00	692,41	2,44	29,99	24,13	26,28

В настоящей работе методом РФА показано (рис. 25), что пиролиз ОМА при 1500 °С приводит к образованию магний-алюминиевой шпинели $MgAl_2O_4$ (COD – 9005810) с гранцентрированной кубической решеткой с группой симметрий $sg=Fd-3m/2$ и периодом решетки $a,b,c = 8,0515$. Размер кристаллитов, определенный методом Шеррера, составил 27 ± 7 nm.

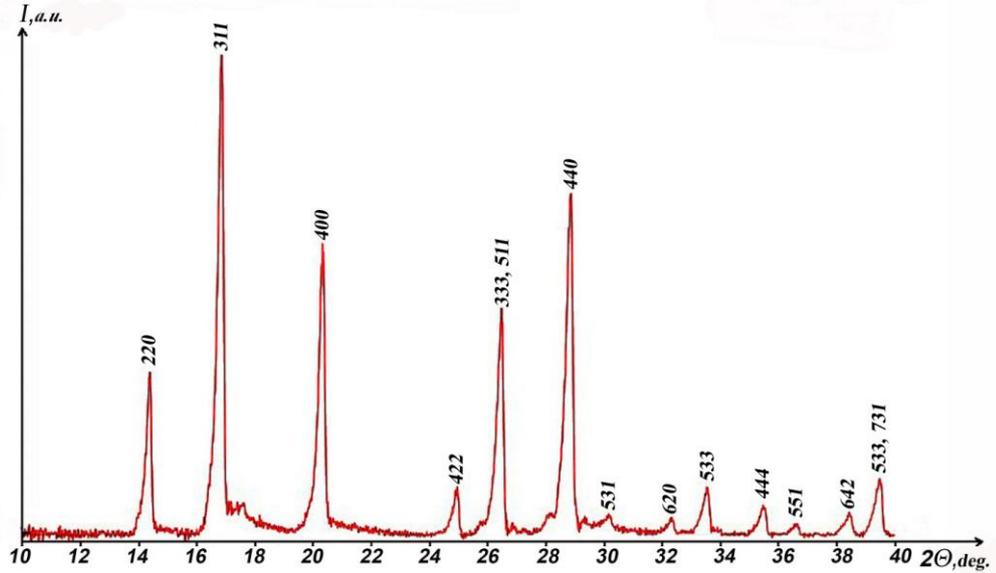
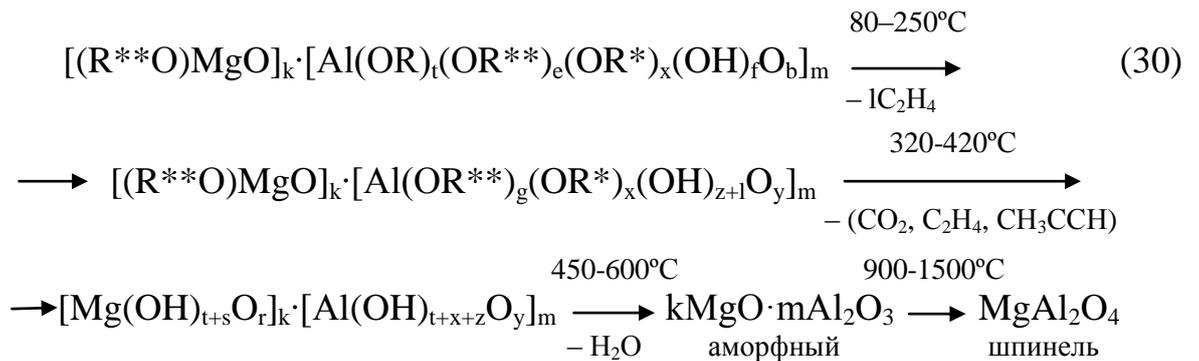


Рисунок 25 – Дифрактограмма керамического порошка после пиролиза ОМА при 1500 °С (MAS)

Процесс термотрансформации ОМА представлюют схемой 30 [25]:



Типичный ИК спектр бинарной керамики, полученной после пиролиза при 1500 °С органомагнийоксаналюмоксанов с $Al:Mg = 2:1$ характерен для ИК спектра $MgAl_2O_4$: наблюдаются полосы поглощения 555 см^{-1} ($\nu Mg-O$) и 692 см^{-1} ($Al-O_6$) (рис. 26).

Таким образом, керамический образец представляет собой наноразмерную бинарную оксидную систему $MgO \cdot Al_2O_3$ (рис. 27).

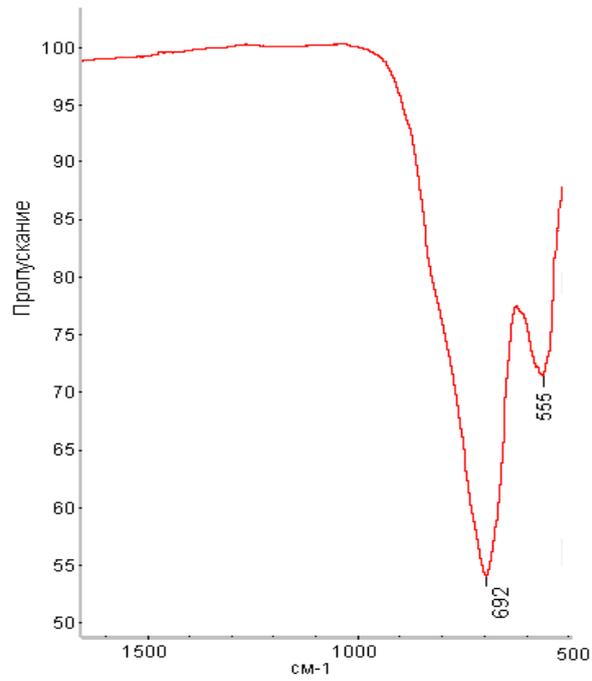


Рисунок 26 – ИК спектр бинарной керамики $MgAl_2O_4$

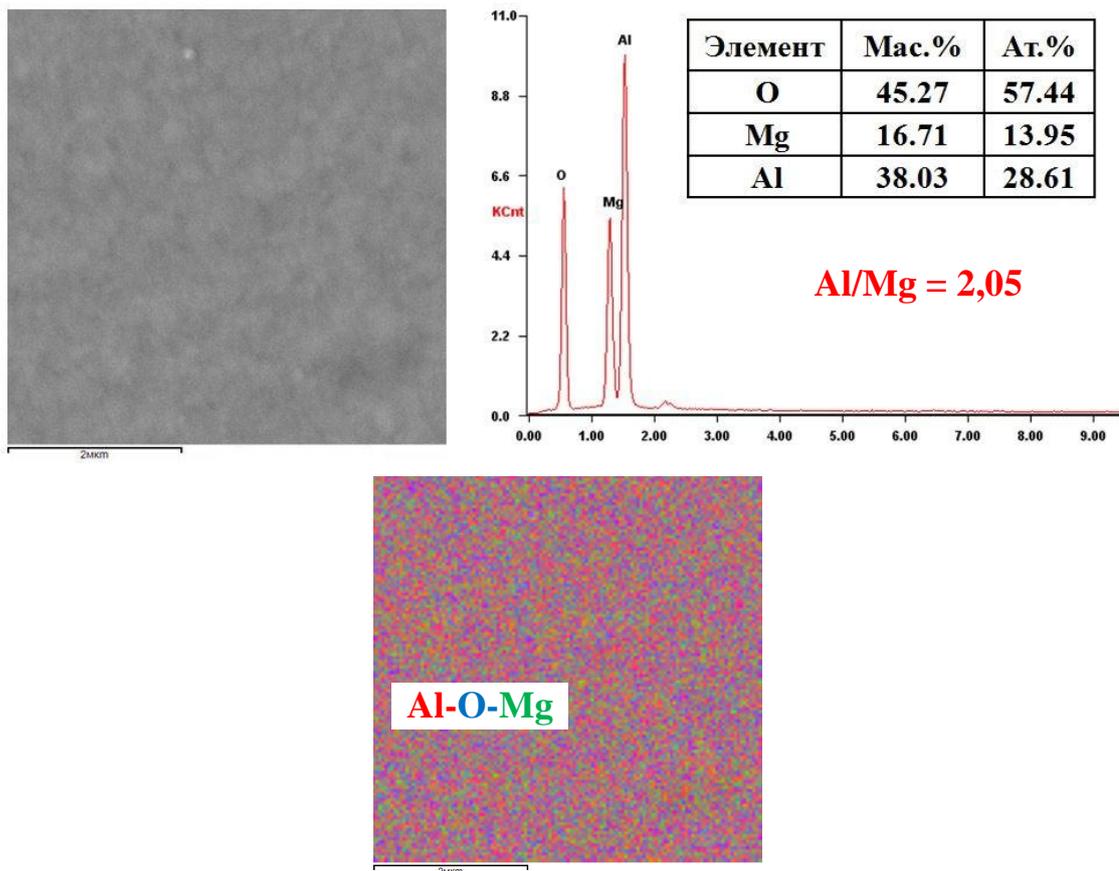


Рисунок 27 – СЭМ-изображение и картирование с наложением элементов образца керамического порошка ОМА, пиролизованного при 1500 °С

2.3.2 Методика синтеза органомагнийоксаналюмоксансилоксанов

Синтезированные на первом этапе ОМА растворяли в органическом растворителе (этиловый спирт), нагревали до температуры 60-70 °С и медленно прикапывали заданное количество КОС (тетраэтоксисилан, этилсиликат–40), а затем выдерживали при перемешивании и 70 °С еще в течение двух часов. Растворитель и побочные продукты реакции отгоняли сначала при атмосферном, а далее при пониженном давлении 0,2-0,4 кПа и температуре до 150-160 °С, в течение 1-3 часов проводили сушку целевого продукта. В зависимости от заданного отношения получали вязкие или твердые стеклообразные продукты (табл.9-10) от светло-желтого до морковного цвета (рис. 28).



а



б



в



г

Рисунок 28 – Внешний вид: а – МАС-1; б – МАС-13; в – МАС-10; г – МАС-14

Таблица 9 – Сводная таблица синтезов МАС

№ синтеза	Исходный ОМА	Исходные компоненты			Заданное отношение		Выход, г	Выход, %
		Масса, г			Al/Mg	Al/Si		
		ОМА	Этанол	ТЭОС				
1	ОМА-1	40,28	94,04	41,48	2	0,8	53,42	99,97
2	ОМА-1	60,74	82,33	61,07	2	0,8	79,65	99,92
3	ОМА-1	78,72	106,33	79,25	2	0,8	102,86	99,65

Таблица 10 – Сводная таблица синтезов МАС

№ синтеза	Исходный ОМА	Исходные компоненты			Заданное отношение		Выход, г	Выход, %
		Масса, г			Al/Mg	Al/Si		
		ОМА	Этанол	ЭТС-40				
4	ОМА-1	50,36	153,38	80,47	2	0,36	104,83	80,13
5	ОМА-8	85,86	146,35	68,50	2	0,73	138,93	99,91
6	ОМА-1	39,80	92,95	29,93	2	0,8	60,5	99,98
7	ОМА-1	36,63	169,44	26,28	2	0,8	51,17	91,90
8	ОМА-1	44,92	51,18	32,55	2	0,8	80,40	99,97
9	ОМА-7	19,92	67,00	14,30	2	0,8	30,70	98,43
10	ОМА-8	84,88	112,93	61,64	2	0,8	121,85	94,44
11	ОМА-7	83,49	183,87	12,19	2	4	95,96	99,97
12	ОМА-7	80,10	244,11	11,78	2	4	96,78	99,86
13	ОМА-11	59,17	146,33	47,08	2,5	0,8	91,35	85,97
14	ОМА-11	64,16	283,05	8,13	2,5	5	71,38	98,74

2.3.3 Методика синтеза органометаллоксанмагнийоксаналюмоксанов

Металлсодержащие органомагнийоксаналюмоксаны получали следующим образом: синтезированные на первом этапе ОМА растворяли в этиловом спирте, полученный раствор нагревали до температуры 70 °С и порционно добавляли заданное количество ацетилацетоната металла (цирконий; гафний; хром) до полного его растворения, а затем реакцию выдерживали при перемешивании и 70 °С в течение двух часов. Растворитель и побочные продукты реакции отгоняли сначала при атмосферном, затем при пониженном давлении 0,2-0,4 кПа и температуре 130-150 °С, далее в течение 1-3 часов проводили сушку целевого продукта. В случае органомагнийоксаналюмоксанов, модифицированных цирконием или гафнием получали твердые стеклообразные продукты от светло-желтого до оранжевого цвета (рис.29 а,б) с заданными отношениями (табл. 11-12). В случае органомагнийоксаналюмоксанов, модифицированных хромом получали твердые стеклообразные продукты с заданными отношениями (табл. 13) фиолетово-зеленого цвета (рис.29 в).



а

б

в

Рисунок 29 – Внешний вид: а – Zr-ОМА; б – Hf-ОМА; в – Cr-ОМА

Таблица 11 – Сводная таблица синтезов **Zr-OMA**

№ синтеза	Исходный OMA	Исходные компоненты			Заданное отношение		Выход, г	Выход, %
		Масса, г			Al/Mg	Al/Zr		
		OMA	Этанол	(асас) ₄ Zr				
1	OMA-3	100,37	142,75	1,40	2,0	150,0	101,08	99,32
2	OMA-8	87,30	124,34	2,22	2,0	80,0	87,05	97,24
3	OMA-8	48,18	68,52	1,96	2,0	50,0	49,57	98,86

Таблица 12 – Сводная таблица синтезов **Hf-OMA**

№ синтеза	Исходный OMA	Исходные компоненты			Заданное отношение		Выход, г	Выход, %
		Масса, г			Al/Mg	Al/Hf		
		OMA	Этанол	(асас) ₄ Hf				
1	OMA-2	104,72	139,13	0,82	2,0	300,0	100,45	95,18
2	OMA-10	103,96	228,17	3,55	2,0	80,0	93,82	87,27
3	OMA-2	98,21	130,51	5,53	2,0	50,0	103,62	99,88
4	OMA-6	729,06	682,15	41,04	2,0	40,0	757,76	98,40
5	OMA-8	49,72	198,88	3,38	2,0	30,0	50,68	95,44
6	OMA-2	60,42	178,68	3,45	2,0	20,0	63,86	99,98

Таблица 13 – Сводная таблица синтезов **Cr-OMA**

№ синтеза	Исходный OMA	Исходные компоненты			Заданное отношение		Выход, г	Выход, %
		Масса, г			Al/Mg	Al/Cr		
		OMA	Этанол	(асас) ₃ Cr				
1	OMA-2	120,07	159,68	1,12	2,00	150,0	121,18	99,99
2	OMA-4	685,69	911,93	6,39	2,00	150,0	686,65	99,21
3	OMA-5	622,08	827,35	5,80	2,00	100,0	609,45	97,06
4	OMA-9	550,26	738,45	5,18	2,00	100,0	533,35	96,04
5	OMA-3	84,66	112,61	1,18	2,00	100,0	84,68	98,65
6	OMA-3	104,81	139,31	2,30	2,00	50,0	95,49	89,15
7	OMA-5	51,75	556,19	48,62	1,74	1,40	100,34	99,97

2.4 Методы исследований исходных веществ и продуктов реакций

Все исходные реагенты, а также полученные олигомеры и керамические порошки были исследованы с использованием различных физико-химических методов.

Спектры ЯМР на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{27}Al , ^{29}Si были измерены для растворов органомагнийоксаналюмоксансилоксанов в дейтерохлороформе (CDCl_3) на спектрометре ЯМР AVANCE-600 фирмы «BRUKER». Рабочая частота на протонах 600.13 МГц, внешний эталон – $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]_3^+$, внутренний эталон – тетраметилсилан.

ИК спектры регистрировали на приборе Nicolet iS50 FT-IR в интервале $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ в виде таблеток с KBr и с помощью универсальной приставки однократного отражения НПВО Smart iTR (кристалл – алмаз).

Содержание углерода и водорода определяли термогравиметрическим методом – сжигания навески в токе кислорода на газоанализаторе Eurovector EA3000. Количество гидроксильных групп определяли газометрическим методом.

Содержание алюминия, магния, кремния, циркония, гафния, и хрома определяли рентгенофлуоресцентным методом, на приборе СПЕКТРОСКАН МАКС–GVM, кроме того, содержание алюминия определяли трилонометрическим методом.

Определение молекулярной массы проводили криоскопическим методом на установке КРИОН-1. Растворитель: бензол. Температура переохлаждения $3\text{ }^\circ\text{C}$.

Термогравиметрический анализ проводили на приборе TGA/SDTA 851 Mettler Toledo в атмосфере воздуха со скоростью нагрева 10 град/мин до $1100\text{ }^\circ\text{C}$.

Изучение морфологии поверхности и элементного состава проводили на сканирующих электронных микроскопах FEI Quanta 250 и Philips SEM505, последний оснащен энергодисперсионным детектором SAPHIRE Si(Li) тип SEM10 и системой захвата изображения Micro Capture SEM3.0M. Также

использовали сканирующий электронный микроскоп JEOL JSM 6380 LA, напряжение 20 kV. Кроме того, морфологию поверхности и картирование по элементному составу с наложением элементов на одной карте проводили на сканирующем электронном микроскопе Tescan Mira LMU, оснащенный энергодисперсионным рентгеновским спектрометром INCA X_MAX-50 Oxford Instruments. В связи с высокими диэлектрическими свойствами синтезированных олигомеров, их исследование проводили в режиме низкого вакуума (азот, давление паров 30 Па). Изучение керамических образцов проводили в режиме высокого вакуума без напыления, используя низкие значения токов зонда и ускоряющих напряжений (до 5-10 кВ).

Пиролиз проводили в электропечи сопротивления СНОЛ 12/16 до 1500 °С в атмосфере воздуха.

Рентгенофазовый анализ образцов керамики выполняли с помощью рентгеновских дифрактометров:

- AXRD PROTO (Япония): вертикальная Q/2Q геометрия, угловой шаг 0,010, точность измерений 2Q,0003, рентгеновское излучение MoK_α -0.7093 Å, ток трубки 20 А, напряжение 30 кВ, линейный детектор MYTHEN2 R 1K. The crystalline phases were identified using COD - Crystallography Open Database <http://crystallography.net>

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

Исследование поверхности и пористости порошков, полученных в результате пиролиза олигомеров при 700 °С проводили на установке TriStar 3000 фирмы Micromeritics по кривым адсорбции-десорбции азота. Удельную поверхность определяли методом Бранаура-Эммета-Теллера (БЭТ).

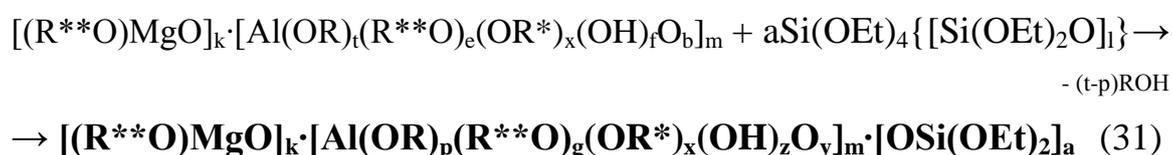
Определение характеристических температур – размягчения (T_1), волокнообразования (T_2), расплава (T_3) проводили по методу, разработанному в ГНИИХТЭОС [273].

Глава 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1 Органомагнийоксаналюмоксансилоксаны: свойства и термотрансформация

Олигомерные органомагнийоксаналюмоксансилоксаны (МАС) получали соконденсацией органомагнийоксаналюмоксанов (ОМА) с кремнийорганическим соединением (КОС) задавая определенное мольное отношение компонентов. Синтез проводили при 40-70 °С в органическом растворителе (этиловый спирт).

Общая схема получения МАС представлена ниже:



где k = 1,3-2,7, m = 4-5, a = 0,7-12;

k/m + t + e + x + 2b + f = 3; k/m + a/m + p + g + x + 2y + z = 3;

R – C₂H₅, s-C₄H₉; R* – C(CH₃)=CHC(O)OC₂H₅; R** – C(CH₃)=CHC(O)CH₃

Результаты спектроскопических исследований (ЯМР ¹H, ¹³C, ²⁷Al, ²⁹Si и ИК) подтверждают наличие приведенных структурных единиц в аморфном олигомерном органомагнийоксаналюмоксансилоксане (схема 31).

Интерпретация спектров ЯМР растворов МАС в дейтерохлороформе следующая:

¹H: метильные протоны алкокси- групп (0,8-1,5) м.д., метильные протоны ацетокси- групп (1,5-2,4) м.д., метиленовые протоны алкокси- групп (3,0-4,5) м.д., метиновые протоны (СН=) групп (4,5-5,6) м.д. (прил. А, рис.4).

¹³C: метильные углероды алкокси- групп (9-20) м.д., метильные углероды ацетокси- групп (24-35) м.д., метиленовые углероды алкокси- групп (55-75) м.д., метиновые углероды (СН=) этилацетоацетатных (80-83) м.д. и ацетилацетонатных групп (99-103) м.д., углероды карбоксильных (170-175) м.д. и карбонильных групп (184-193) м.д. (прил. А, рис. 5).

^{27}Al : концентрированных растворов (прил. А, рис.6а) – 50,0-90,0 м.д. (4-координационный), 20,0-40,0 (5-координационный), 0-10,0 м.д. (6-координационный); разбавленных растворов (прил. А, рис.6б) – 20,0-90,0 м.д. (4-координационный) и 0,0-10,0 м.д. (6-координационный). Увеличение интенсивности в области 4-координационного алюминия в разбавленном растворе, вероятно, связано с разрывом координационных связей между атомом алюминия и карбонильными группами.

^{29}Si : содержат ряд сигналов, характерных для силикатного стекла: $(\text{EtO})_3\text{SiO}$ (–81...–87) м.д., $(\text{EtO})_2\text{SiO}_2$ (–87...–94) м.д., SiO_4 (–94...–99) м.д. (прил. А, рис.7).

Интерпретация наблюдаемых в ИК спектре полос поглощения МАС: 595 $\nu(\text{Mg-O-Al})$, 659, 688 $\nu(\text{Mg-O}; \text{Al-O}; \text{Si-O})$, 863 $\nu(\text{Al-O-Al})$, 940 $\nu(\text{Mg-O})$, 967 $\nu(\text{Al-O}_4; \text{Si-O})$, 1030, 1071, 1101, 1176 $\nu(\text{Mg-O-C}; \text{Al-O-C}; \text{Si-O-C})$, 787, 1268, 1291, 1303, 1398 $\delta\{\text{CH}, \text{C}(\text{CH}_3)\}$ и $\nu(\text{C-O})$, 1533 $\nu(\text{C=C})$, 1602 $\nu(\text{C=O}$ от $[\text{CH}_3(\text{O})\text{CCH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{O}]$), 1635 $\nu(\text{C=O}$, связанные координационной связью с атомом Al), 2899, 2927, 2977 $\nu(\text{CH})$, 3415 $\nu(\text{OH})$ cm^{-1} (рис.30).

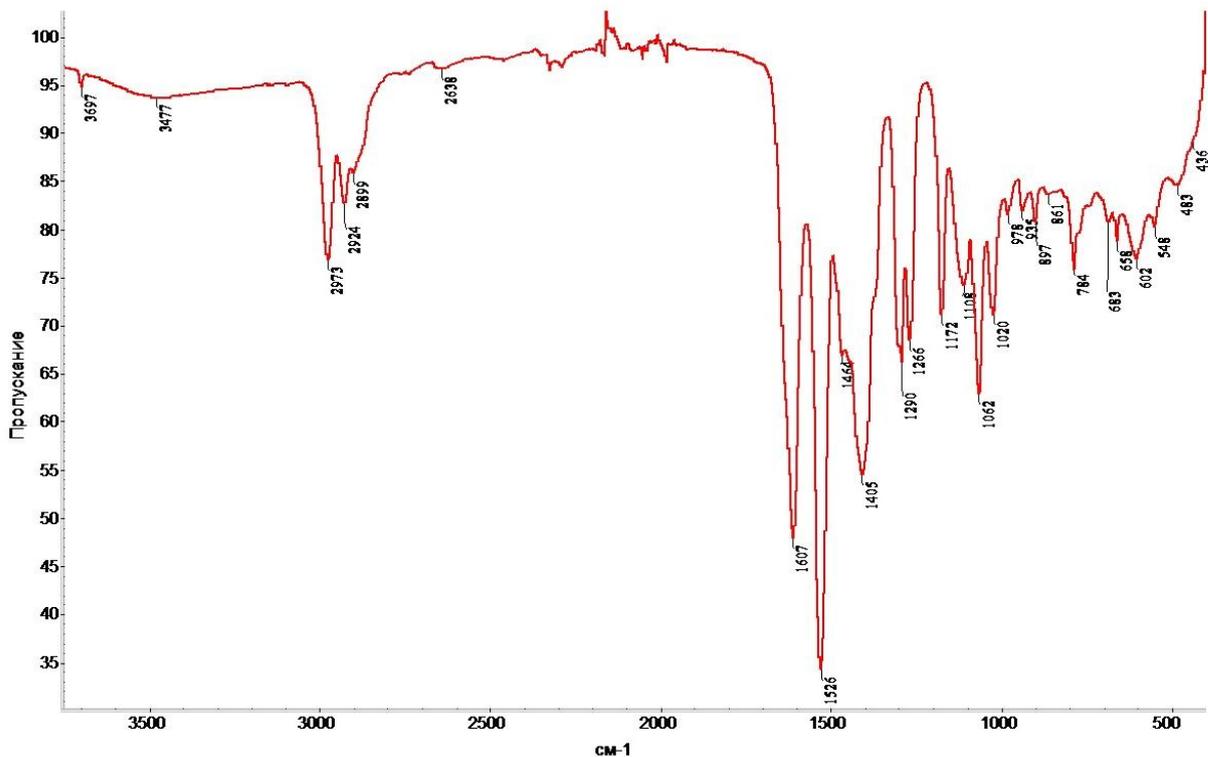


Рисунок 30 – ИК спектр МАС

Исследование морфологии поверхности и элементного состава МАС с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) показало, что такие олигомеры однородны, а по химическому составу близки к заданному соотношению (рис. 31).

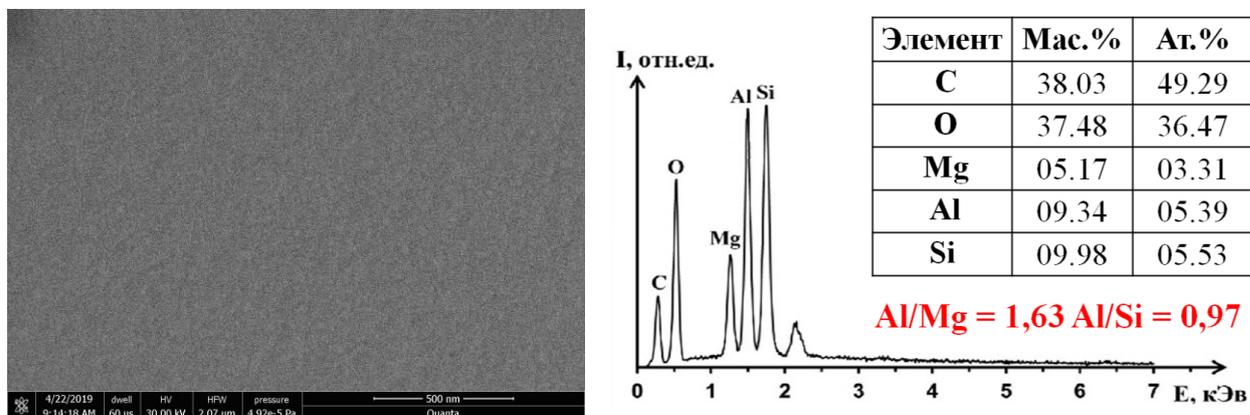


Рисунок 31 – СЭМ-изображение и элементный анализ МАС
(табл.14, №5)

Анализируя данные таблицы 14, можно сказать, что олигомеры по составу близки к заданному соотношению, однако, следует отметить, что в образцах 1-3 было обнаружено в ~ 2 -2,5 раза меньше % содержание Si, что указывает на неполноту прохождения реакции с ТЭОС, наличие которого в отгоне также было подтверждено ЯМР ^{29}Si (рис.32). Поскольку ЭТС-40 является олигомерным соединением, то оно вероятно содержит силанольные группы, за счет которых и осуществляется взаимодействие. Кроме того, связи Si–O–Si создают полярное окружение, которое благоприятным образом влияет на дальнейшие реакции. Однако, в случае с ТЭОС, являющимся мономерным соединением, содержащим только алкоксидные группы, для разрыва которых, вероятно, требуются более «жесткие условия» синтеза.

Рентгеноаморфность органомагнийоксанолюмоксансилоксанов не позволяет установить реальную молекулярную структуру их олигомерных фрагментов. Эмпирические формулы основных олигомерных фрагментов (табл. 15) вычислены на основании экспериментальных данных: элементного анализа и керамического остатка (табл. 14).

Таблица 14 – Элементный анализ, молекулярная масса и керамический остаток МАС (теория, по ТГА, экспериментально после пиролиза олигомера при 1300 °С в атмосфере воздуха)

№ синтеза	Соотношение задано; моль/моль		Элементный состав, мас.%						Соотношение по анализу; моль/моль		К.О. (теор.) мас.%	К.О. (ТГА 1100 °С) мас.%	К.О. (1300 °С) мас.%
	Al/Mg	Al/Si	C	H	Mg	Al	Si	OH	Al/Mg	Al/Si			
1	2,00	0,8	35,50	5,90	5,65	14,86	9,01	3,83	2,34	1,71	43,40	35,48	31,20
2	2,00	0,8	36,30	5,40	4,77	10,88	5,16	4,21	2,03	2,19	43,07	32,58	29,46
3	2,00	0,8	35,70	5,60	4,82	11,01	5,79	3,97	2,03	1,97	43,09	36,41	32,01
4	2,00	0,36	35,50	7,20	3,53	7,43	15,60	5,94	1,87	0,49	43,89	41,67	34,83
5	2,00	0,73	39,70	7,60	3,40	6,31	6,43	4,35	1,65	1,02	36,70	37,29	34,73
6	2,00	0,8	33,26	6,00	4,95	11,17	10,95	5,09	2,01	1,06	37,80	41,81	36,77
7	2,00	0,8	36,30	5,40	3,22	7,15	8,50	4,21	1,97	0,87	43,25	41,24	43,59
8	2,00	0,8	41,11	6,70	2,91	6,37	6,06	2,86	1,95	1,09	31,44	34,07	33,74
9	2,00	0,8	38,00	6,20	5,17	9,94	9,98	8,55	1,71	1,03	36,40	34,50	35,51
10	2,00	0,8	36,30	6,70	3,23	5,69	4,96	5,56	1,57	1,19	39,37	37,45	36,23
11	2,00	4,0	45,00	8,20	3,28	5,59	1,67	5,47	1,51	3,47	29,12	31,71	29,72
12	2,00	4,0	45,00	7,40	2,48	5,59	1,79	5,47	2,00	3,23	28,00	27,68	27,23
13	2,50	0,8	34,80	5,30	4,22	11,14	14,71	1,54	2,35	0,79	44,19	50,24	43,59
14	2,50	5,0	39,50	6,40	4,35	10,16	1,93	3,91	2,08	5,46	30,05	33,29	30,08

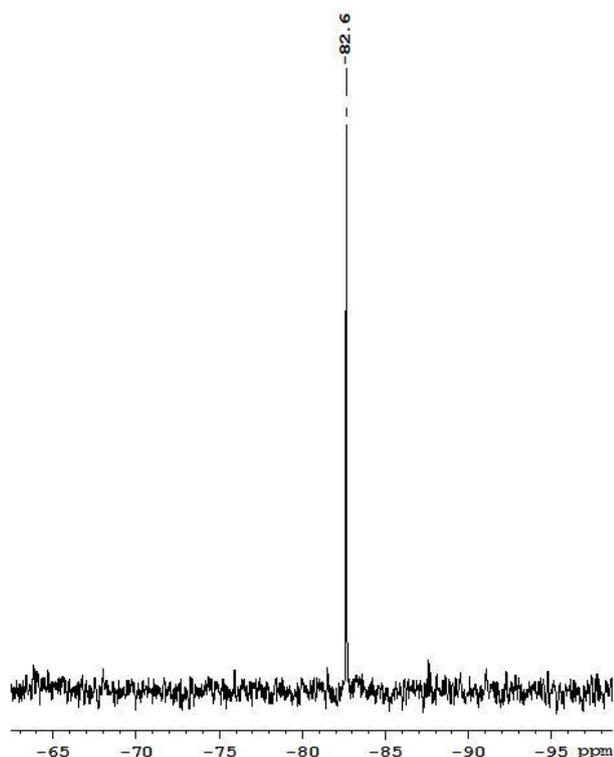
Рисунок 32 – ЯМР ^{29}Si отгона (табл.14, МАС-2)

Таблица 15 – Эмпирические формулы основных олигомерных фрагментов МАС с $\text{Al/Mg} \sim 2$, $\text{Al/Si} \sim 0,8$

Эмпирические формулы основных олигомерных фрагментов	Химический состав МАС, вычислено, мас.%						С мас.%
	С	Н	Al	Mg	Si	ОН	
$\text{C}_{44}\text{H}_{87}\text{O}_{30}\text{Al}_4\text{Mg}_2\text{Si}_5$	37.96	6.25	7.76	3.45	10.06	0.00	41.98
$\text{C}_{42}\text{H}_{83}\text{O}_{30}\text{Al}_4\text{Mg}_2\text{Si}_5$	36.98	6.09	7.92	3.52	10.27	1.25	42.85
$\text{C}_{47}\text{H}_{89}\text{O}_{31}\text{Al}_4\text{Mg}_2\text{Si}_5$	39.03	6.16	7.47	3.32	9.69	0.00	40.41
$\text{C}_{46}\text{H}_{93}\text{O}_{33}\text{Al}_4\text{Mg}_2\text{Si}_6$	36.87	6.21	7.21	3.21	11.22	1.14	43.02
$\text{C}_{51}\text{H}_{99}\text{O}_{34}\text{Al}_4\text{Mg}_2\text{Si}_6$	38.76	6.27	6.84	3.04	10.64	0.00	40.78
$\text{C}_{42}\text{H}_{82}\text{O}_{30}\text{Al}_5\text{Mg}_2\text{Si}_5$	36.29	5.90	9.72	3.46	10.08	0.00	45.72
$\text{C}_{56}\text{H}_{107}\text{O}_{38}\text{Al}_5\text{Mg}_2\text{Si}_6$	38.67	6.16	7.77	2.76	9.67	0.98	39.99
$\text{C}_{46}\text{H}_{92}\text{O}_{33}\text{Al}_5\text{Mg}_2\text{Si}_6$	36.24	6.04	8.86	3.15	11.03	0.00	45.63
$\text{C}_{53}\text{H}_{105}\text{O}_{37}\text{Al}_5\text{Mg}_2\text{Si}_6$	37.77	6.24	8.02	2.85	9.98	1.01	41.27

Термогравиметрический анализ показал, что олигомер стабилен при нагревании до температуры $\sim 200^\circ\text{C}$. Затем осуществляется потеря органической составляющей до 500°C . После чего керамический остаток практически не изменяется, а незначительные его потери связаны с удалением остаточных гидроксильных групп. Керамический выход составляет ~ 40 мас.% (рис. 33).

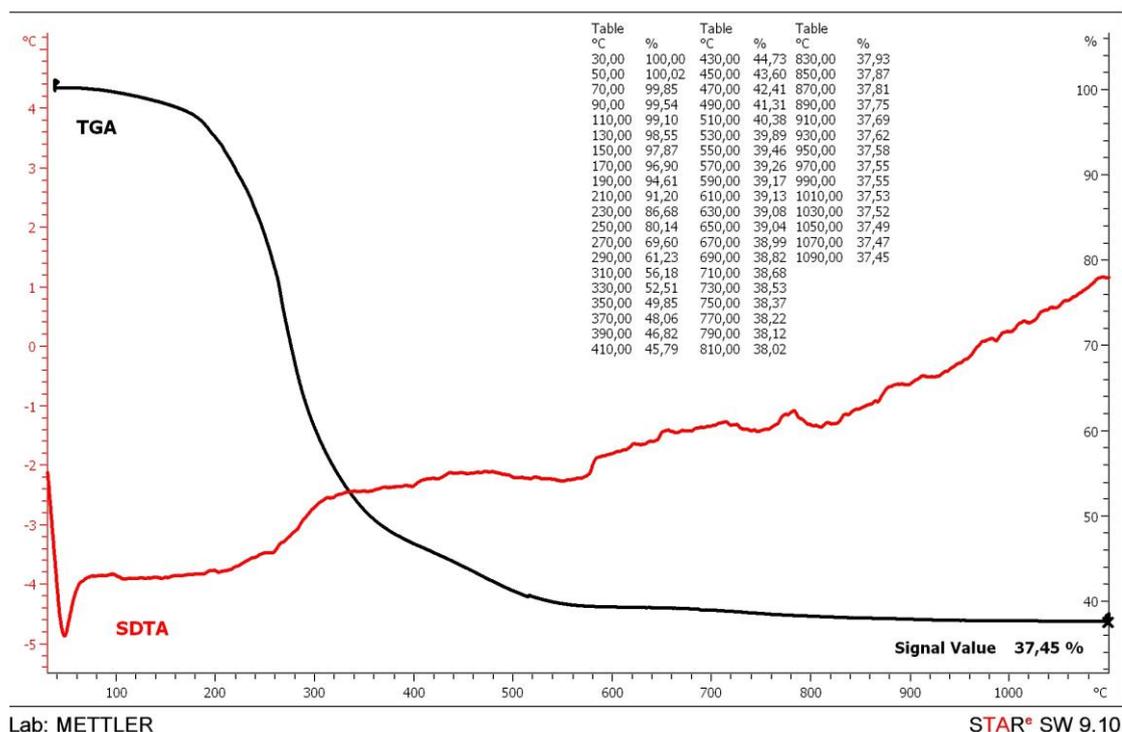


Рисунок 33 – Типичный ТГА МАС (табл.14, МАС-10)

Образцы керамики, полученной после пиролиза МАС при 1500 °С изучали с помощью ИК спектроскопии (рис.34). Полосы поглощения наблюдаются в области 1200 - 400 см⁻¹. Область поглощения 1200 – 1090 см⁻¹ отвечает сигналам Si-O-Si тетраэдра (Si-O₄); 800 – 600 см⁻¹ для октаэдрического (Al-O₆), а 600 – 400 см⁻¹ для (Mg-O).

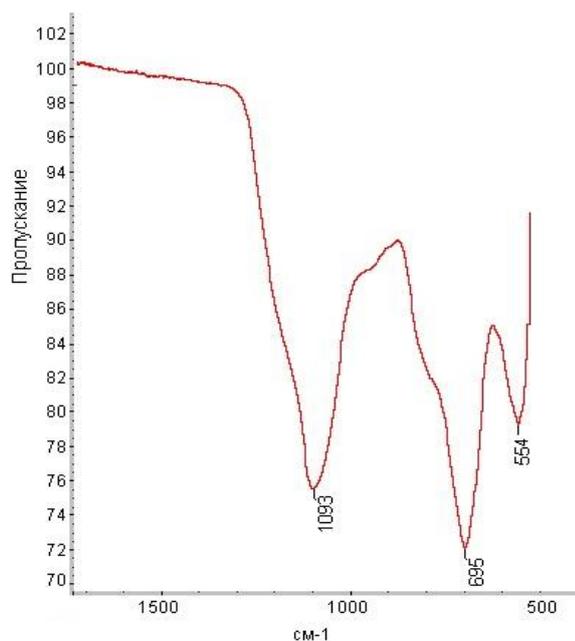


Рисунок 34 – ИК керамического порошка, полученного после пиролиза МАС при 1500 °С

Исследование РФА керамических порошков, полученных в результате пиролиза на воздухе олигомеров с мольным отношением Al/Mg ~ 1,5-2 и Al/Si ~ 0,8-1,0 при 1300 °С образуется фаза кордиерита, а с Al/Mg ~ 2,5-3 и Al/Si ~ 4-6 – сапфирина, однако при повышении температуры до 1450-1610 °С происходит термодеструкция с образованием муллита и алюмомагниевого шпинели в качестве основной фазы. Температуры термообработки, результаты РФА образцов керамики с заданным отношением Al/Mg ~ 1,5-2 и Al/Si ~ 0,8-1,0 представлены в таблице 16, дифрактограммы в приложении Б (рис.1-4), а для Al/Mg ~ 2,5-3 и Al/Si ~ 4-6 в таблице 17, дифрактограммы в приложении Б (рис.5-8).

Таблица 16 – Результаты РФА образцов керамики на основе МАС с мольным соотношением Al/Mg ~ 1,5-2 и Al/Si ~ 0,8-1,0

Температура пиролиза, °С	Кристаллическая фаза	Фазовый состав, мас.%	PDF-карта
1300	$Mg_2Si_5Al_4O_{18}$	100	85-1722
1450	$Mg_2Si_5Al_4O_{18}$	100	89-1487
1500	$Al_{2,33}Si_7O_{4,85}$	25	74-2419
	аморфная	75	
1610	$Al_{4,95}Si_{1,05}O_{9,52}$	основная	79-1450

Таблица 17 – Результаты РФА образцов керамики на основе МАС с мольным соотношением Al/Mg ~ 2,5-3 и Al/Si ~ 4-6

Температура пиролиза, °С	Кристаллическая фаза	Фазовый состав, мас.%	PDF-карта
1300	$Mg_{3,5}Si_{1,5}Al_9O_{20}$	основная	71-3198
1450	$Mg_{3,78}Si_{1,91}Al_{8,31}O_{20}$	48	76-0536
	$MgAl_2O_4$	28	84-0377
	$Mg_2Si_5Al_4O_{18}$	24	76-1794
1500	$MgAl_2O_4$	93	75-1795
	$Al_2Si_6O_{13}$	7	15-0776
1610	$MgAl_2O_4$	97	73-1959
	SiO_2	3	83-2465

Исследование РФА керамических порошков, полученных в результате пиролиза образцов 1-3 табл. 14 в атмосфере воздуха при 1300 °С показало, что образуется 58,71 мас.% сапфирина $Al_9Mg_{3,5}O_{20}Si_{1,5}$ (COD – 9000182) и 41,29 мас.% кордиерита $Al_4Mg_2O_{18}Si_5$ (COD – 9006271) с размером

кристаллитов порядка 22-25 нм (рис. 35). Параметры кристаллических решеток обнаруженных фаз представлены в таблице 18.

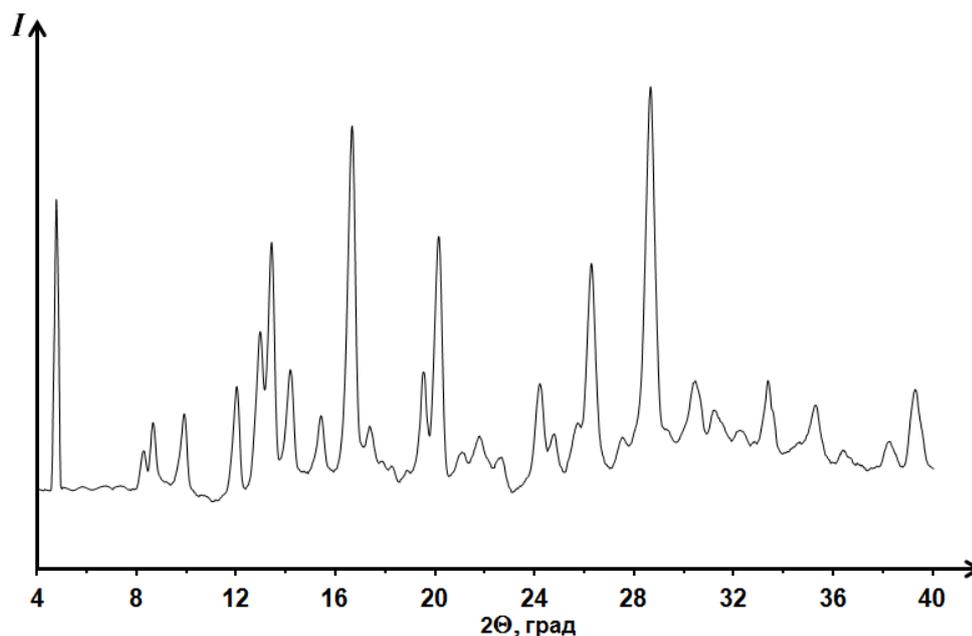
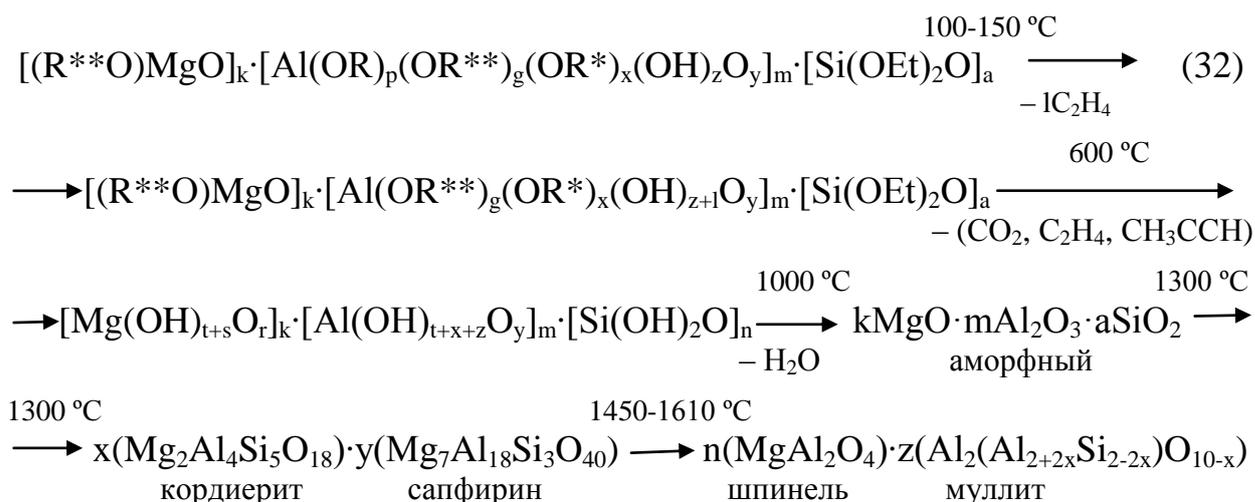


Рисунок 35 – Дифрактограмма керамического образца (табл.14, № 2)

Таблица 18 – Параметры кристаллической решетки

Фаза	COD	sg	a, Å	b, Å	c, Å	α°	β°	γ°	d, нм
$\text{Al}_9\text{Mg}_{3,5}\text{O}_{20}\text{Si}_{1,5}$	9000182	P1 21/a 1	11,266	14,401	9,929	90	125,5	90	22±6
$\text{Al}_4\text{Mg}_2\text{O}_{18}\text{Si}_5$	9005801	P 6/m c c	9,7815	9,7815	9,3537	90	90	120	25±4

Исходя из результатов РФА, общую схему термохимической трансформации можно представить следующим образом:



где $k = 1,3-2,7$, $m = 4-5$, $a = 0,7-12$;

$k/m + t + e + x + 2b + f = 3$; $k/m + a/m + p + g + x + 2y + z = 3$;

$\text{R} - \text{C}_2\text{H}_5$, $s - \text{C}_4\text{H}_9$; $\text{R}^* - \text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHC}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$; $\text{R}^{**} - \text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHC}(\text{O})\text{CH}_3$.

Необходимо отметить, что переход «органика – неорганика» представлен по аналогии с термотрансформацией органоиттриоксан-алюмоксансилоксанов [25, 274], которые имеют те же органические лиганды. Термотрансформация органоиттриоксаналюмоксансилоксанов была детально изучена методом ДСК ($T=20-1500\text{ }^{\circ}\text{C}$, в атмосфере воздуха) и синхронным термическим анализом с капиллярным квадрупольным масс-спектрометром [273].

Результаты СЭМ (рис. 36 и 37) показали, что пиролиз МАС при $T > 1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ приводит к образованию высокочистой микрокристаллической многокомпонентной керамики на основе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-SiO}_2$ (кордиерит и сапфирин) с равномерным распределением элементов (рис. 38).

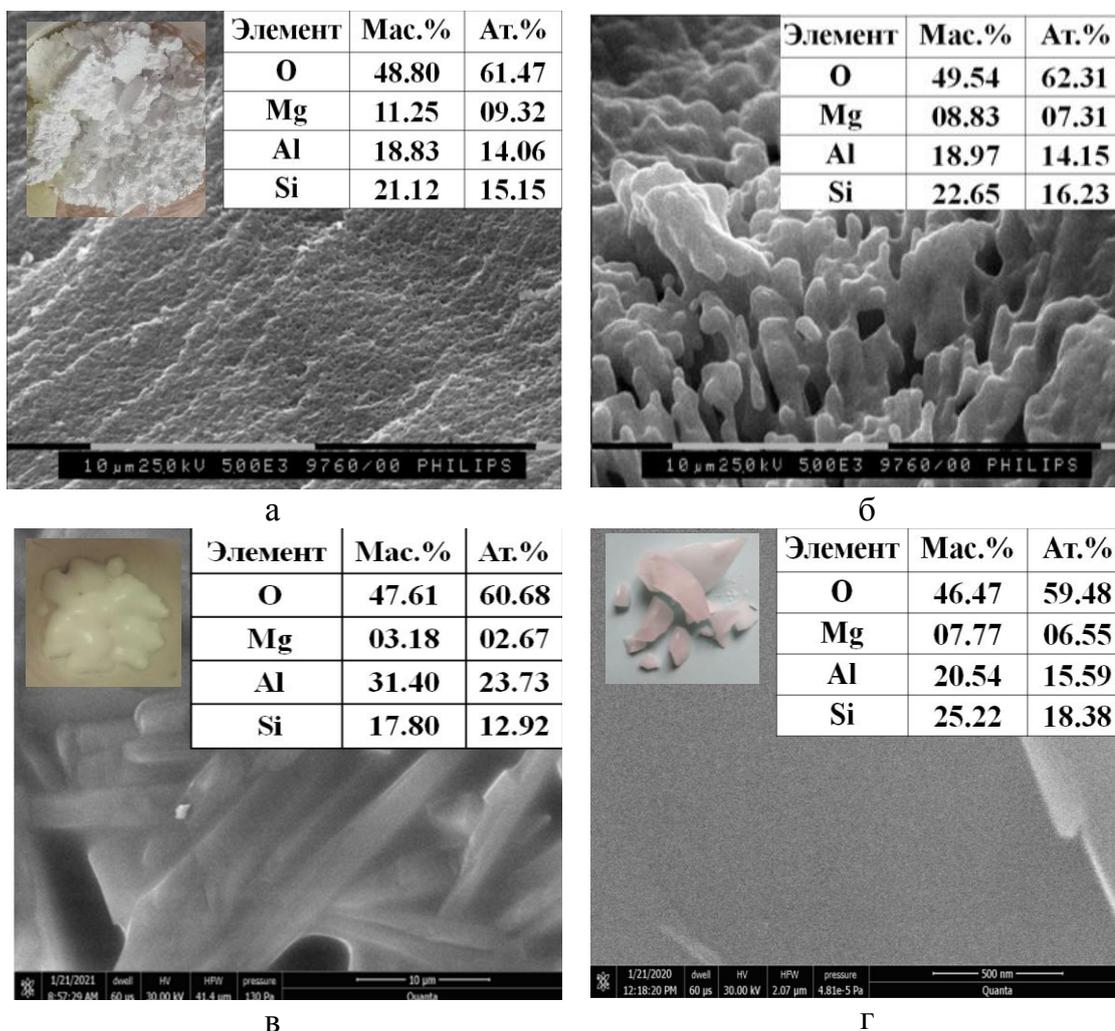


Рисунок 36 – СЭМ-изображение, элементный микроанализ керамического порошка, полученного после пиролиза МАС-7 при:
а – $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$; б – $1450\text{ }^{\circ}\text{C}$; в – $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$; г – $1610\text{ }^{\circ}\text{C}$

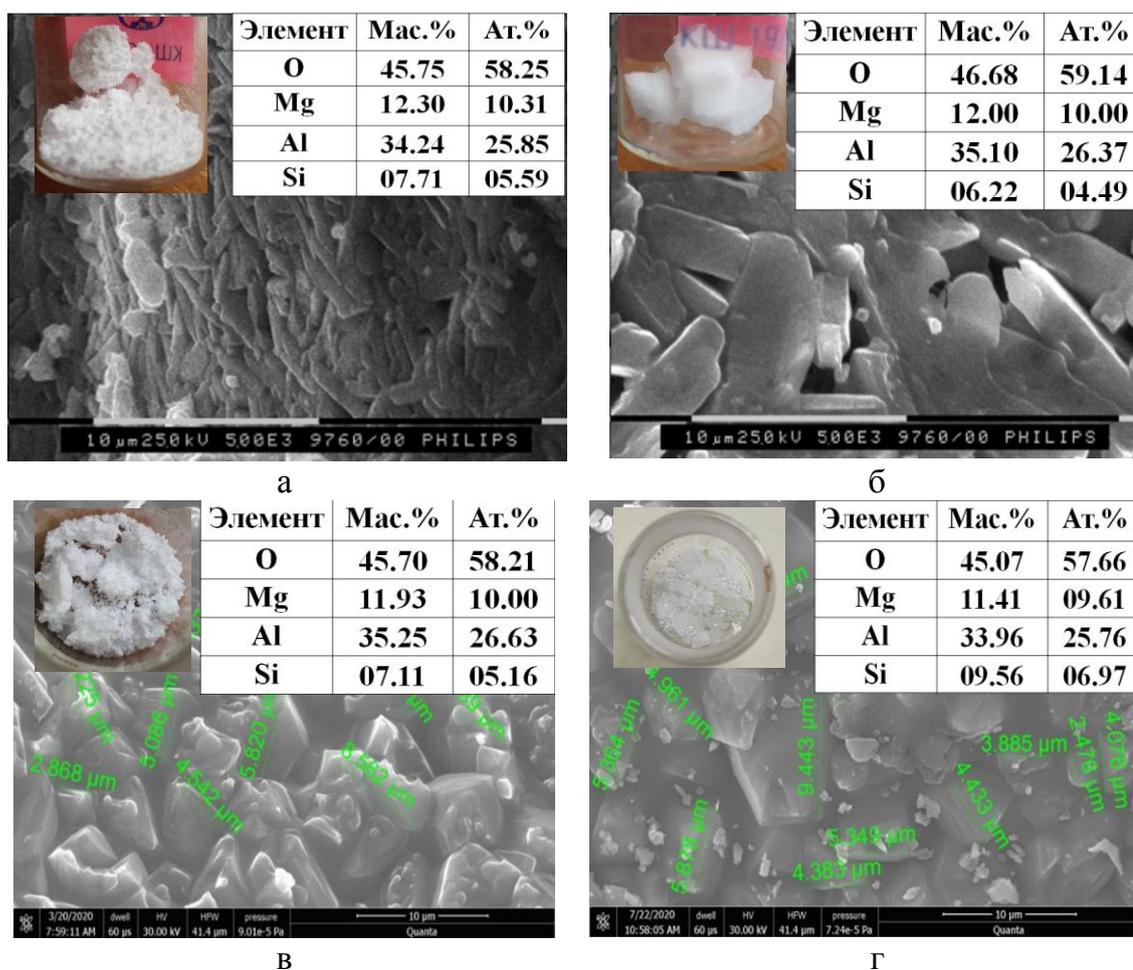


Рисунок 37 – СЭМ-изображение, элементный микроанализ керамического порошка, полученного после пиролиза МАС-14 при:
 а – 1300 °С; б – 1450 °С; в – 1500 °С; г – 1610 °С

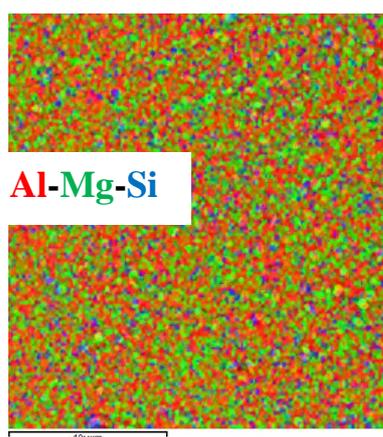


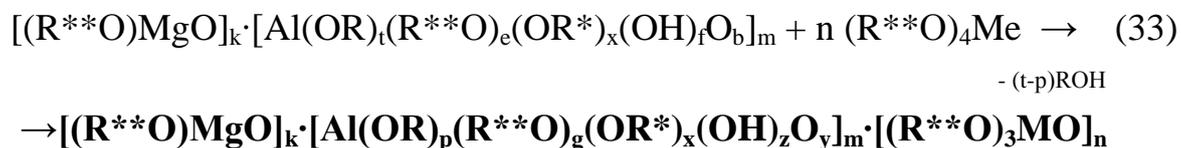
Рисунок 38 – Картирование с наложением элементов на одной карте образца керамического порошка МАС, пиролизованного при 1300 °С

Следовательно, такие олигомеры являются предкерамическими предшественниками и могут быть использованы для создания ККМ нового поколения кордиеритового и/или сапфиринового составов [275].

3.2 Органомагнийоксаналюмоксаны, модифицированные тугоплавкими металлами: свойства и термотрансформация

3.2.1 ОрганоZr(Hf)оксанмагнийоксаналюмоксаны: свойства и термотрансформация

Соконденсацией оргономагнийоксаналюмоксанов (ОМА) с ацетилацетонатом металла (цирконий; гафний), задавая определенное мольное соотношение компонентов, получали ОМА, модифицированные тугоплавким металлом Zr(Hf)-ОМА. Общая схема получения представлена ниже (33):



где $k = 1,7-2,9$; $m = 4-5$; $n = 0,01-0,25$; $M = Zr, Hf$

$k/m + t + e + x + 2b + f = 3$; $k/m + n/m + p + g + x + 2y + z = 3$;

$R - C_2H_5, s-C_4H_9$; $R^* - C(CH_3)=CHC(O)OC_2H_5$; $R^{**} - C(CH_3)=CHC(O)CH_3$.

Вероятно, что реакция ОМА с ацетилацетонатами циркония и гафния идет по гидроксильным группам с образованием связей Zr–O–Al (Hf–O–Al), при этом выделяется ацетилацетон, который, обладая кислотными свойствами при нагревании реакционной массы реагирует с алкокси группами ОМА с образованием спирта (смеси спиртов) [28,29].

Исследование ГЖХ (табл.19) отгонов, полученных в результате синтезов, показало образование только смеси спиртов.

Таблица 19 – ГЖХ отгона (табл. 12, Hf-ОМА-2)

Компонент	Время, мин	Площадь	Высота	Концентрация, %
ацетон	0.924	182.679	31.096	0.172
метанол	1.174	115.517	23.458	0.109
этанол	1.402	39170.301	5314.144	36.854
втор-Бутанол	2.149	66817.193	6550.620	62.866

Спектры ЯМР растворов в дейтерохлороформе ОМА, модифицированных цирконием и гафнием схожи в виду одинаковой природы органического обрамления. Интерпретация спектров следующая:

^1H – метильные протоны алкокси- групп 0.9-1.5 м.д., метильные протоны ацетокси- групп 1,7-2,3 м.д., метиленовые протоны алкокси- групп 3,4-4,3 м.д., метиновые протоны ($\text{CH}=\text{}$) групп 4,9-5,5 м.д. (прил. А, рис. 8).

^{13}C – метильные углероды алкокси- групп 13-21 м.д., метильные углероды ацетокси- групп 25-30 м.д., метиленовые углероды алкокси- групп 55-61 м.д., метиновые углероды ($\text{CH}=\text{}$) этилацетоацетатных (80-88) м.д. и ацетилацетонатных групп (99-103) м.д., карбоксильные углероды 172-175 м.д. и карбонильные углероды 183-193 м.д. (прил. А, рис. 9).

^{27}Al концентрированных растворов: 60.0-80.0 м.д. (4-координационный), 30.0-50.0 (5-координационный), 1.8-20.0 м.д. (6-координационный) (прил. А, рис. 10а); разбавленных растворов: 20.0-100.0 м.д. (4-координационный) и 0.0-10.0 м.д. (6-координационный) (прил. А, рис. 10б). Возрастание интенсивности химического сдвига в области 4-координационного алюминия в разбавленном растворе, вероятно, связано с разрывом координационных связей между атомом алюминия и карбонильными группами.

Полосы поглощения в ИК-спектрах (рис.39) имеют схожую интерпретацию с исходными ОМА, $\text{Zr}(\text{acac})_4$ и $\text{Hf}(\text{acac})_4$ [276]. Следует предположить, что ряд полос поглощения в области $400\text{-}600\text{ см}^{-1}$ относится к колебаниям связей (M-O), (Mg-O), (Al-O), (возможно M-O-Al или Mg-O-Al).

Согласно результатам СЭМ, образцы имеют поверхность аморфного вещества без характерных структурных элементов, которые указывали бы на упорядоченность на надмолекулярном уровне (рис. 40 а,б). Картирование по элементному составу с наложением элементов на одной карте показало равномерное распределение элементов с близким по химическому составу к заданному соотношению.

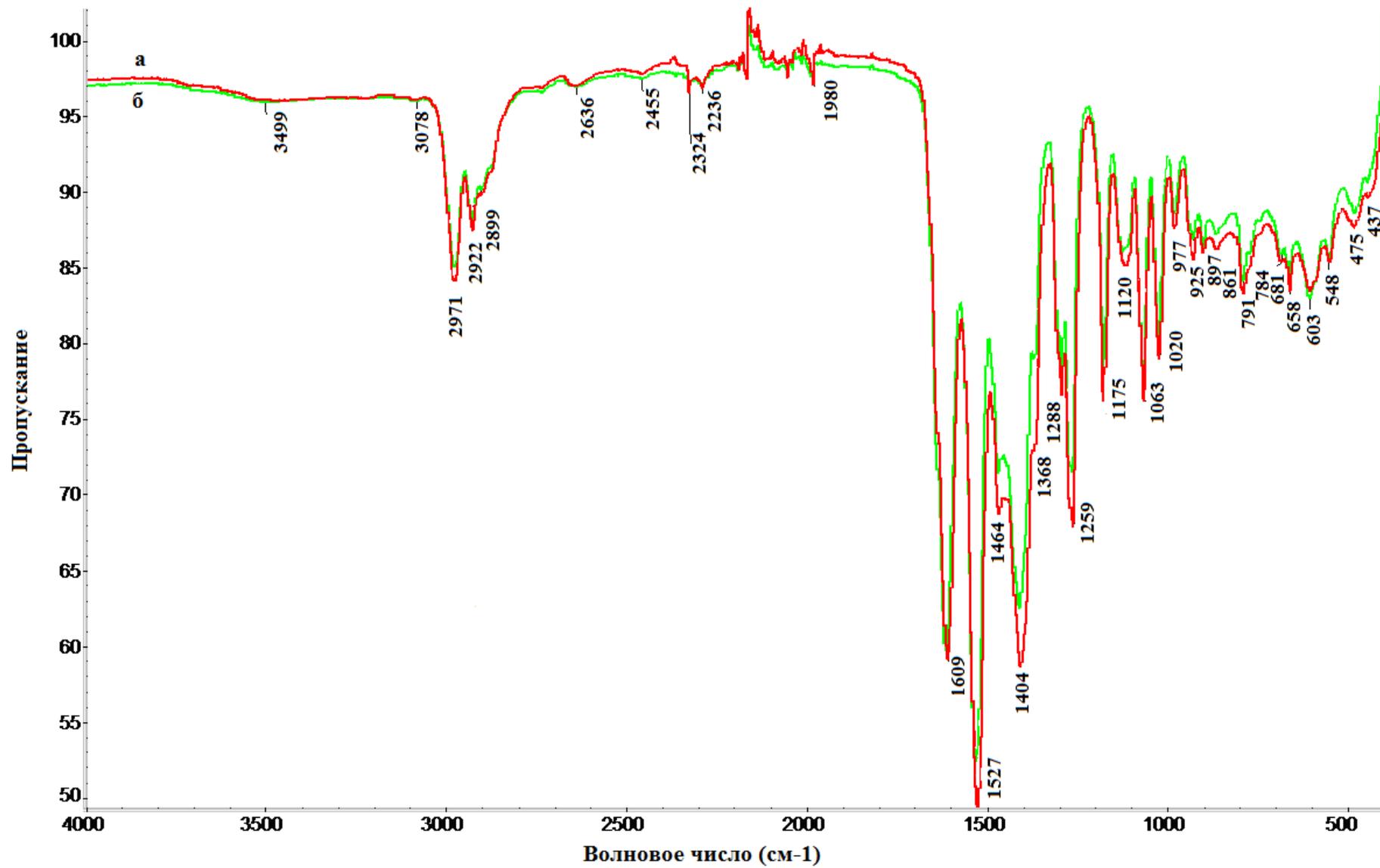


Рисунок 39 – ИК-спектры: а – Zr-ОМА, б – Hf-ОМА

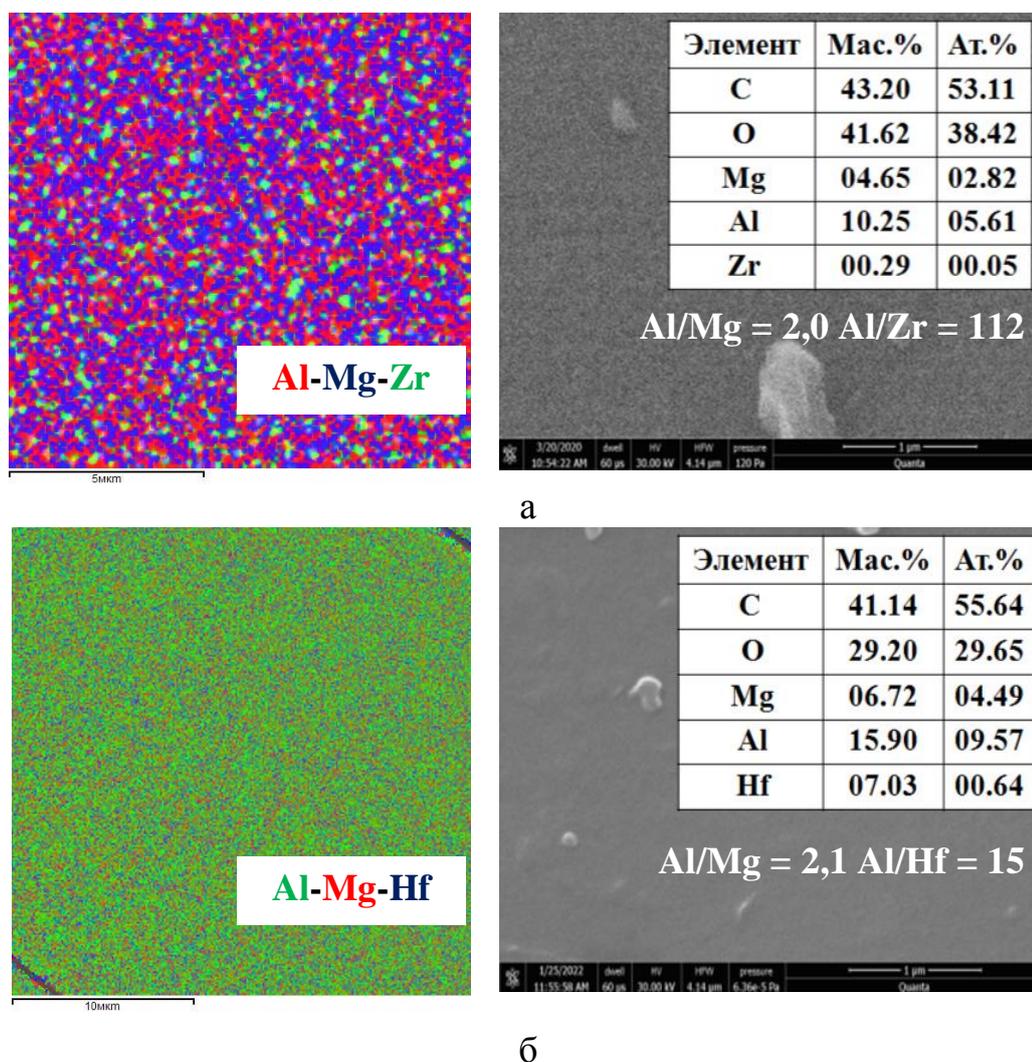


Рисунок 40 – СЭМ-изображение, результаты рентгеновского элементного микроанализа и картирование по элементному составу с наложением элементов: а – Zr-OMA-1, б – Hf-OMA-6

В таблице 20 представлены результаты элементного анализа и керамический остаток Zr(Hf)-OMA, которые также указывают на сходимость с теоретически заданными значениями.

Поскольку такие соединения рентгеноаморфны, то невозможно установить их реальную молекулярную структуру, однако наличие приведенных структурных единиц в общей формуле (33) подтверждается данными ФХИ. Zr(Hf)-OMA являются олигомерами и состоят из алюмоксановых и элементоксаноалюмоксановых фрагментов разной M_n , для которых, опираясь на результаты ФХИ, были рассчитаны эмпирические формулы и предложено вероятное строение табл.21 [277].

Таблица 20 – Элементный анализ и керамический остаток Zr(Hf)-ОМА (теория, по ТГА, экспериментально после пиролиза олигомера при 1500 °С в атмосфере воздуха)

№ синтеза	Соотношение задано; моль/моль		Элементный состав, мас.%						Соотношение по анализу; моль/моль		К.О. (теор.) мас.%	К.О. (ТГА 1100 °С) мас.%	К.О. (1500 °С) мас.%
	Al/Mg	Al/M	С	Н	Mg	Al	M*	ОН	Al/Mg	Al/M			
1	2,00	150,0	43,10	6,03	6,18	12,04	0,29	4,20	1,73	139,93	28,70	29,95	29,66
2	2,00	80,0	47,00	7,00	4,25	10,13	0,38	0,90	2,12	88,91	29,28	28,15	26,02
3	2,00	50,0	45,90	6,70	4,82	10,71	0,86	2,80	1,98	41,97	28,27	33,50	26,75
1	2,00	300,0	43,30	5,60	4,85	10,88	0,27	3,85	2,00	266,47	28,95	28,60	28,84
2	2,00	80,0	42,90	6,40	4,09	11,00	1,07	1,08	2,39	67,96	28,86	30,85	26,32
3	2,00	50,0	38,50	5,50	5,61	12,54	1,59	3,10	1,99	52,24	34,91	34,26	27,11
4	2,00	40,0	43,32	5,70	4,98	11,30	1,99	3,20	2,02	37,54	31,99	31,26	28,02
5	2,00	30,0	43,10	6,60	3,24	7,89	2,02	2,50	2,16	25,82	26,69	26,02	26,12
6	2,00	20,0	41,50	6,50	4,86	11,17	3,45	3,10	2,04	21,40	33,27	33,21	30,52

M = Zr, Hf

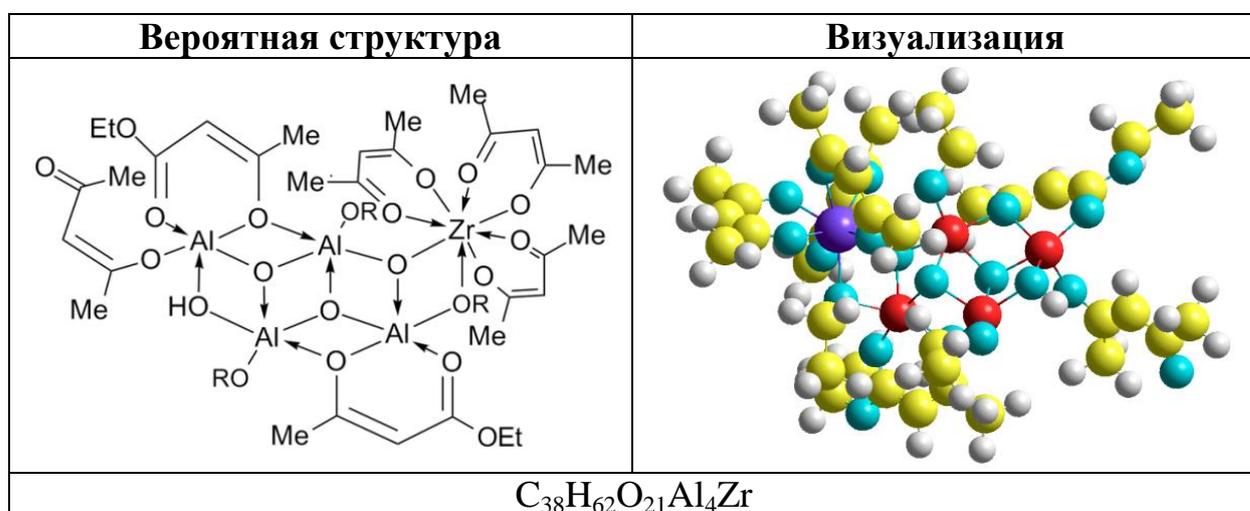
Таблица 21 – Вычисленные данные химического состава вероятных олигомерных фрагментов Zr(Hf)-ОМА [277].

№	Содержание, мас. %	Химический состав, мас. %						С, мас. % (ТГА)
		С	Н	Al	Mg	M*	ОН	Al ₂ O ₃ + MgO+ +M _x O _y
1	Zr-ОМА-1	43,10	6,03	12,04	6,18	0,29	4,20	29,95
%	Вычисленные эмпирические формулы							
4	C ₂₀ H ₄₀ O ₁₄ Al ₄	39,22	6,54	17,65	-	-	5,56	33,34
93	C ₃₂ H ₄₈ O ₂₀ Al ₄ Mg ₂	42,29	5,29	11,89	5,29	-	3,74	31,28
3	C ₃₆ H ₅₇ O ₂₂ Al ₅ Zr	40,49	5,34	12,65	-	8,53	1,59	35,41
100	Ср. знач. Al/Mg=2,18; Al/Zr=156,46	42,20	5,36	12,07	4,92	0,26	3,75	31,35
2	Zr-ОМА-2	47,00	7,00	10,13	4,25	0,38	0,90	26,02
%	Вычисленные эмпирические формулы							
4	C ₂₀ H ₄₀ O ₁₄ Al ₄	39,22	6,54	17,65	-	-	5,56	33,34
91	C ₃₆ H ₅₆ O ₂₀ Al ₄ Mg ₂	44,81	5,81	11,20	4,98	-	0	29,46
5	C ₃₈ H ₆₂ O ₂₁ Al ₄ Zr	43,30	5,89	10,26	-	8,64	1,59	35,41
100	Ср. знач. Al/Mg=2,24; Al/Zr=89,43	44,51	5,84	11,41	4,53	0,43	0,30	29,68
3	Hf-ОМА-2	42,90	6,40	12,40	3,78	1,07	1,08	33,21
%	Вычисленные эмпирические формулы							
18	C ₂₂ H ₄₅ O ₁₆ Al ₅	38,71	6,3	19,79	-	-	0	37,38
75	C ₃₆ H ₅₆ O ₂₀ Al ₄ Mg ₂	44,81	5,81	11,2	4,98	-	0	29,46
7	C ₃₆ H ₅₇ O ₂₂ Al ₅ Hf	37,4	4,94	11,69	-	15,5	1,47	40,32
100	Ср. знач. Al/Mg=2,06; Al/Hf=127,43	43,29	5,88	12,40	3,74	1,09	1,10	30,92
4	Hf-ОМА-1	43,30	5,60	10,88	4,85	0,27	3,85	28,60
%	Вычисленные эмпирические формулы							
9	C ₂₀ H ₄₀ O ₁₄ Al ₄	39,22	6,54	17,65	-	-	5,56	33,34
45	C ₃₂ H ₄₈ O ₂₀ Al ₄ Mg ₂	42,29	5,29	11,89	5,29	-	3,74	31,28
44	C ₃₆ H ₅₆ O ₂₀ Al ₄ Mg ₂	44,81	5,81	11,20	4,98	-	0	29,46
2	C ₃₈ H ₆₂ O ₂₁ Al ₄ Hf	39,96	5,43	9,47	-	15,7	1,49	36,70
100	Ср. знач. Al/Mg=2,23; Al/Hf=253,99	43,07	5,58	11,91	4,74	0,31	2,31	30,77

* M – Zr, Hf

Представлены вероятные молекулярные структуры основных олигомерных фрагментов и их визуализация: алкокси(гидрокси)-(этилацетоацетат)алюмоксанов [30], органомагнийоксаноалюмоксанов (табл.6) и металлсодержащих алюмоксановых фрагментов (табл.22). Поскольку гафний, также как и цирконий является элементом IV группы побочной подгруппы Периодической системы, логично предположить, что их структура может быть аналогична.

Таблица 22 – Вероятная молекулярная структура Zr-ОМА и визуализация [278]



Обозначения атомов: Al - красный, O - голубой, C - желтый, H – серый, Zr – фиолетовый

На кривых ТГА (рис.41) показано, что олигомеры стабильны при нагревании до температуры ~ 200 °С. Затем происходит потеря органической составляющей до 500 °С. После чего керамический остаток практически не изменяется. Керамический выход составляет ~ 30 мас. %, что соответствует теоретическим значениям (табл. 20).

Результаты РФА керамических порошков, полученных пиролизом Zr(Hf)-ОМА при различных температурах на воздухе показали, что до 500 °С процесс протекает аналогично термотрансформации МАС; до 900 °С структура остается аморфной, а при 1100 °С начинается процесс кристаллизации.

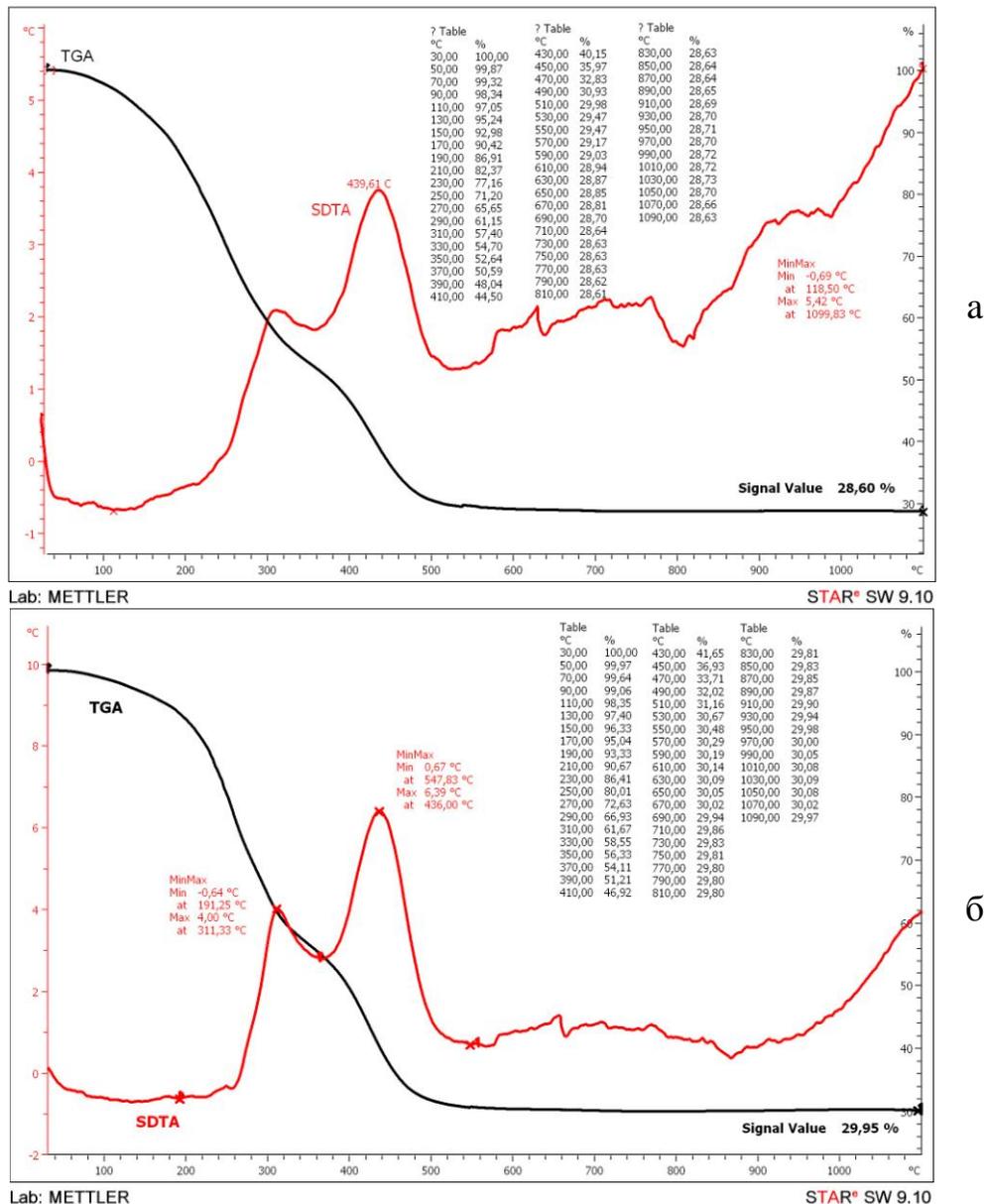
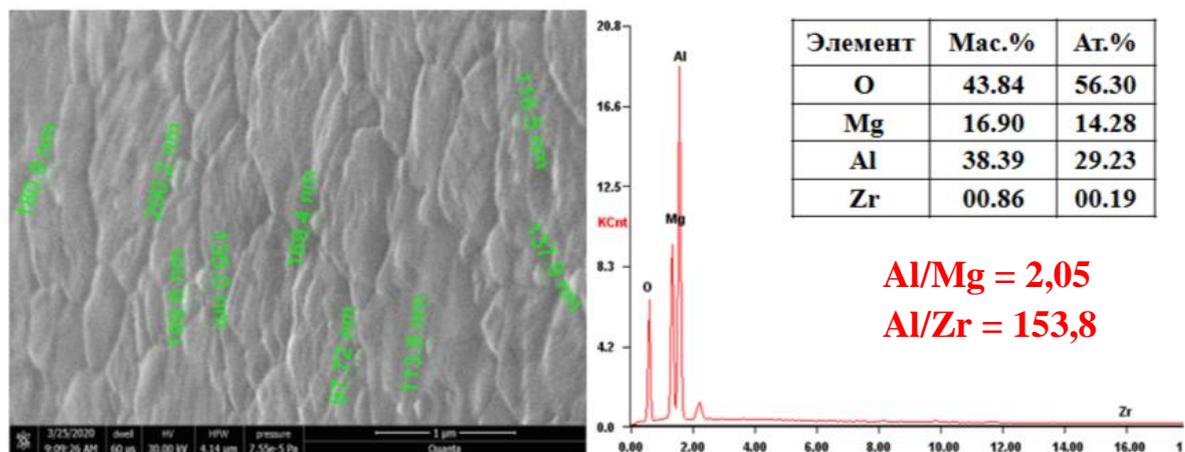


Рисунок 41 – Типичный ТГА: а – Zr-OMA-1, б – Hf-OMA-1

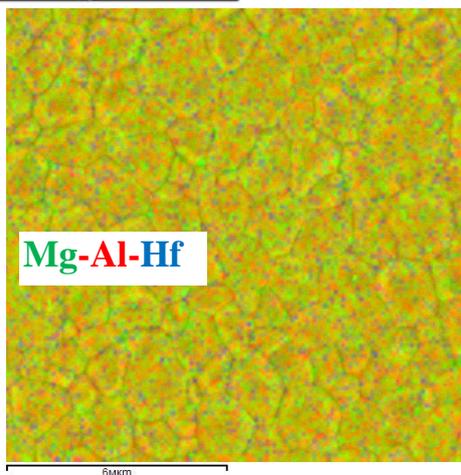
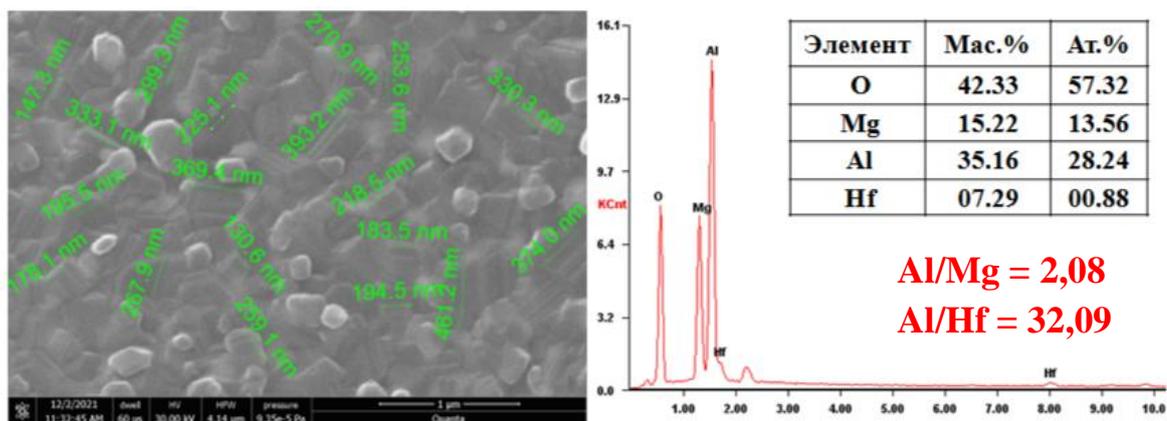
Определено, что термообработка Zr-OMA-3 при 1500 °C приводит к образованию 97 мас.% алюмомагниево-шпинели (COD-1010124), с гранцентрированной кубической решеткой: $sg=Fd-3m/2$; $a=8,085 \text{ \AA}$ и 3 мас.% ZrO_2 (COD 1521753) с гранцентрированной кубической решеткой: $sg=Fm-3m/2$; $a = 5,127 \text{ \AA}$, где $Al/Mg \sim 2$; $Al/Zr \sim 40$ (прил.Б, рис. 9). Термообработка Hf-OMA-3 при 1500 °C приводит к образованию 93 мас.% алюмомагниево-шпинели (PDF 86-2258), с гранцентрированной кубической решеткой и 7 мас.% HfO_2 (PDF 74-1506), где $Al/Mg \sim 2$; $Al/Hf \sim 56$ (прил.Б, рис. 10).

Полученные результаты хорошо согласовываются с заданными отношениями, представленными в таблице 20.

После термической деструкции м-ОМА, вместе с удалением органических фрагментов, происходит разбиение его объема на отдельные структурные микроэлементы, что связано с процессом кристаллизации конечного неорганического продукта. Получаемая керамика (рис. 42 а,б) состоит из наноразмерных кристаллитов.



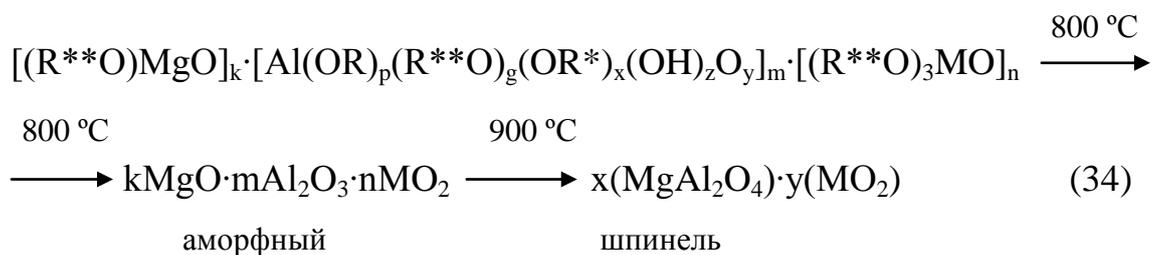
а



б

Рисунок 42 – СЭМ-изображение, элементный микроанализ и картирование с наложением элементов на одной карте образцов керамического порошка, полученных при 1500 °С: а – Zr-ОМА-1-1500; б – Hf-ОМА-1-1500

Общую схему термохимической трансформации Zr(Hf)-ОМА можно представить следующим образом [284]:



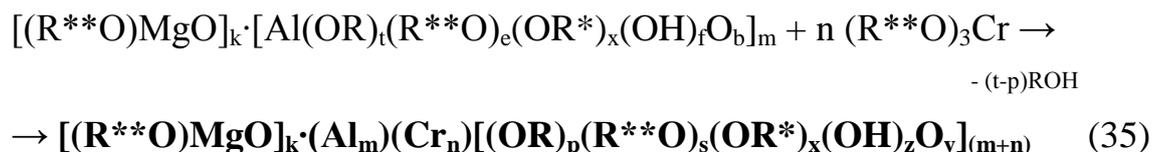
где Me – Zr, Hf;

R – C₂H₅; s-C₄H₉; R* – C(CH₃)=CHC(O)OC₂H₅; R** – C(CH₃)=CHC(O)CH₃

Таким образом, термообработка органомагнийоксаналюмоксанов, модифицированных цирконием и гафнием, при 900 °С приводит к образованию наноразмерной алюмомагниево-шпинели, модифицированной оксидом тугоплавкого металла.

3.2.2 Органохромоксанмагнийоксаналюмоксаны: свойства и термотрансформация

Соконденсацией оргономагнийоксаналюмоксанов (ОМА) с ацетилацетонатом хрома, задавая определенное мольное соотношение компонентов, получали оргонохромоксанмагнийоксаналюмоксаны (Cr-ОМА) (35).



где $k = 1,7-2,9$, $m = 4-5$, $a = 0,01-3,60$;

$k/m + t + e + x + 2b + f = 3$; $k/(m+n) + p + s + x + 2y + z = 3$;

$R - C_2H_5$, $s-C_4H_9$; $R^* - C(CH_3)=CHC(O)OC_2H_5$; $R^{**} - C(CH_3)=CHC(O)CH_3$

Как и в случае с Zr(Hf)-ОМА предполагается, что реакция ОМА [28,29] с ацетилацетонатом хрома идет по аналогичному механизму с образованием связей Cr–O–Al, поскольку исследование ГЖХ отгонов, полученных после синтезов, показало образование только спиртов (этилового и/или втор-бутилового) (табл.23).

Таблица 23 – ГЖХ отгона Cr-ОМА (табл. 12, Cr-ОМА-4)

Компонент	Время, мин	Площадь	Высота	Концентрация, %
ацетон	0.930	206.576	35.900	0.308
метанол	1.188	138.986	26.950	0.207
этанол	1.409	25234.130	3496.113	37.574
трет-Бутанол	1.812	14.299	3.722	0.021
втор-Бутанол	2.126	41556.484	45232.066	61.878
н-Бутанол	3.329	8.203	0.843	0.012

Кроме того, наличие приведенных структурных единиц в общей формуле подтверждается данными ИК, ЯМР 1H , ^{13}C , ^{27}Al , СЭМ, ТГА и элементного анализа (табл. 24).

Таблица 24 – Элементный анализ и керамический остаток Cr-ОМА (теория, по ТГА, экспериментально после пиролиза олигомера при 1500 °С в атмосфере воздуха)

№ синтеза	Соотношение задано; моль/моль		Элементный состав, мас.%						Соотношение по анализу; моль/моль		К.О. (теор.) мас.%	К.О. (ТГА 1100 °С) мас.%	К.О. (1500 °С) мас.%
	Al/Mg	Al/Cr	С	Н	Mg	Al	Cr	ОН	Al/Mg	Al/Cr			
1	2,00	150,0	40,80	7,00	7,19	17,42	0,26	3,10	2,15	129,04	27,24	28,47	26,88
2	2,00	150,0	36,70	5,70	6,18	13,83	0,21	1,40	1,99	126,84	27,64	25,61	24,43
3	2,00	100,0	40,50	6,90	5,95	11,68	0,22	3,23	1,74	101,65	28,25	23,70	27,97
4	2,00	100,0	40,20	7,00	5,70	11,49	0,29	1,80	1,79	76,28	26,18	24,26	26,40
5	2,00	100,0	39,70	7,10	6,36	13,95	0,27	3,10	1,95	99,51	27,92	28,82	29,85
6	2,00	50,0	42,63	7,20	6,43	13,36	0,52	3,05	1,85	49,48	30,66	31,43	29,04
7	1,74	1,40	49,50	6,30	3,75	7,47	8,97	3,20	1,77	1,60	33,47	17,52	19,27

Интерпретация спектров ЯМР растворов Cr-ОМА в дейтерохлороформе следующая:

^1H – метильные протоны алкокси- групп 1,0-1,4 м.д., метильные протоны ацетокси- групп 1,7-2,3 м.д., метиленовые протоны этокси- групп 3,4-4,3 м.д., метиновые протоны (CH=) групп 4,6-5,5 м.д. (прил. А, рис.11).

^{13}C – метильные углероды алкокси- групп 11-14 м.д., метильные углероды ацетокси- групп 24-30 м.д., метиленовые углероды алкокси- групп 49-61 м.д., метиновые углероды (CH=) этилацетоацетатных (82-85) м.д. и ацетилацетонатных групп (99-103) м.д., карбоксильные углероды 165-175 м.д. и карбонильные углероды 186-200 м.д. (прил. А, рис.12).

^{27}Al концентрированных растворов: 20.0-100.0 м.д. (4-координационный); 10.0-20.0 м.д. (6-координационный), разбавленных растворов: 30.0-90.0 м.д. (4-координационный) и 0.0-10.0 м.д. (6-координационный). Разбавленных растворов: 30.0-90.0 м.д. (4-координационный) и 0.0-10.0 м.д. (6-координационный). Возрастание интенсивности химического сдвига в области 4-координационного алюминия в разбавленном растворе, вероятно, связано с разрывом координационных связей между атомом алюминия и карбонильными группами (прил. А, рис.13а, б).

Полосы поглощения в ИК-спектрах (рис.43) имеют схожую интерпретацию с ОМА и $\text{Cr}(\text{acac})_3$ [279]. Следует предположить, что ряд полос поглощения в области $400\text{-}800\text{ см}^{-1}$ относится к колебаниям связей (M–O), (Mg–O), (Al–O), (возможно M–O–Al или Mg–O–Al). Наблюдаются полосы поглощения, которые, вероятно, связаны с наличием хрома, в области (см^{-1}): $465\ \delta(\text{O–Cr–O})$.

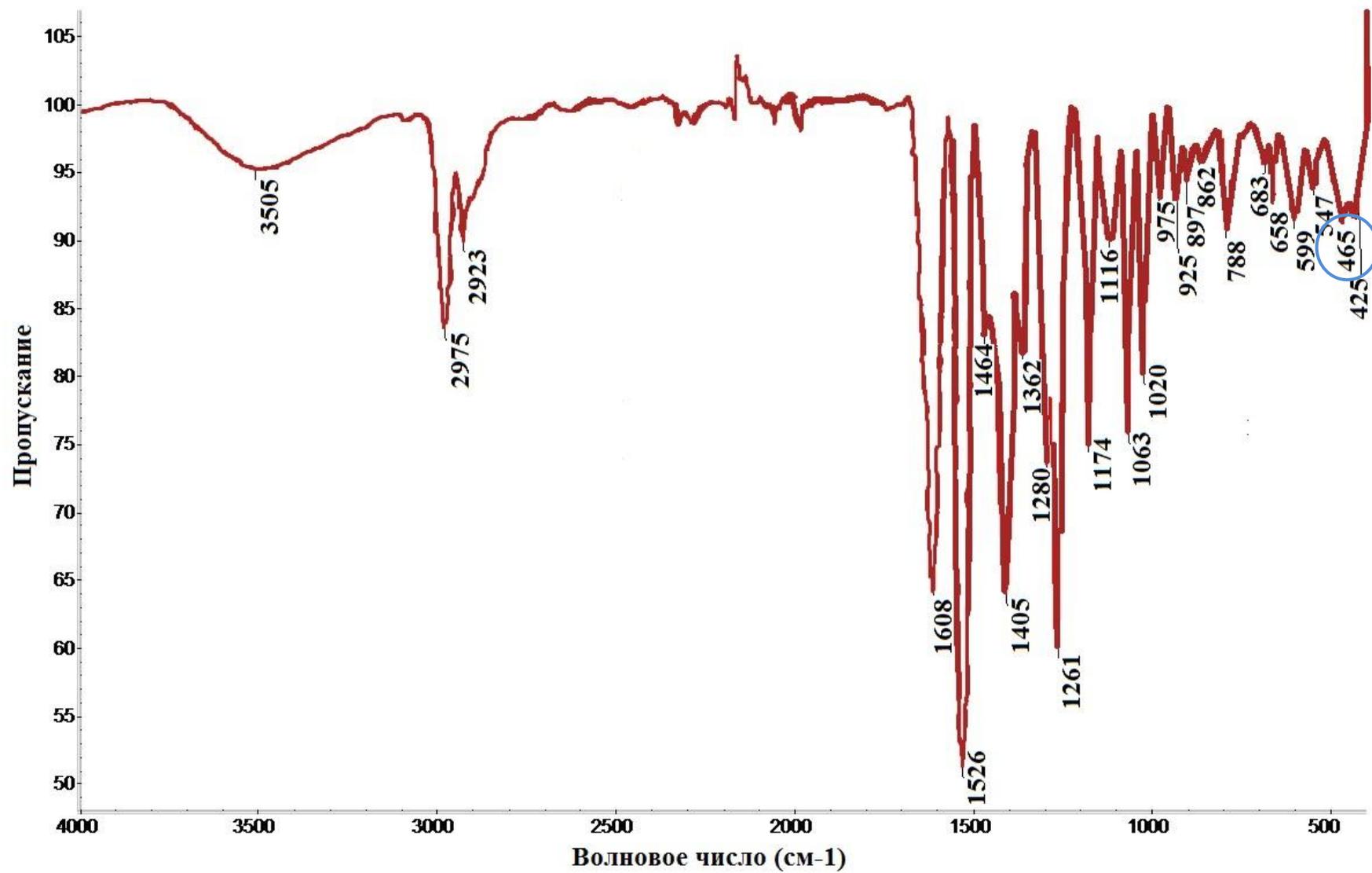


Рисунок 43 – Типичный ИК-спектр Cr-ОМА

Согласно СЭМ-изображениям, Cr-ОМА имеют поверхность аморфного вещества без характерных структурных элементов (рис. 44). Картирование по элементному составу с наложением элементов на одной карте показало равномерное распределение элементов с близким по химическому составу к заданному отношению.

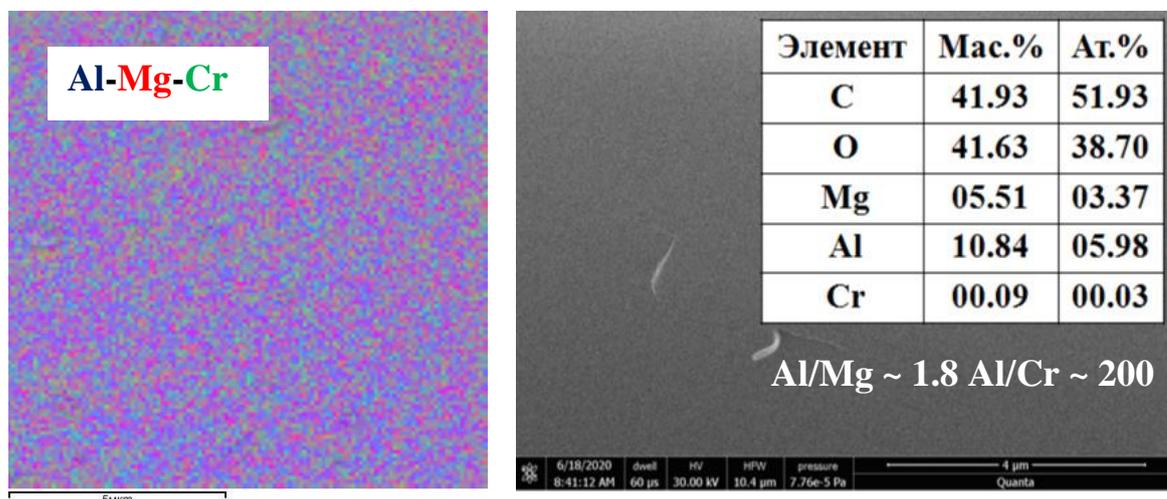


Рисунок 44 – СЭМ-изображение, результаты элементного анализа и картирование по элементному составу с наложением элементов (табл. 24, Cr-ОМА-1)

Известно, что хром может заменять алюминий в $(асас)_3Al$ с образованием $Al_{0.916}Cr_{0.084}(асас)_3$ [280]. Исходя из данного факта предположили, что хром частично замещает алюминий в молекулярной структуре ОМА, не нарушая их пространственную конфигурацию.

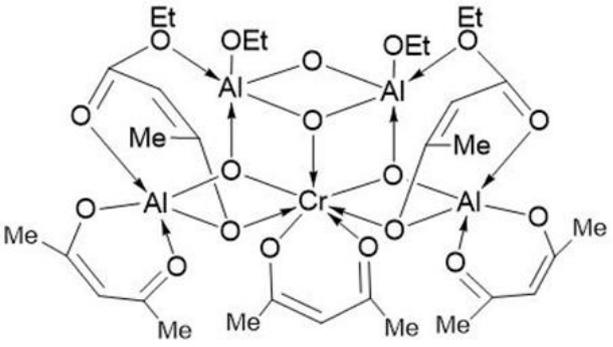
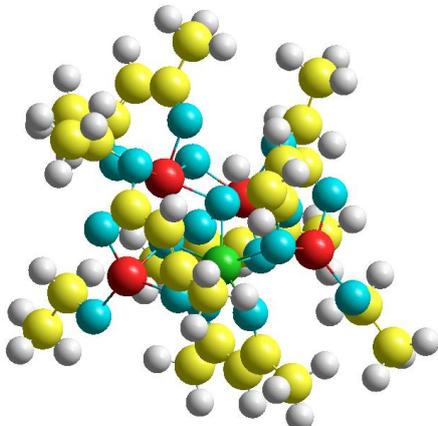
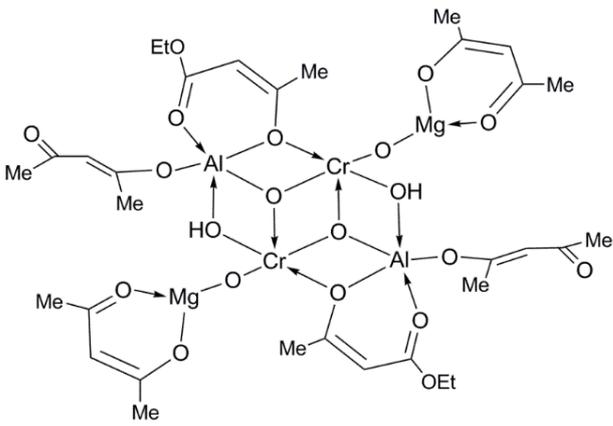
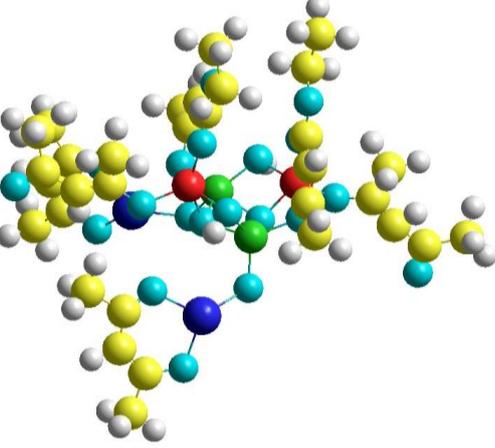
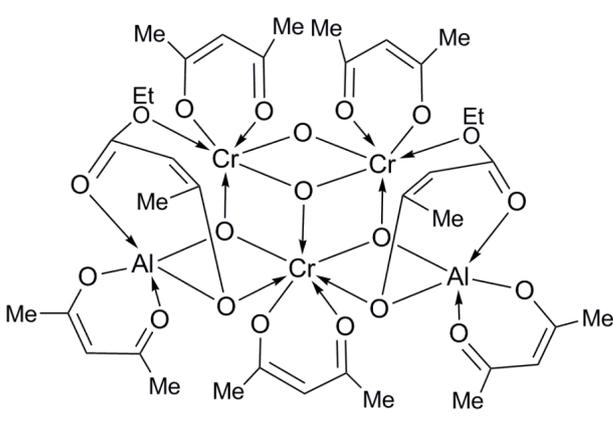
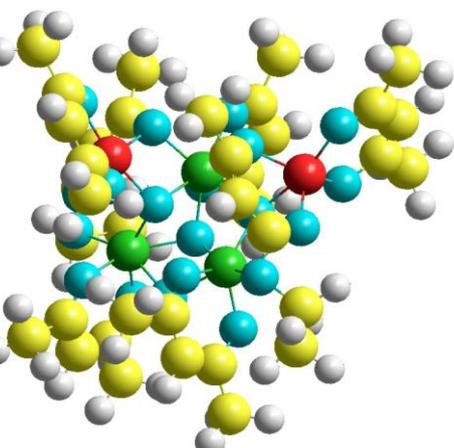
Опираясь на результаты приведенных выше физико-химических исследований и данных элементного анализа (табл.24) были рассчитаны эмпирические формулы (табл.25) и предложено вероятное строение Cr-ОМА (табл.26).

В РТУ МИРЭА методом молекулярной механики осуществлена визуализация вероятных молекулярных структур олигомерных фрагментов Cr-ОМА (табл. 26).

Таблица 25 – Вычисленные эмпирические формулы основных олигомерных фрагментов Cr-ОМА

№	Содержание, мас. %	Химический состав, мас. %						С, мас. % (ТГА)
		С	Н	Al	Mg	Cr	ОН	Al ₂ O ₃ + MgO+M _x O _y
1	Cr-ОМА-2	36,70	5,70	13,83	6,18	0,21	1,40	25,61
%	Вычисленные эмпирические формулы							
97	C ₃₂ H ₄₈ O ₂₀ Al ₄ Mg ₂	42,29	5,29	11,89	5,29	-	3,74	31,28
3	C ₃₁ H ₄₉ O ₁₈ Al ₄ Cr	42,81	5,64	12,43	-	5,98	-	40,96
100	Ср. знач. Al/Mg=2.06; Al/Cr=127.43	42,31	5,30	11,91	5,13	0,18	3,63	31,57
2	Cr-ОМА-6	42,63	7,20	13,36	6,43	0,52	3,05	31,43
%	Вычисленные эмпирические формулы							
94	C ₃₂ H ₄₈ O ₂₀ Al ₄ Mg ₂	42,29	5,29	11,89	5,29	-	3,74	31,28
2	C ₃₁ H ₄₉ O ₁₈ Al ₄ Cr	42,81	5,64	12,43	-	5,98	-	40,96
4	C ₃₂ H ₄₈ O ₂₀ Al ₂ Cr ₂ Mg ₂	40,08	5,01	5,64	5,01	10,86	3,55	50,75
100	Ср. знач. Al/Mg=2.0; Al/Cr=40.05	42,21	5,29	11,65	5,17	0,55	3,66	32,25
3	Cr-ОМА-7	49,50	6,30	7,47	3,75	8,97	3,20	19,27(17,52)
%	Вычисленные эмпирические формулы							
23	C ₃₂ H ₄₈ O ₂₀ Al ₄ Mg ₂	42,29	5,29	11,89	5,29	-	3,74	31,28
47	C ₃₂ H ₄₈ O ₂₀ Al ₂ Cr ₂ Mg ₂	40,08	5,01	5,64	5,01	10,86	3,55	37,80
30	C ₃₇ H ₅₃ O ₂₀ Al ₂ Cr ₃	43,23	5,16	5,26	-	15,19	-	54,34
100	Ср. знач. Al/Mg=1.73; Al/Cr=1.39	41,53	5,12	6,96	3,57	9,66	2,53	47,33

Таблица 26 – Вероятная молекулярная структура олигомерных фрагментов Cr-ОМА и ее визуализация [РТУ МИРЭА]

Вероятная структура	Визуализация
 <p>Chemical structure of a Cr-OMA oligomer fragment. It features a central Chromium (Cr) atom coordinated to four Oxygen (O) atoms. These O atoms are part of a network of six-membered rings containing Aluminum (Al) atoms. Each Al atom is also coordinated to an Oxygen (O) atom from an adjacent ring and an Ethoxy (OEt) group. Methyl (Me) groups are attached to the rings. The overall structure is a complex, interconnected network of Al, Cr, and O atoms with organic ligands.</p>	 <p>3D ball-and-stick model of the Cr-OMA oligomer fragment. Atoms are color-coded: Aluminum (Al) is red, Chromium (Cr) is green, Oxygen (O) is blue, Carbon (C) is yellow, and Hydrogen (H) is grey. The model shows the spatial arrangement of the atoms, highlighting the central Cr atom and the surrounding Al and O network.</p>
$C_{31}H_{49}O_{18}Al_4Cr$	
 <p>Chemical structure of a Cr-OMA oligomer fragment. It features a central Chromium (Cr) atom coordinated to four Oxygen (O) atoms. These O atoms are part of a network of six-membered rings containing Aluminum (Al) and Magnesium (Mg) atoms. Each Al atom is also coordinated to an Oxygen (O) atom from an adjacent ring and an Ethoxy (OEt) group. Methyl (Me) groups are attached to the rings. The overall structure is a complex, interconnected network of Al, Cr, and Mg atoms with organic ligands.</p>	 <p>3D ball-and-stick model of the Cr-OMA oligomer fragment. Atoms are color-coded: Aluminum (Al) is red, Chromium (Cr) is green, Magnesium (Mg) is blue, Oxygen (O) is blue, Carbon (C) is yellow, and Hydrogen (H) is grey. The model shows the spatial arrangement of the atoms, highlighting the central Cr atom and the surrounding Al and Mg network.</p>
$C_{32}H_{48}O_{20}Al_2Cr_2Mg_2$	
 <p>Chemical structure of a Cr-OMA oligomer fragment. It features a central Chromium (Cr) atom coordinated to four Oxygen (O) atoms. These O atoms are part of a network of six-membered rings containing Aluminum (Al) and Chromium (Cr) atoms. Each Al atom is also coordinated to an Oxygen (O) atom from an adjacent ring and an Ethoxy (OEt) group. Methyl (Me) groups are attached to the rings. The overall structure is a complex, interconnected network of Al and Cr atoms with organic ligands.</p>	 <p>3D ball-and-stick model of the Cr-OMA oligomer fragment. Atoms are color-coded: Aluminum (Al) is red, Chromium (Cr) is green, Oxygen (O) is blue, Carbon (C) is yellow, and Hydrogen (H) is grey. The model shows the spatial arrangement of the atoms, highlighting the central Cr atom and the surrounding Al network.</p>
$C_{37}H_{53}O_{20}Al_2Cr_3$	

Обозначения атомов: Al – красный; Mg – синий; Cr – зеленый; O – голубой; C – желтый; H – серый.

Кривая TGA показывает, что при нагревании до 150 °С олигомер стабилен в атмосфере воздуха (рис. 45). Выше 150 °С олигомер начинает терять массу. Основная потеря массы (удаление органической составляющей) происходит в интервале температур от 150 °С до 550 °С, а керамический остаток при 550 °С составляет ~30 мас.%. Дальнейшее повышение температуры приводит к небольшой потере массы и выход керамического остатка при 1100 °С составляет 28,82 мас.%.

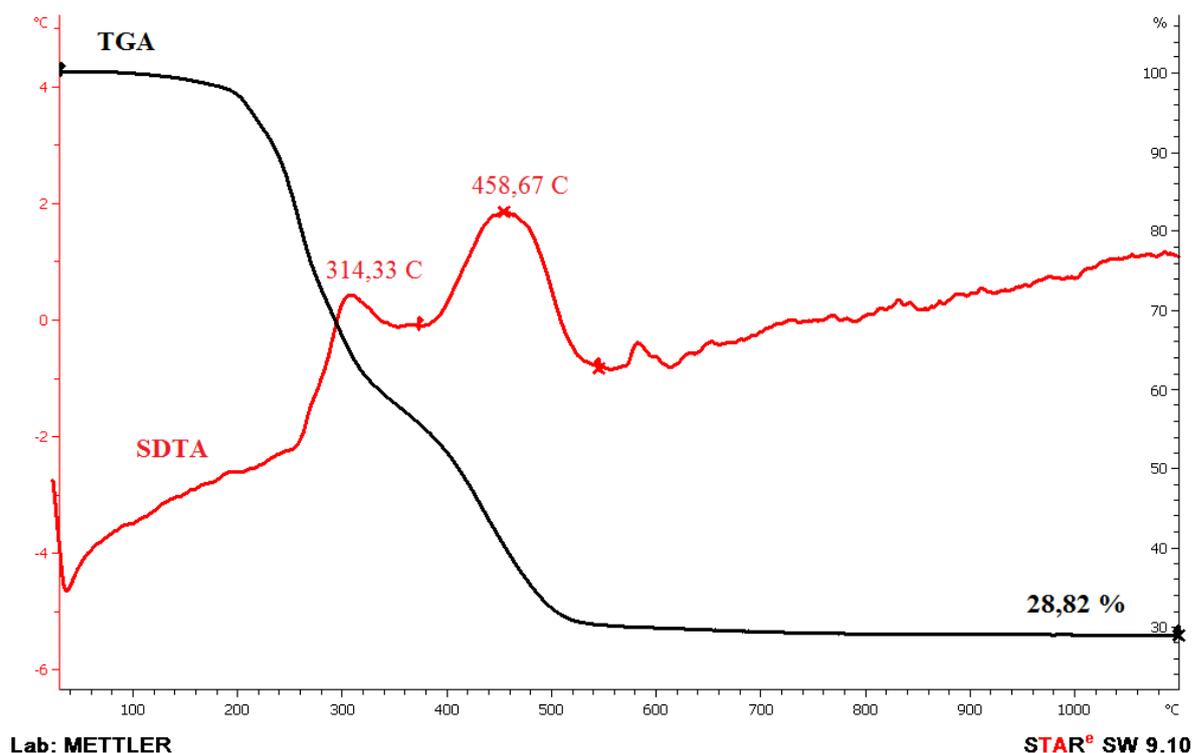


Рисунок 45 – Типичный TGA Cr-OMA (табл.24, Cr-OMA-3)

Детальное исследование РФА керамических порошков*, полученных в результате пиролиза при 1500 °С олигомеров Cr-OMA-6 и Cr-OMA-7 показало, что образуются новые кристаллические структуры: Cr-MAS-6-1500 – $\text{Mg}_{0,967}\text{Al}_{1,985}\text{Cr}_{0,048}\text{O}_4$ и Cr-MAS-7-1500 – $\text{Mg}_{0,75}\text{Al}_{1,3125}\text{Cr}_{0,9375}\text{O}_4$.

Дифрактограмма керамического порошка Cr-MAS-6-1500 представлена на рисунке 46, а данные рентгеновской дифракции приведены в таблице 27.

* РФА и его интерпретация были проведены к.ф-м.н, Драчевым А.И.

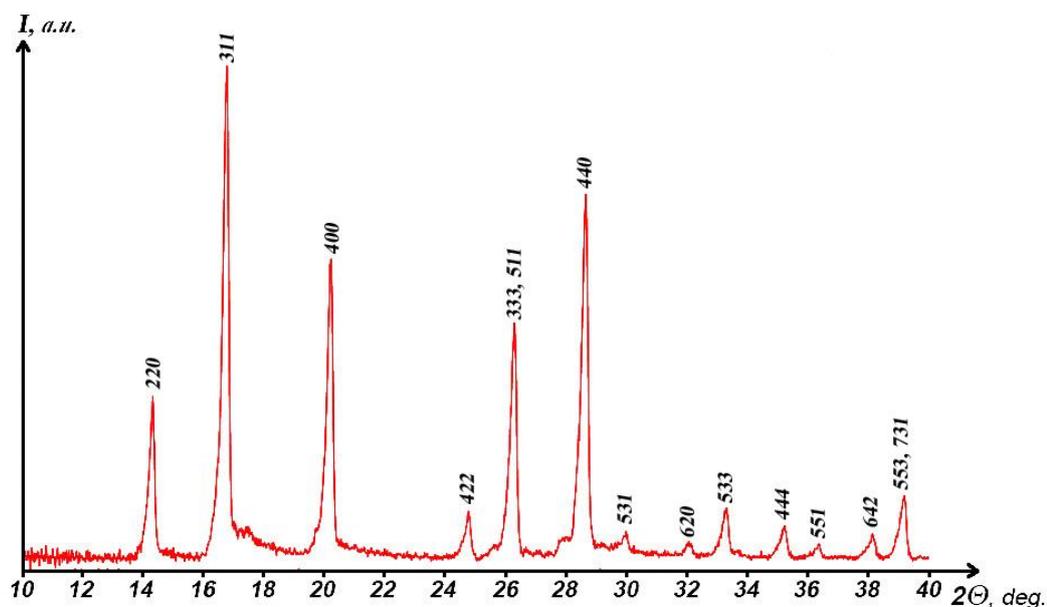


Рисунок 46 – Дифрактограмма керамического порошка Cr-MAS-6-1500

Установлено, что образуется магний-хром-алюминиевая шпинель Cr-MAS-6-1500 $Mg_{0,967}Al_{1,985}Cr_{0,048}O_4$, где $Al/Mg=2,05$; $Al/Cr = 41,35$, с гранецентрированной кубической решеткой $sg=Fd-3m/2$ и периодом решетки $a=8,1137 \text{ \AA}$. Объем ячейки $V = 534,1421 \text{ \AA}^3$. Размер кристаллитов составил $14 \pm 2 \text{ nm}$.

Таблица 27 – Идентификация отражений рентгеновской дифракции MoK_{α} -излучения на кристаллах Cr-MAS-6-1500.

2Θ , degree	d_{exp} , \AA	Height relative	FWHM, degree	hkl	d_{calc} , \AA
14,20	2,8688	326	0,2102	220	2,8686
16,67	2,4464	999	0,2141	311	2,4464
20,14	2,0287	637	0,2038	400	2,0284
24,73	1,6562	91	0,2382	422	1,6562
26,26	1,5613	485	0,2347	333, 511	1,5615
28,64	1,4342	288	0,2695	440	1,4343
29,97	1,3715	15	0,1915	531	1,3715
32,10	1,2829	35	0,1960	620	1,2829
33,31	1,2375	82	0,1994	533	1,2373
35,26	1,1709	81	0,2144	444	1,1711
36,38	1,1361	42	0,1506	551	1,1361
38,19	1,0842	63	0,2013	642	1,0842
39,23	1,0564	127	0,3326	553, 731	1,0563

Дифрактограмма керамического порошка Cr-MAS-7-1500 представлена на рисунке 47, а данные рентгеновской дифракции приведены в таблице 28.

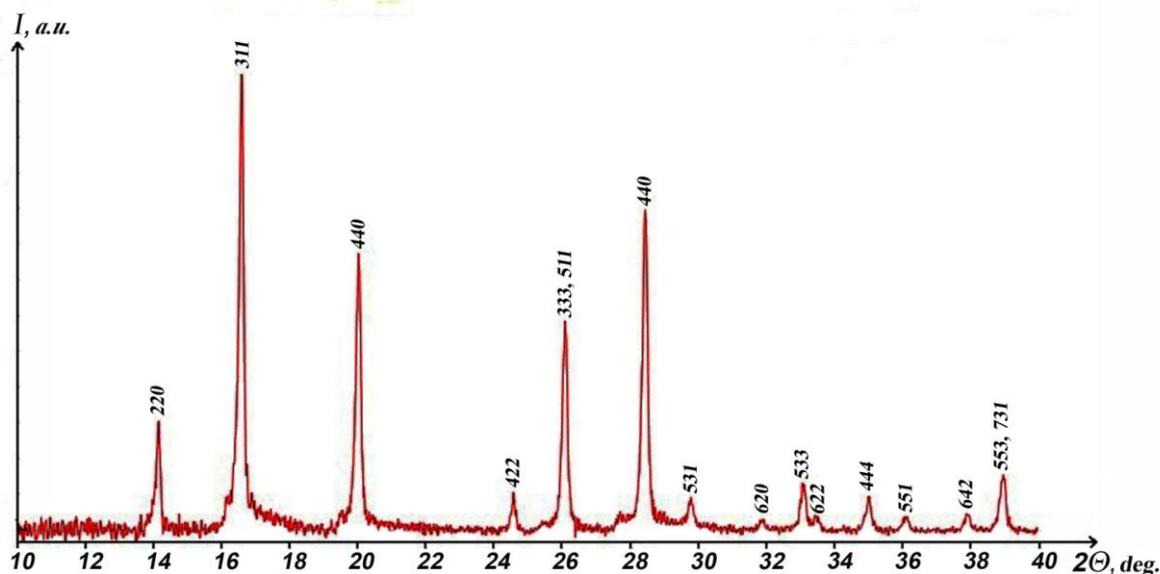


Рисунок 47 – Дифрактограмма керамического порошка Cr-MAS-7-1500

На дифрактограммах (рис. 46 и рис. 47) образцов шпинели с высоким содержанием Cr наблюдается рефлекс от кристаллических плоскостей [622], который отсутствует в дифракции $MgAl_2O_4$ (рис. 25). Появление данного рефлекса для периодической структуры шпинели, образованной октаэдрами AlO_6 , CrO_6 и тетраэдрами MgO_4 , CrO_4 , вызвано ненулевым структурным фактором для $h+k+l=10$, в отличие от гранецентрированной решетки, состоящей из двух подрешеток AlO_6 и MgO_4 .

Показано, что образуется магний-хром-алюминиевая шпинель Cr-MAS-7-1500 $Mg_{0,75}Al_{1,3125}Cr_{0,9375}O_4$, где $Al/Mg = 1,75$; $Al/Cr = 1,40$, с гранецентрированной кубической решеткой с $sg=Fd-3m/2$ и периодом $a = 8,1644 \text{ \AA}$. Объем ячейки $V = 544,2179 \text{ \AA}^3$. Размер кристаллитов составил $20 \pm 6 \text{ nm}$.

Таблица 28 – Идентификация отражений рентгеновской дифракции MoK α -излучения на кристаллах Cr-MAS-7-1500

2 θ , degree	d _{exp} , Å	Height relative	FWHM, degree	hkl	d _{calc} , Å
14,12	2,8863	229	0,1200	220	2,8866
16,56	2,4616	999	0,1301	311	2,4617
20,01	2,0412	617	0,1450	400	2,0411
24,58	1,6663	85	0,1254	422	1,6666
26,09	1,5712	518	0,1456	511	1,5712
28,45	1,4433	799	0,1538	440	1,4433
29,78	1,3802	66	0,1352	531	1,3800
31,90	1,2907	28	0,1901	620	1,2907
33,10	1,2449	120	0,1592	533	1,2451
33,50	1,2308	17	0,1891	622	1,2308
35,02	1,1786	76	0,1777	444	1,1784
36,14	1,1434	36	0,1831	551	1,1434
37,93	1,0911	45	0,1741	642	1,0910
38,97	1,0631	158	0,2119	553, 731	1,0629

Для олигомеров Cr-ОМА-6 и Cr-ОМА-7, пиролиз которых при 1500 °C приводил к образованию хромсодержащей MAS с новой кристаллической структурой, определили температуру начала образования кристаллов.

Ранее [29, 281] было показано, что органоэлементоксанолюмоксаны при 600 °C в атмосфере воздуха теряют свое органическое обрамление, поэтому олигомеры Cr-ОМА-1 и Cr-ОМА-3 первоначально пиролизировали при температуре 600 °C. Полученные порошки исследовали методом РФА.

Было установлено, что после пиролиза при 600 °C образец Cr-ОМА-6-600 рентгеноаморфный (рис. 48а). При 700 °C на дифрактограмме появляются кристаллические рефлексy. Дифрактограмма керамического порошка Cr-MAS-6-700 представлена на рисунке 48b, а данные рентгеновской дифракции приведены в таблице 29.

Установлено, что образуется магний-хром-алюминиевая шпинель Mg_{0,967}Al_{1,985}Cr_{0,048}O₄, где Al/Mg = 2,05; Al/Cr = 41,35, с гранецентрированной кубической решеткой sg=Fd-3m/2 и периодом решетки a = 8,1262Å. Объем ячейки V = 536,6146 Å³ (табл. 29). Размер кристаллитов составил 3±1 nm.

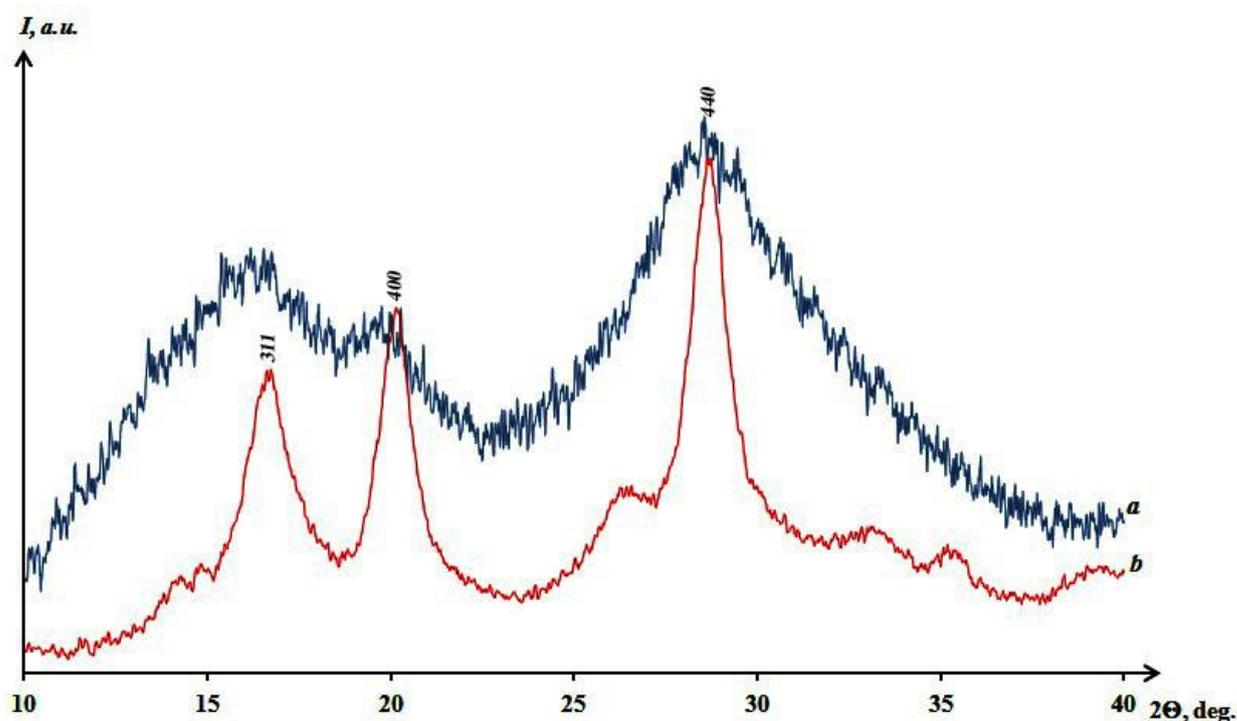


Рисунок 48 – Дифрактограммы: *a* - Cr-OMA-6-600; *b* - Cr-MAS-6-700

Таблица 29 – Идентификация отражений рентгеновской дифракции MoK_α -излучения на кристаллах Cr-MAS-6-700

2Θ , degree	d_{exp} , Å	Height relative	FWHM, degree	hkl	d_{calc} , Å
16,6458	2,4501	923	1,4273	311	2,4501
20,1101	2,0313	985	1,0281	400	2,0315
26,2207	1,5635	235	1,1153	333, 511	1,5639
28,5876	1,4365	999	1,2326	440	1,4365
33,2511	1,2395	90	1,2745	533	1,2392
35,1917	1,1732	80	1,2993	444	1,1729

Показано, что в процессе пиролиза образца Cr-OMA-7 при 600°C начинается образование кристаллитов. Дифрактограмма керамического порошка Cr-MAS-7-600 представлена на рисунке 49, а данные рентгеновской дифракции приведены в таблице 30.

Установлено, что порошок Cr-MAS-7-600 представляет собой магний-хром-алюминиевую шпинель $\text{Mg}_{0,75}\text{Al}_{1,3125}\text{Cr}_{0,9375}\text{O}_4$, где $\text{Al/Mg} = 1,75$; $\text{Al/Cr} = 1,40$ с гранцентрированной кубической решеткой $\text{Fd-}3\text{m}/2$ и периодом решетки $a = 8,2065\text{Å}$. Объем ячейки $V = 552,6802\text{Å}^3$. Размер кристаллитов составил $4\pm 1\text{ nm}$.

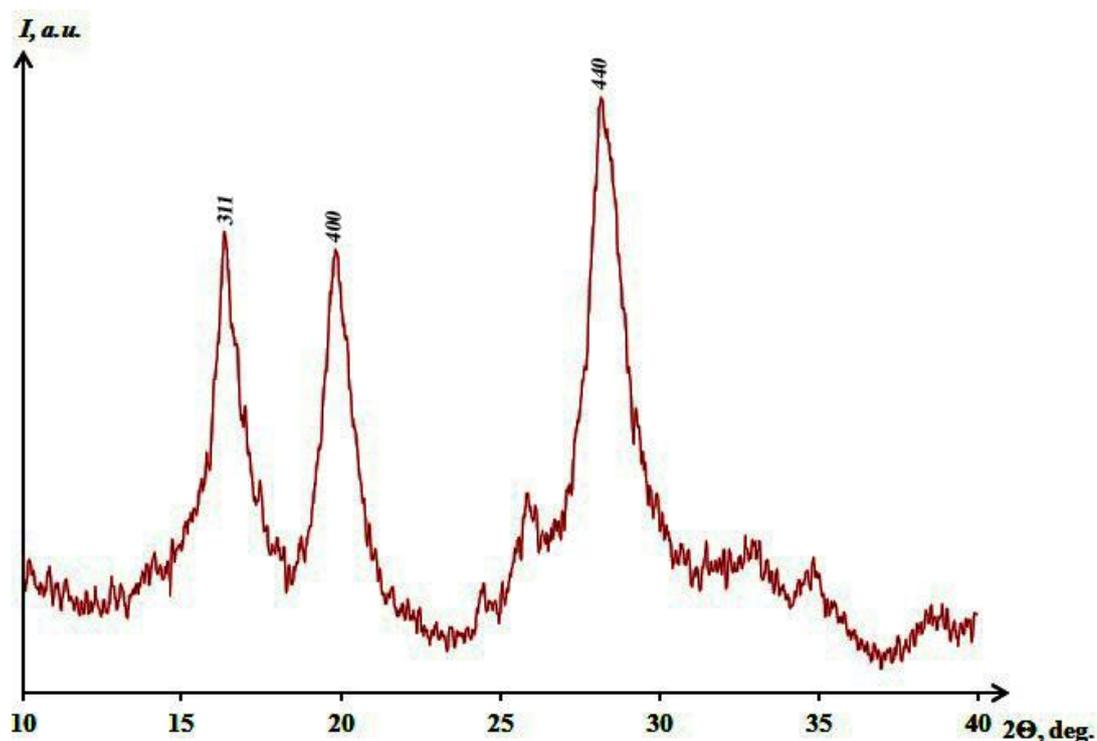


Рисунок 49 – Дифрактограмма Cr-MAS-7-600

Таблица 30 – Идентификация отражений рентгеновской дифракции MoK_α -излучения на кристаллах Cr-MAS-7-600

2Θ , degree	d_{exp} , Å	Height relative	FWHM, degree	hkl	d_{calc} , Å
16,4809	2,4744	999	1,1777	311	2,4743
19,9095	2,0515	927	1,1257	400	2,0516
24,4459	1,6751	114	0,7143	422	1,6751
25,9544	1,5793	161	0,8637	511, 333	1,5793
28,3011	1,4507	917	1,4458	440	1,4507
32,9243	1,2515	97	0,8854	533	1,2514
34,843	1,1845	105	0,9286	444	1,1845
38,773	1,0684	80	0,8571	553, 731	1,0684

Далее керамический порошок Cr-MAS-7-600 последовательно нагревали до 900 °С и 1700 °С. Дифрактограмма керамического порошка Cr-MAS-7-900 представлена на рисунке 50, а данные рентгеновской дифракции приведены в таблице 31.

Показано, что порошок Cr-MAS-7-900 представляет собой магний-хром-алюминиевую шпинель $\text{Mg}_{0,75}\text{Al}_{1,3125}\text{Cr}_{0,9375}\text{O}_4$, где $\text{Al}/\text{Mg} = 1,75$; $\text{Al}/\text{Cr} = 1,40$, с гранцентрированной кубической решеткой $sg = \text{Fd-}3m/2$ и периодом решетки $a = 8,2016 \text{ \AA}$. Объем ячейки $V = 551,6505 \text{ \AA}^3$. Размер кристаллитов составил $12 \pm 3 \text{ nm}$.

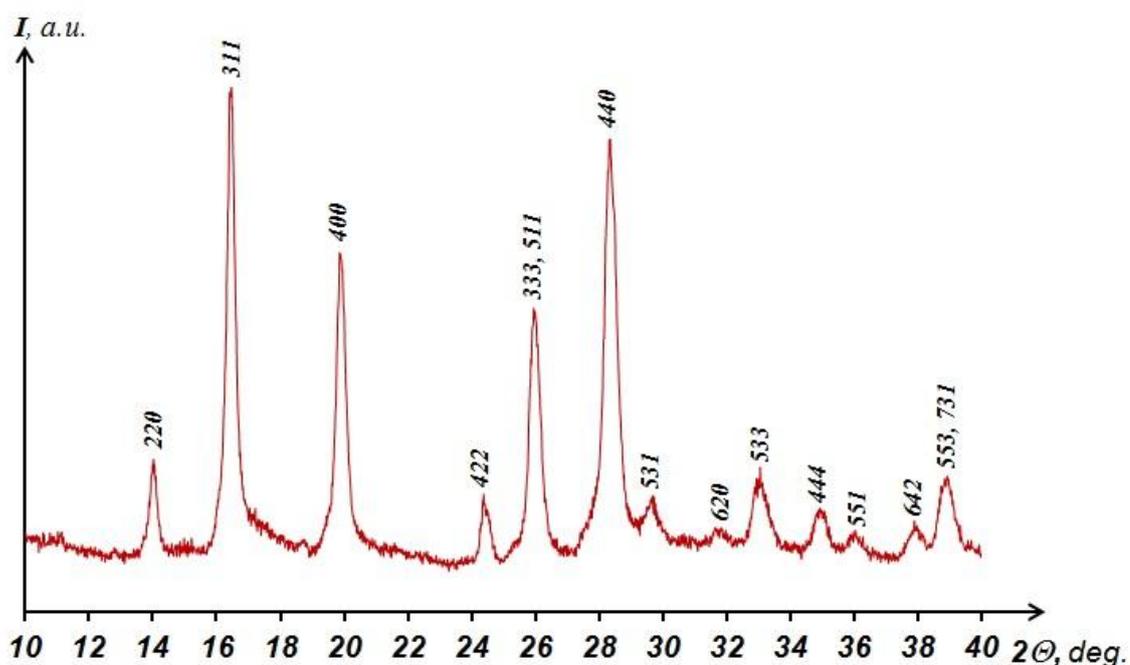


Рисунок 50 – Дифрактограмма Cr-MAS-7-900

Таблица 31 – Идентификация отражений рентгеновской дифракции MoK_α -излучения на кристаллах Cr-MAS-7-900

2θ , degree	d_{exp} , Å	Height relative	FWHM, degree	hkl	d_{calc} , Å
8,5909	4,7350	397	0,1791	111	4,7352
14,0479	2,9002	223	0,2808	220	2,8997
16,4901	2,4730	999	0,3297	311	2,4729
19,9121	2,0513	543	0,3521	400	2,0504
24,4363	1,6758	95	0,2846	422	1,6741
25,9735	1,5781	359	0,3599	333, 511	1,5784
28,3140	1,4500	535	0,4287	440	1,4499
29,6276	1,3871	44	0,3974	531	1,3863
31,7344	1,2971	12	0,4209	620	1,2968
32,9596	1,2502	70	0,4157	533	1,2507
34,8915	1,1829	34	0,3315	444	1,1838
35,9777	1,1484	15	0,2617	551	1,1485
37,7707	1,0957	22	0,2080	642	1,0960
38,8317	1,0669	65	0,3410	553, 731	1,0678

Дифрактограмма керамического порошка Cr-MAS-7-1700 представлена на рисунке 51 а данные рентгеновской дифракции приведены в таблице 32.

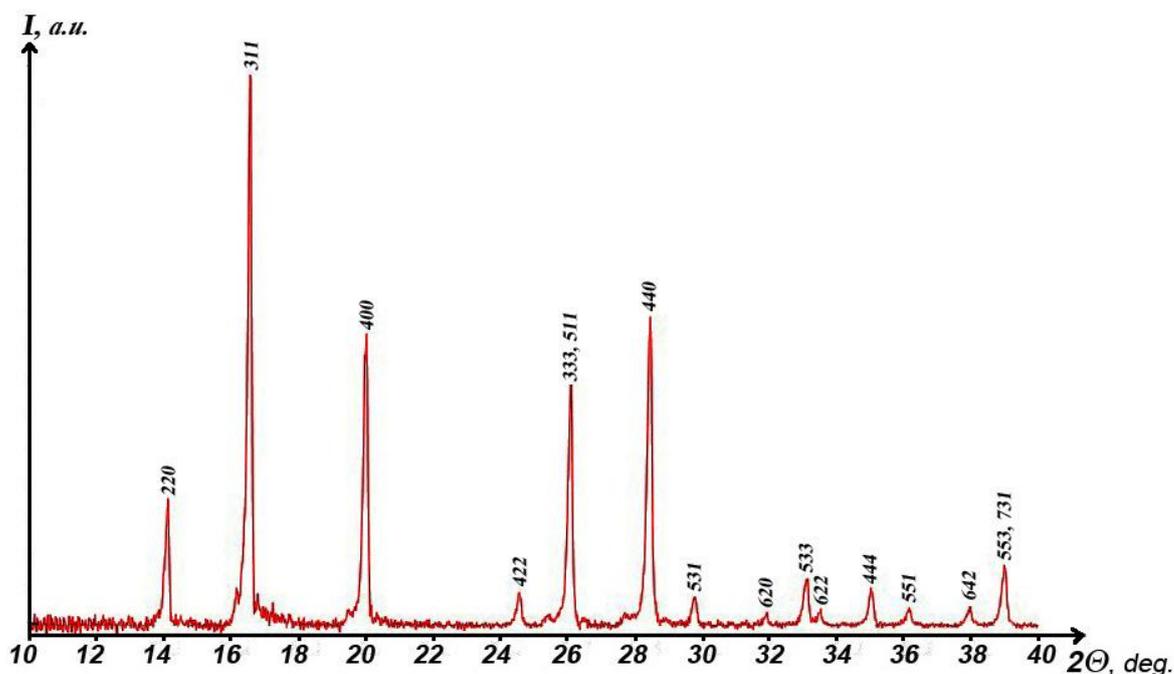


Рисунок 51 – Дифрактограмма Cr-MAS-7-1700

Установлено, что порошок Cr-MAS-7-1700 представляет собой магний-хром-алюминиевую шпинель $Mg_{0,75}Al_{1,3125}Cr_{0,9375}O_4$, где $Al/Mg = 1,75$; $Al/Cr = 1,40$, с гранцентрированной кубической решеткой $sg=Fd-3m/2$ и периодом решетки $a = 8,1644\text{\AA}$. Объем ячейки $V = 544,2179 \text{\AA}^3$. Размер кристаллитов составил $36\pm 4 \text{ nm}$.

Таблица 32 – Идентификация отражений рентгеновской дифракции MoK_{α} -излучения на кристаллах Cr-MAS-7-1700

2Θ , degree	d_{exp} , \AA	Height relative	FWHM, degree	hkl	d_{calc} , \AA
14,1158	2,8863	229	0,1200	220	2,8866
16,5669	2,4616	999	0,1301	311	2,4617
20,0117	2,0412	617	0,1450	400	2,0411
24,5777	1,6663	85	0,1254	422	1,6666
26,0903	1,5712	518	0,1456	511	1,5712
28,4482	1,4433	799	0,1538	440	1,4433
29,7799	1,3802	66	0,1352	531	1,3800
31,8966	1,2907	28	0,1901	620	1,2907
33,1025	1,2449	120	0,1592	533	1,2451
33,4953	1,2308	17	0,1891	622	1,2308
35,0232	1,1786	76	0,1777	444	1,1784
36,1393	1,1434	36	0,1831	551	1,1434
37,9344	1,0911	45	0,1741	642	1,0910
38,9741	1,0631	158	0,2119	553, 731	1,0629

В таблице 33 представлены обобщенные данные по параметрам решетки, объему ячейки и размеру кристаллитов магний-алюминиевой шпинели $Mg_{0,75}Al_{1,3125}Cr_{0,9375}O_4$, полученной последовательным нагревом олигомерного Cr-ОМА-7 при 600, 900, 1500 и 1700 °С.

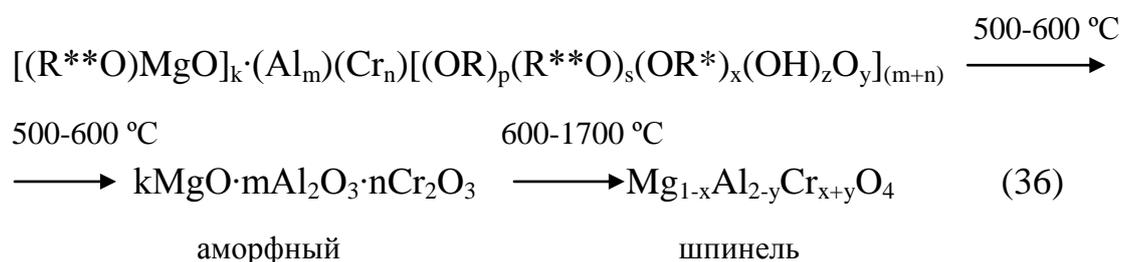
Таблица 33 – Параметры кристаллической решетки, объем ячейки и размер кристаллитов $Mg_{0,75}Al_{1,3125}Cr_{0,9375}O_4$, полученной при 600, 900, 1500 и 1700 °С.

Параметры	Температура пиролиза, °С			
	600	900	1500	1700
$a = b = c$ (Å)	8,2065	8,2016	8,1644	8,1644
$\alpha = \beta = \gamma$ (°)	90	90	90	90
V (Å ³)	552,6752	551,695	544,218	544,2179
D (нм)	4±1	12±3	20±6	36±4

Данные рентгеновской дифракции показывают (рис. 50), что при нагреве до температуры 900 °С полностью завершается процесс пиролиза Cr-MAS-7 и наблюдается рост размеров образовавшихся кристаллитов $Mg_{0,75}Al_{1,3125}Cr_{0,9375}O_4$, которые начинают зарождаться при пиролизе от 600 °С (рис. 49). При этом при повышении температуры до 1500 °С, с ростом размеров кристаллитов происходит уменьшение периода элементарной ячейки (табл. 33). При дальнейшем повышении температуры до 1700 °С продолжается рост размера кристаллитов, а период элементарной ячейки стабилизируется, что характерно для достаточно больших структур, когда значения объемной энергии значительно превышают поверхностную энергию.

Интересно, что после обжига при 1700 °С олигомера Cr-ОМА-6 с малым содержанием хрома $Al/Cr \approx 40$ образуется магний-хром-алюминиевая шпинель $Mg_{0,967}Al_{1,985}Cr_{0,048}O_4$ с гранецентрированной кубической решеткой, группой симметрий $Fd-3m/2$, периодом решетки и размером кристаллитов такими же как у Cr-MAS-6-1500: $a = 8,1137$ Å; $V = 534,1421$ Å³; размер кристаллитов 14 ± 2 nm.

Следовательно, общую схему термохимической трансформации Cr-ОМА при 600 – 1700 °С в атмосфере воздуха можно представить следующим образом:



На основании элементного анализа олигомеров (табл. 24) и керамических порошков на их основе, данных СЭМ (рис. 52) и РФА (рис.46, 47) можно утверждать, что в результате пиролиза при 1500 °С олигомерных Cr-ОМА образуется наноразмерная магний-хром-алюминиевая шпинель с заданным мольным отношением Al/Mg и Al/Cr.

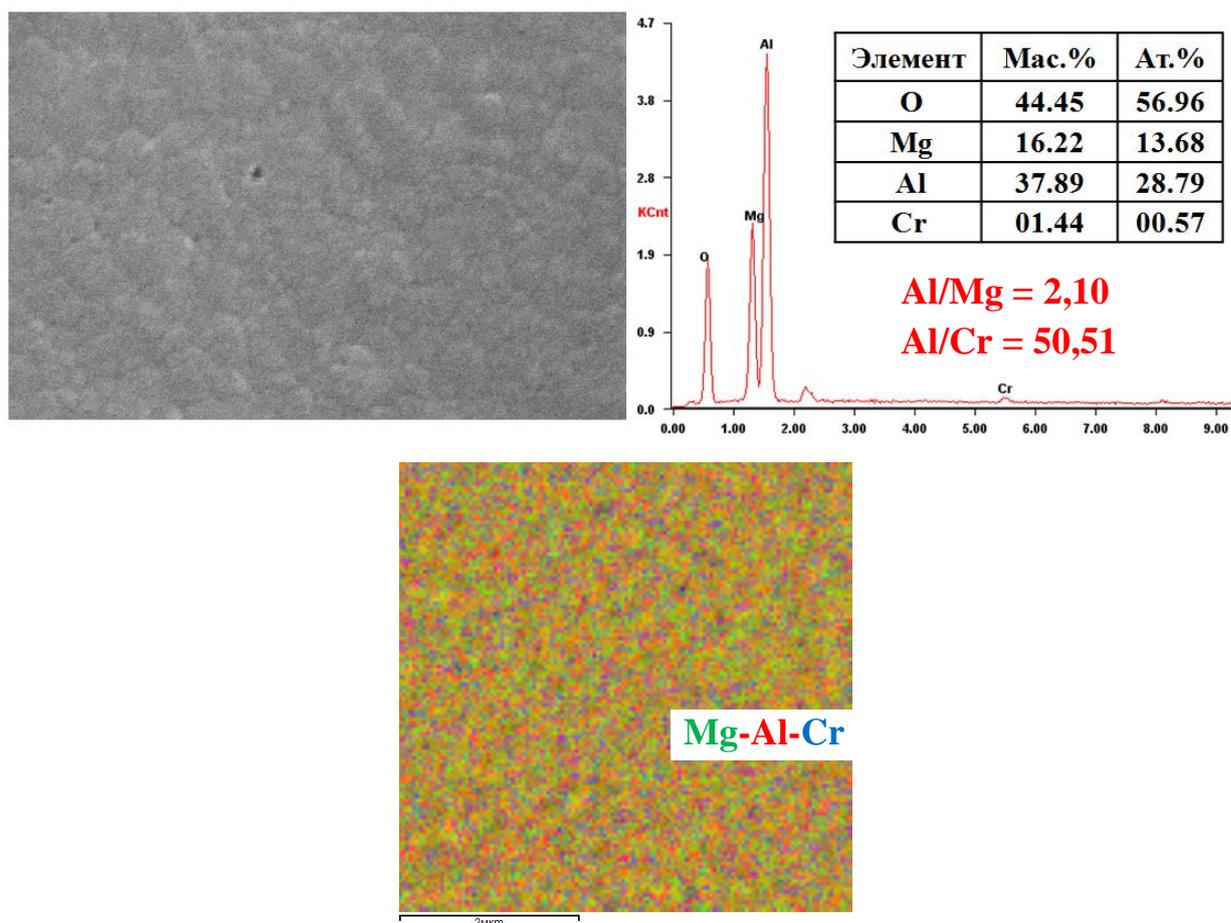


Рисунок 52 – СЭМ-изображение, элементный микроанализ и картирование с наложением элементов образца керамического порошка Cr-MAS-6-1500

3.3 Вероятные области использования [282-290]

Синтезированные нами органоэлементоксанмагнийоксаналюмоксаны в зависимости от условий синтеза, представляют собой либо вязкие, либо хрупкие стеклообразные вещества, растворимые в органических (спиртовых и углеводородных) растворителях, реагирующие с кислотами и щелочами. Хорошая растворимость в органических растворителях позволяет использовать их для приготовления пропиточных и связующих растворов.

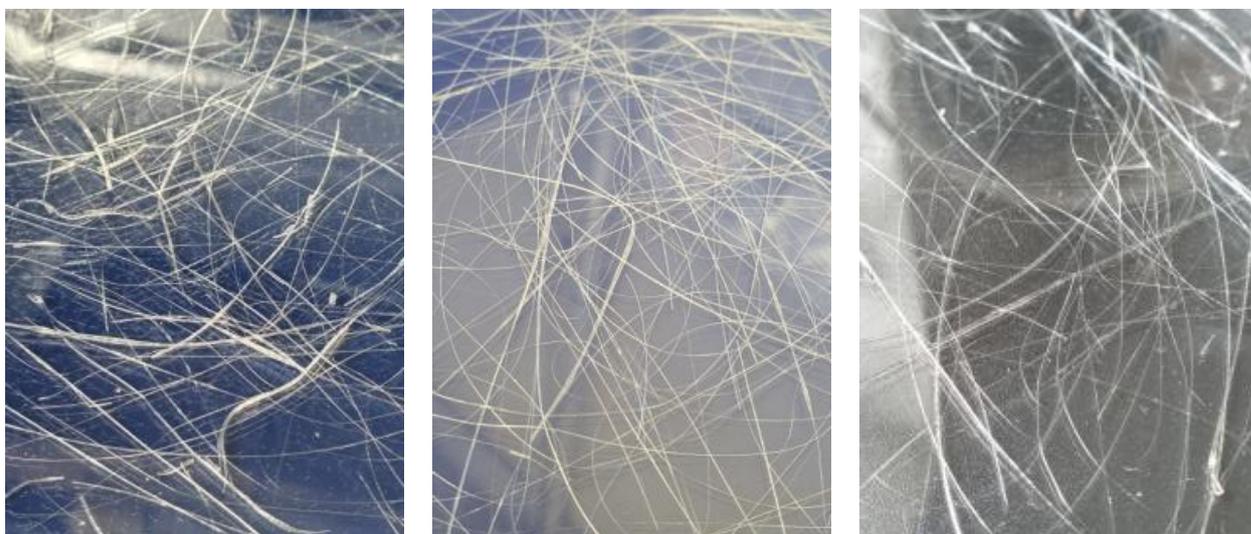
Описанным в работе [273] методом определены температурные характеристики органоэлементоксанмагнийоксаналюмоксановых олигомеров и их способность к волокнообразованию (табл.34, рис.53).

Технологические температуры синтезированных органоэлементоксанмагнийоксаналюмоксанов приведены в таблице 34.

Таблица 34 – Технологические температуры м-ОМА

№№	№ синтеза	T ₁ , °C	T ₂ , °C	T ₃ , °C	Волокнообразующая способность
1	МАС-1	34	82-90	104	слабая, короткие волокна 5-10 см
2	МАС-2	34	79-90	102	слабая, короткие волокна 2-5 см
3	МАС-3	34	74-90	96	средняя, волокна разные
4	МАС-4	74	–	146	отсутствует
5	МАС-5	72	76-118	130	хорошая, волокна длинные
6	МАС-6	56	116-136	140	слабая, короткие волокна 2-5 см
7	МАС-7	34	74-90	96	средняя, волокна разные
8	МАС-8	74	81-96	99	хорошая, волокна длинные
9	МАС-9	74	79-96	102	хорошая, волокна тонкие, длинные
10	МАС-10	96	102-130	146	слабая, короткие волокна
11	МАС-11	86	90-140	142	хорошая, волокна тонкие, длинные
12	МАС-12	88	95-130	140	хорошая, волокна тонкие, длинные
13	МАС-13	98	102-120	130	слабая, короткие волокна
14	МАС-14	100	104-132	142	хорошая, волокна тонкие, длинные
15	Zr-ОМА-1	100	120-140	170	средняя, волокна разные
16	Zr-ОМА-2	89	99-125	149	хорошая, волокна длинные

№№	№ синтеза	T ₁ , °C	T ₂ , °C	T ₃ , °C	Волокнообразующая способность
17	Zr-OMA-3	74	100-120	153	хорошая, волокна длинные
18	Hf-OMA-1	82	110-140	200	средняя, волокна разные
19	Hf-OMA-2	110	120-130	200	хорошая, волокна длинные
20	Hf-OMA-3	96	105-138	157	хорошая, волокна длинные
21	Hf-OMA-4	85	93-129	149	хорошая, волокна длинные
22	Hf-OMA-5	87	100-131	153	хорошая, волокна длинные
23	Hf-OMA-6	83	105-128	157	хорошая, волокна длинные
24	Cr-OMA-1	95	104-173	177	хорошая, волокна длинные
25	Cr-OMA-2	87	125-152	190	хорошая, волокна длинные
26	Cr-OMA-3	90	110-162	170	хорошая, волокна длинные
27	Cr-OMA-4	90	104-154	157	хорошая, волокна длинные
28	Cr-OMA-5	87	145-155	160	слабая, короткие волокна
29	Cr-OMA-6	87	130-145	154	слабая, короткие волокна
30	Cr-OMA-7	105	–	167	неволокнообразующий



а

б

в

Рисунок 53 – Внешний вид волокон, сформованных вручную:

а – МАС; б – Zr(Hf)-OMA; в – Cr-OMA

Методом расплавленного формования были получены полимерные волокна Cr-OMA-2 (рис.54) на машине FOURNE Spinning System KS 42.

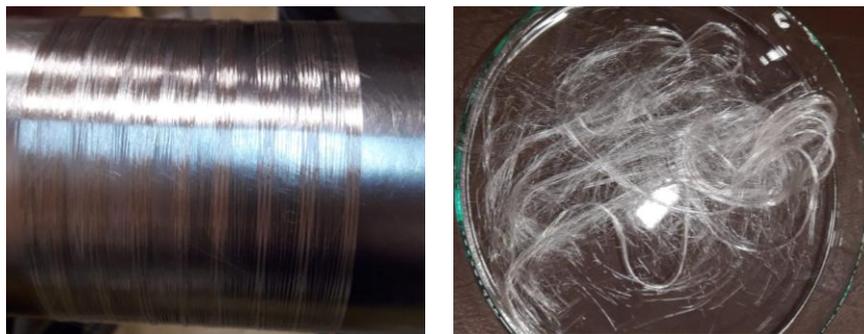


Рисунок 54 – Внешний вид полимерного волокна

Методом СЭМ исследовали морфологию поверхности и элементный состав сформованных полимерных волокон.

Средний диаметр полимерных волокон составляет порядка 20 мкм и имеет гладкую поверхность без характерных включений (рис. 55).

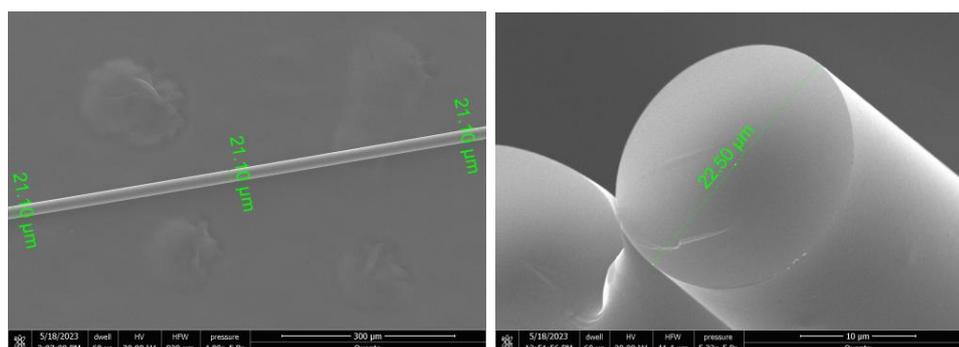


Рисунок 55 – СЭМ-изображение морфологии поверхности волокна

Отверждением «сырого» волокна можно получить керамическое, которое может быть использовано в качестве матричных и упрочняющих фаз при конструировании композиционных керамических материалов и способными выдерживать высокие температуры в окислительной среде [282, 289].

Аморфные порошки, полученные в результате пиролиза Zr(Hf)-OMA при 700 °С были проанализированы методом БЭТ. Установлено, что введение второй фазы приводит к ингибированию роста зерен шпинели, о чем говорит увеличение площади поверхности порошка в сравнении с «классической» алюмомагниевого шпинелью (табл. 35).

Стоит отметить, что хром оказывает наиболее положительное влияние. Данный фактор может указывать на возможность использования модифицированных ортаномагнийоксаналюмоксанов для получения оптически прозрачных материалов [288, 289].

Таблица 35 – БЭТ анализ удельной поверхности керамического порошка

	MgAl ₂ O ₄	Zr-MAS	Hf-MAS	Cr-MAS
Площадь поверхности, м ² /г	9,8	29,08	49,1	52,2

Прозрачные керамические материалы характеризуются высокой механической прочностью, твердостью, химической стойкостью, высокими электрофизическими свойствами. Эти материалы широко используются в технике – в качестве корпусов высокоинтенсивных источников света, линз в оптических приборах, окон электороно-лучевых трубок, твердого тела лазеров [290].

Для синтезированных шпинелей: Cr-MAS-6 – Mg_{0,967}Al_{1,985}Cr_{0,048}O₄ и Cr-MAS-3 – Mg_{0,75}Al_{1,3125}Cr_{0,9375}O₄ определяли коэффициент теплопроводности, который является одним из важных физических параметров, определяющих функциональные и эксплуатационные характеристики материала. При применении керамического изделия необходимо учитывать изменение коэффициента теплопроводности с течением изменения температуры. Важно не только определить теплофизические свойства новых веществ, но и прогнозировать их.

Методом полусухого холодного прессования на гидравлическом прессе из керамических порошков Cr-MAS-6-1500; Cr-MAS-7-1500 и связующих на основе спиртовых растворов, соответственно: Cr-ОМА-6, Cr-ОМА-7 изготовлены плоские диски толщиной от 1 до 2 мм, которые отверждали на воздухе в течение суток при комнатной температуре, а затем обжигали при 1500 °С в атмосфере воздуха (рис. 56).

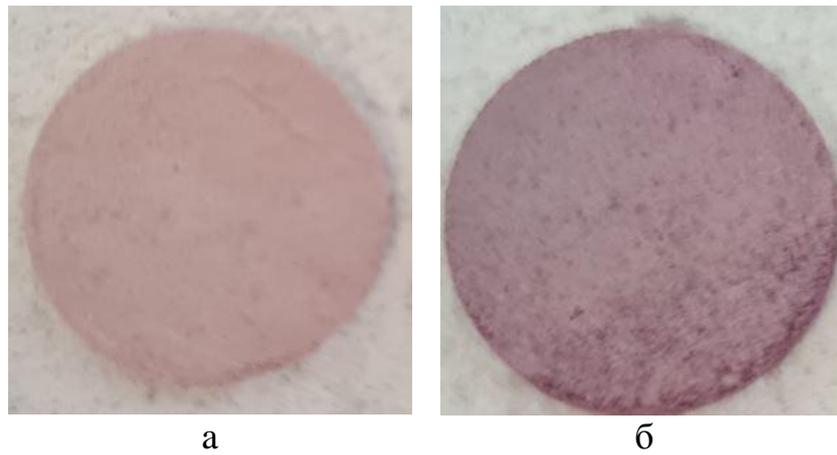


Рисунок 56 – Образцы керамики: *а* – Cr-MAS-6-1500; *б* – Cr-MAS-7-1500

Теплопроводность керамических образцов (рис.56) определяли методом лазерной вспышки в атмосфере воздуха в интервале температур от комнатной до 500 °С. Результаты исследования показали (рис. 57), что теплопроводность полученных керамических образцов уменьшается с ростом температуры.

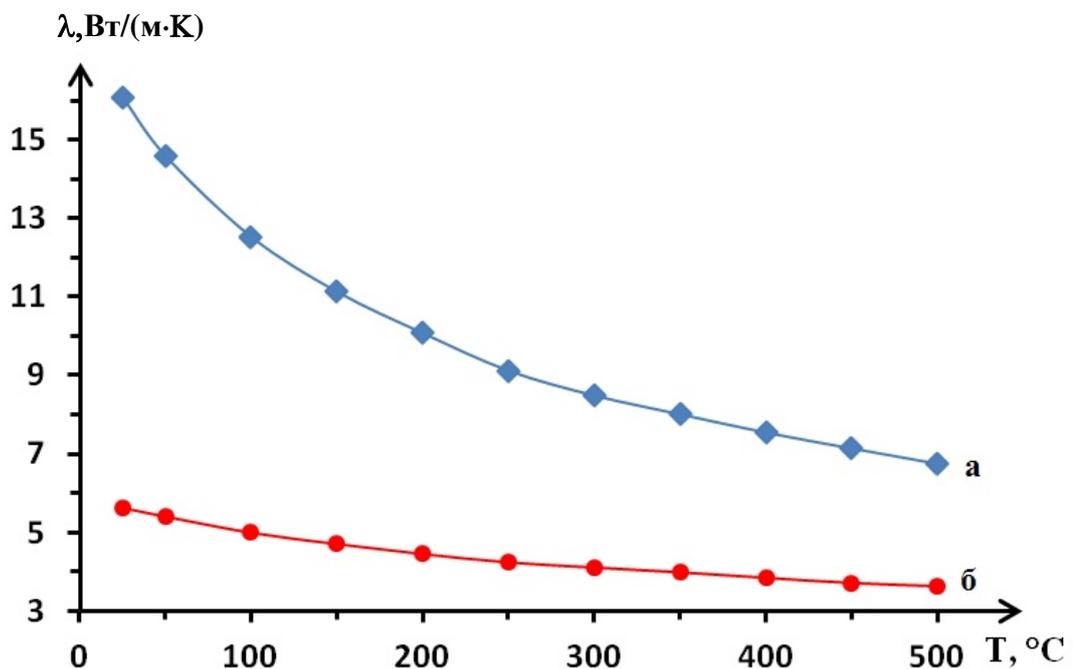


Рисунок 57 – Зависимость коэффициента теплопроводности керамических образцов: *а* – Cr-MAS-6-1500; *б* – Cr-MAS-7-1500 от температуры

Высокие температуры плавления и низкая теплопроводность позволяют рассматривать Cr-ОМА, как предшественников керамики, которую перспективно использовать в качестве высокотермостойких огнеупоров, способных противостоять тепловым ударам.

Показано, что синтезированные органоэлементоксанмагнийоксан-алюмоксановые олигомеры могут быть использованы в качестве предшественников компонентов керамокомпозитных материалов, имеющих заданный состав и равномерное распределение на молекулярном уровне: матриц, волокон, покрытий, порошков.

Таким образом, важно отметить, востребованность синтезированных соединений и необходимость продолжения развития данного направления, позволяющего решить ряд сложных задач в создании керамокомпозитов специального назначения.

ВЫВОДЫ

❖ Соконденсацией ОМА с ацетилацетонатами тугоплавких металлов (Zr, Hf, Cr) или с ТЭОС, ЭТС-40 синтезированы органоэлементоксан-магнийоксаналюмоксаны заданного состава, которые легко растворяются в большинстве органических растворителей (спирты, толуол), реагируют с кислотами и щелочами и являются керамообразующими гидролитически устойчивыми олигомерами.

❖ Рассчитаны вероятные молекулярные фрагменты полученных органоэлементоксанмагнийоксаналюмоксановых олигомеров. Представлена их визуализация с использованием метода молекулярной механики. Современными ФХ методами (ЯМР, ИК, СЭМ, ТГА и элементный анализ) подтверждено существование предложенных структурных единиц.

❖ Определено, что синтезированные органоэлементоксанмагнийоксаналюмоксаны, способны обладать волокнообразующими свойствами.

❖ Детально изучен процесс термохимической трансформации синтезированных олигомеров. Установлено, что процесс кристаллизации начинается при пиролизе выше 1100 °С. В случае МАС в результате термообработки при 1300 °С образуется кордиерит и/или сапфирин, а при 1450 °С начинается фазовый переход с образованием муллита и алюмомагниевого шпинели. В случае Zr(Hf)-ОМА образуется алюмомагниево-шпинель, модифицированная оксидом тугоплавкого металла. Однако, в случае Cr-ОМА, процесс кристаллизации начинается уже при 600 °С, причем происходит встраивание Cr в кристаллическую решетку с частичным замещением Al и Mg.

❖ Показано, что синтезированные олигомеры могут быть использованы в качестве предшественников ККМ, имеющих заданный состав и равномерное распределение на молекулярном уровне: матриц, волокон, покрытий, порошков.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Терещенко, И.М. Энерго-и ресурсосберегающая технология получения кордиеритовой керамики / И.М. Терещенко, Р.Ю. Попов // Огнеупоры и техническая керамика. – 2007. – № 12. – С. 35-38.
2. Суворов, С.А. Высокотемпературные материалы с низким интегральным коэффициентом термического расширения / С.А. Суворов, А.В. Русинов, В.Н. Фищев, Н.В. Алексеева // Огнеупоры и техническая керамика. – 2008. – № 2. – С. 11-17.
3. Гаршин, А. П. Современные технологии получения волокнисто-армированных композиционных материалов с керамической огнеупорной матрицей (Обзор) / А.П. Гаршин, В.И. Кулик, С.А. Матвеев, А.С. Нилов // Новые огнеупоры. – 2017. – № 4. – С. 20-35.
4. Бабашов, В.Г. Оксидные непрерывные волокна как компонент гибкой высокотемпературной изоляции / В.Г. Бабашов, Е.В. Степанова, А.М. Зимичев, О.В. Басаргин // Авиационные материалы и технологии. – 2021. – № 1 (62). – С. 34-43.
5. Толмачев, Я.В. Высокотемпературная оксидная коррозия керамических материалов ГТД / Я.В. Толмачев, С.В. Заварзин, А.О. Лощинина, А.В. Князев // Труды ВИАМ. – 2023. – № 7 (125). – С. 69-83.
6. Сенина, М.О. Высокотемпературные керамические волокна на основе диоксида циркония для теплозащиты летательных аппаратов / М.О. Сенина, Д.А. Мартюхова, Н.А. Попова // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. – 2023. – Т. 14, № 4. – С. 77-82.
7. Storozhenko, P.A. Advances in organoelement chemistry for the development of new materials / P.A. Storozhenko, G.I. Shcherbakova // Mendeleev Communications. – 2014. – Т. 24, № 3. – С. 133-137.
8. Рахаман, М.Н. Технология получения керамик. Синтез. Консолидация. Спекание: учебное пособие / М.Н. Рахаман, [пер. с англ.]; под ред. В.Н. Чувильдеева, М.С. Болдина, Д.А. Пермина. – Нижний Новгород: ННГУ им. Н.И. Лобачевского, 2022. – 741 с.

9. А.С. 754828 СССР, МКИ С08 G79/10. Способ получения органомгнийоксаналюмоксанов / Н.Н. Корнеев, С.Л. Гершкохен, Г.И. Щербакова, Т.М. Фролова. – 2701249/23-05; заявл. 22.12.78; зарегистр. 13.06.80; приоритет 22.12.78. Оpubл. Б.И. 1980. – № 37. – С. 88.

10. А.С. 905229 СССР, МКИ С08 G79/10. Способ получения полиорганомгнийоксаналюмоксанов / Н.Н. Корнеев, С.Л. Гершкохен, Г.И. Щербакова. – 2822119/23-05; заявл. 28.09.79; зарегистр. 14.10.81; приоритет 28.09.79. Оpubл. Б.И. 1982. – № 6. – С.117.

11. А.С. 754828 СССР, МКИ С07F 5/06, С08G 79/10. Органомгнийоксаналюмоксаны в качестве компонента каталитической системы полимеризации этилена и сополимеризации этилена и пропилена и способ их получения / Н.Н. Корнеев, С.Л. Гершкохен, Г.И. Щербакова, Т.М. Фролова. – 2614244/23-04; заявл. 16.03.78; зарегистр. 14.04.80; приоритет 16.03.78. Оpubл. Б.И. 1981. – № 33. – С.113.

12. Гершкохен, С.Л. Структура и механизм образования алкилмгнийоксаналюмоксанов / С.Л. Гершкохен, Н.Н. Корнеев, Г.И. Щербакова // Журнал Общей Химии. – 1981. – Т. 52, Вып. 11.

13. Корнеев, Н.Н. Синтез новых элементоксановых соединений – алкилмгнийоксаналюмоксанов / Н.Н. Корнеев, С.Л. Гершкохен, Г.И. Щербакова // Журнал Общей Химии. – 1981. – Т. 52, Вып. 12.

14. Корнеев, Н.Н. Получение магнийалюминийалкилов и исследование их состава / Н.Н. Корнеев, С.Л. Гершкохен, Г.И. Щербакова // Журнал Общей Химии. – 1982. – Т.52, Вып. 3. – С. 610-614.

15. Гершкохен, С.Л. Структура и механизм образования алкил-мгнийоксаналюмоксанов / С.Л. Гершкохен, Н.Н. Корнеев, Г.И. Щербакова // Журнал Общей Химии. – 1982. – Т. 52, Вып. 11. – С. 2543-2548.

16. Одзаки Йосихару. Получение керамики из алколюметаллов / Йосихару Одзаки // Engineering Materials. – 1981. – V. 29, № 5-6. – P. 85-89.

17. Сакаино Т. Низкотемпературный синтез стекла из растворов алкоксидов / Т. Сакаино, М. Яманэ // Ceramics Japan: bulletin of the Ceramic Society of Japan. – 1974. – V. 9, № 8. – P. 497-503.

18. Dislich, H. Darstellung von Mehrkomponentengläsern ohne Durchlaufen der Schmelzphase / H. Dislich // *Glastechnische Berichte*. – 1971. – V. 44, № 1. – P. 1-8.
19. Jones, K. Spinel formation from magnesium aluminium double alkoxides / K. Jones, T.J. Davies, H.G. Emblem, P. Parkes // *MRS Online Proceedings Library (OPL)*. – 1986. – V. 73. – P. 111.
20. Щербакова, Г.И. Получение и изучение свойств алюминийорганических олигомеров, содержащих элементоксановые фрагменты: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.08. Щербакова Галина Игоревна. – Москва, 1988. – 188 с.
21. Щербакова, Г.И. Элементоорганические олигомеры на основе элементов III и IV групп для нового поколения высокотермо- и окислительностойкой керамики: дис. ... д-ра хим. наук: 02.00.08. Щербакова Галина Игоревна. – Москва, 2009. – 352 с.
22. Щербакова, Г.И. Керамообразующие элементоорганические олигомеры – для создания современных нанокерамокомпозитов / Г.И. Щербакова, П.А. Стороженко, Д.В. Сидоров, В.В. Шатунов, М.С. Варфоломеев, Г.Ю. Юрков // *Нанотехника*. – 2013. – № 3. – С. 15-23.
23. Щербакова, Г.И. Элементоксановые олигомеры – прекурсоры для нового поколения оксидных керамических материалов / Г.И. Щербакова, П.А. Стороженко, М.С. Варфоломеев, Д.В. Сидоров // *Энциклопедия инженера-химика*. – 2013. – № 3. – С. 16-24.
24. Щербакова, Г.И. Основные достижения в синтезе керамообразующих элементоорганических олигомеров / Г.И. Щербакова, Г.Б. Сахаровская // *Химическая промышленность сегодня*. – 2015. – № 12. – С. 40-55.
25. Абакумов, Г.А. Перспективные точки роста и вызовы элементоорганической химии / Г.А. Абакумов, А.В. Пискунов, В.К. Черкасов, И.Л. Федюшкин, В.П. Анаников, Д.Б. Еремин, Е.Г. Гордеев, И.П. Белецкая, А.Д. Аверин, М.Н. Бочкарев, А.А. Трифонов, У.М. Джемилев, В.А. Дьяконов, М.П. Егоров, А.Н. Верещагин, А.М. Музафаров, А.А. Анисимов, М.Н. Темников, О.Г. Синяшин, Ю.Г. Будникова, А.Р. Бурилов, В.Ф. Миронов, П.А. Стороженко, Г.И. Щербакова, Б.А. Трофимов, С.В. Амосова, Н.К. Гусарова, В.А. Потапов, В.Б. Шур, В.С. Богданов, М.В. Андреев // *Успехи химии*. – 2018. – Т. 87, № 5. – С. 393-507.

26. Щербакова, Г.И. Металлокарбосиланы и элементоксаналюмоксаны прекурсоры компонентов наноструктурных керамокомполитов / Г.И. Щербакова, П.А. Стороженко, Д.В. Жигалов, М.С. Варфоломеев, М.Х. Блохина, Н.Б. Кутинова // Известия АН. Серия химическая. – 2020. – Т. 69, № 5. – С. 875-884.

27. Пат. РФ 2615147 С1. Способ получения органомагнийоксаналюмоксанов, связующие и пропиточные материалы на их основе / Г.И. Щербакова, Н.С. Кривцова, Н.Б. Кутинова, Т.Л. Апухтина, М.С. Варфоломеев, М.Г. Кузнецова, А.И. Драчев, П.А. Стороженко. – № 2016108609; заявл. 10.03.2016. Опубл. 04.04.2017. Бюл. № 3.

28. Щербакова, Г.И. Синтез керамообразующих органомагнийоксаналюмоксанов / Г.И. Щербакова, П.А. Стороженко, Н.С. Кривцова, Н.Б. Кутинова, Т.Л. Апухтина, М.С. Варфоломеев, М.Г. Кузнецова, А.И. Драчев, И.В. Столярова, А.А. Ашмарин // Неорганические материалы. – 2017. – Т. 53, № 11. – С. 1233-1241.

29. Shcherbakova, G.I. Preceramic organomagnesiumoxanealumoxanes: Synthesis, properties and pyrolysis / G.I. Shcherbakova, P.A. Storozhenko, T.L. Arukhtina, M.S. Varfolomeev, M.G. Kuznetsova, A.I. Drachev, A.A. Ashmarin // Polyhedron. – 2017. – Т. 135. – P. 144-152.

30. Щербакова, Г.И. Квантово-химический расчет геометрии алкокси(гидрокси)(этилацетоацетат)алюмоксана / Г.И. Щербакова, М.К. Шаухин, А.Д. Кирилин, П.А. Стороженко, А.С. Похоренко // Журнал общей химии. – 2021. – Т. 91, № 2. – С. 283-289.

31. Корнеев, Н.Н. Химия и технология алюминийорганических соединений / Н.Н. Корнеев. – Москва: Химия, 1979. – 256 с.

32. Андрианов, К.А. Кремнийорганические соединения / К.А. Андрианов. – Москва: Госхимиздат, 1955. – 520 с.

33. Андрианов, К.А. Методы элементорганической химии. Кремний. / К.А. Андрианов. – Москва: Наука, 1968. – 699 с.

34. Борисов, С.Н. Кремнеэлементорганические соединения: Производные неорганогенов / С.Н. Борисов, М.Г. Воронков, Э.Я. Лукевиц. – Ленинград: Химия, 1966. – 543 с.

35. Воронков, М.Г. Гетеросилоксаны / М.Г. Воронков, Б.Д. Малетина, В.К. Роман. – Новосибирск: Наука, 1984. – 270 с.
36. Несмеянов, А.Н. Методы элементоорганической химии. Бор, алюминий, галлий, индий, таллий / А.Н. Несмеянов, Р.А. Соколик. – Москва: Наука, 1964. – 499 с.
37. Cundy, C.S. The hydrothermal synthesis of zeolites: history and development from the earliest days to the present time / C.S. Cundy, P.A. Cox // *Chemical reviews*. – 2003. – V. 103, № 3. – P. 663-702.
38. Veith, M. Molecular Alumo-Siloxanes and base adducts / M. Veith // *Advances in Organometallic Chemistry*. – 2006. – V. 54. – P. 49-72.
39. Bonamico, M. The Crystal Structure of Aluminosiloxanes X-Ray Analysis of Compound of Formula $C_8H_{24}Al_3Br_5O_6Si_4$ / M. Bonamico, G. Dessy // *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical*. – 1968. – P. 291-297.
40. Bochkarev, V.N. Structural and special isomerism of non-classic monocyclic and bicyclic aluminoxanes / V.N. Bochkarev, A.I. Belokon // *Zhurnal Obshchei Khimii*. – 1984. – V. 54, № 11. – P. 2553-2559.
41. Белоконь, А.И. Масс-спектрометрическое изучение простейших алюмосилоксанов / А.И. Белоконь, Н.Н. Хромых, Н.Т. Иванова, В.Н. Бочкарев // *Журнал общей химии*. – 1984. – Т. 54, № 7. – С. 1555-1558.
42. Gershkokhen, S.L. Study of composition and structure of aluminium alkyl partial hydrolysis products / S.L. Gershkokhen, I.V. Chaplina, I.L. Poletaeva // *Zhurnal Obshchei Khimii*. – 1984. – V. 54. – P. 2714-2720.
43. Корнеев, Н.Н. Взаимодействие триизобутилалюминия с тетраэтоксисиланом / Н.Н. Корнеев, Г.И. Щербакова, В.Н. Бочкарев, А.И. Белоконь, А.В. Кисин, Г.М. Апалькова // *Журнал общ. химии*. – 1985. – Т. 55. – С. 589-593
44. Shcherbakova, G. Synthesis of Siloxyalumoxanes and Alumosiloxanes Based on Organosilicon Diols / G. Shcherbakova, P. Storozhenko, A. Kisin // *Molecules*. – 2017. – V. 22, № 10. – P. 1776.
45. Veith, M. Zum Reaktionsverhalten des polycyclischen Oligoalumosiloxans $[Ph_2SiO]_8[AlO(OH)]_4$ gegenüber Hexamethyldisilazan / M. Veith, A. Rammo, V. Huch, J. Biegler // *ZAAC*. – 2007. – V. 633, № 2. – P. 246-250.

46. Veith, M. Reactivity of $[(\text{Ph}_2\text{Si})_2\text{O}_3]_4[\text{Al}(\text{OH})_4]$ and $[(\text{Ph}_2\text{Si})_2\text{O}_3]_4[\text{Al}(\text{OLi})_4]$ towards NaOEt and LiOH. Synthesis of new twelve-membered alumopolysiloxane rings / M. Veith, H. Smail, V. Huch // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie.* – 2008. – V. 634, № 15. – P. 2867-2872.
47. Veith, M. Condensation reaction through base assistance within $(\text{Ph}_2\text{SiO})_8[\text{AlO}(\text{OH})_4]$ / M. Veith, D. Kolano, T. Kirs, V. Huch // *Journal of Organometallic Chemistry.* – 2010. – V. 695, № 7. – P. 1074-1079.
48. Veith, M. Reactions of the Alumopolysiloxane $(\text{Ph}_2\text{SiO})_8[\text{AlO}(\text{OH})_4]$ with 4,4'-Bipyridine and Azobipyridines / M. Veith, D. Kolano, V. Huch // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie.* – 2011. – V. 637, № 12. – P. 1922-1930.
49. Veith, M. $[\text{Al}_2(\text{OH})_8]^{2-}$ Building Blocks Incorporated in Macromolecular Alumopolysiloxane Rings of the Type $[\text{O}-\text{SiPh}_2-\text{O}-\text{SiPh}_2-\text{O}-\text{Al}^+]_n$ / M. Veith, H. Hreleva-Caparrotti, F. Sahin, V. Huch, // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie.* – 2014. – V. 640, № 5. – P. 863-867.
50. Veith, M. Acid-Base Interactions of pyrazine, ethyl acetate, di-alcohols, and lysine with the cyclic alumosiloxane $(\text{Ph}_2\text{SiO})_8[\text{Al}(\text{O})\text{OH}]_4$ in view of mimicking $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})$ surface reactions / M. Veith, D. Kolano, V. Huch // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie.* – 2020. – V. 646, № 22. – P. 1846-1853.
51. Veith, M. Transformations of the polycyclic alumosiloxane $\text{Al}_2(\text{OSiPh}_2\text{OSiPh}_2\text{O})_3$ into new polycycles and Co (II) and In (III) derivatives of $(\text{Ph}_2\text{SiO})_8[\text{Al}(\text{O})\text{OH}]_4$ / M. Veith, F. Sahin, S. Nadig, V. Huch, B. Morgenstern // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie.* – 2021. – V. 647, № 18. – P. 1709-1720.
52. Aplett, A.W. Synthesis and characterization of triethylsiloxy-substituted alumoxanes: Their structural relationship to the minerals boehmite and diasporite / A.W. Aplett, A.C. Warren, A.R. Barron // *Chemistry of materials.* – 1992. – V. 4, № 1. – P. 16-182.
53. Landry, C.C. Siloxy-substituted alumoxanes: synthesis from polydialkylsiloxanes and trimethylaluminum, and application as aluminosilicate precursors / C.C. Landry, J.A. Davis, A.W. Aplett, A.R. Barron // *Journal of Materials Chemistry.* – 1993. – V. 3, № 6. – P. 597-602.

54. Gonzalez-Gallardo, S. Cyclic alumosiloxanes and alumosilicates: exemplifying the loewenstein rule at the molecular level / S. Gonzalez-Gallardo, V. Jancik, A.A. Delgado-Robles, M. Moya-Cabrera // *Inorganic Chemistry*. – 2011. – V. 50, № 10. – P. 4226-4228.

55. Андрианов, К.А. О термическом превращении алкил(арил)-ацетоксисиланов и алкилгидросиланов полиорганосилоксаны и в полиорганометаллосилоксаны / К.А. Андрианов, А.А. Жданов, С.А. Павлов // Доклады Академии наук СССР. – 1955. – Т. 102, № 1. – С. 85-88.

56. Schmidbaur, H. Zur Kenntnis der Trialkylsiloxo-aluminiumdihalogenide / H. Schmidbaur, H. Hussek, F. Schindler // *Chemische Berichte*. – 1964. – V. 97, № 1. – P. 255-269.

57. Быков, В.Т. Синтез некоторых π -хлор(π -бром)содержащих арилдиалкилсилоксиалюминийдиизопропоксидов / В.Т. Быков, Г.Я. Золотарь // Журнал общей химии. – 1968. – Т. 38. – С. 1200.

58. А.С. 610792 СССР, МКИ С01 В33/26, С04 Б 35/16. Способ получения алюмосиликатов / Н.В. Котов, В.А. Франк-Каменецкий, А.А. Рюмин, С.Б. Томилов, А.В. Калямин. – 2185474/23-26; заявл. 27.10.1975. Оpubл. 1978. – № 22.

59. Корнеев, Н.Н. Изучение реакции триизобутилалюминия с тетраэтоксисиланом / Н.Н. Корнеев, Г.И. Щербакова // Тезисы докладов Всесоюзного совещания «Металлоорганические соединения непереходных металлов в синтезе и катализе». Пермь, Россия, 1983. – С. 74.

60. Щербакова, Г.И. Расщепление связей Si-O-Si; Si-OEt и Et-OSiR₃ триизобутилалюминием / Г.И. Щербакова, А.И. Белоконь, Н.Н. Хромых, Н.Н. Корнеев, В.Н. Бочкарев // Тезисы докладов III Всесоюзного симпозиума «Строение и реакционная способность кремнийорганических соединений». Иркутск, Россия, 1985. – С. 190.

61. Щербакова, Г.И. Взаимодействие триизобутилалюминия с тетраэтоксисиланом, гексаметил- и гексаэтокси-дисилоксаном / Г.И. Щербакова, Н.Н. Корнеев, Н.Н. Хромых // Тезисы докладов III Всесоюзной конференции по металлоорганической химии. Уфа, Россия, 1985. – С. 106.

62. Щербакова, Г.И. Изучение реакций триизобутилалюминия с алкокси- и гидроксисодержащими соединениями кремния / Г.И. Щербакова, В.С. Колесов, Е.И. Шевченко // *Металлоорганические компоненты катализаторов: Сборник научных трудов ГНИИХТЭОС / НИИТЭХИМ*. Москва: Наука, 1986. – С. 79-91.

63. WEI, W. C. Phase transformation of diphasic aluminosilicate gels / W. C. WEI, J.W. Halloran // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1988. – Т. 71, № 3. – С. 166-172.

64. Корнеев, Н.Н. Взаимодействие триизобутилалюминия и изобутилалюмоксана с гидроксилсодержащими кремнийорганическими соединениями / Н.Н. Корнеев, Г.И. Щербакова // *ЖОХ*. – 1987. – Т. 57, № 3. – С. 330-335.

65. Корнеев, Н.Н. Взаимодействие кремнийорганических диолов с изобутилсодержащими алюминийорганическими соединениями / Н.Н. Корнеев, Г.И. Щербакова, В.С. Колесов, Г.Б. Сахаровская, Е.И. Шевченко // *Тезисы докладов VI Всесоюзной конференции по химии и применению кремнийорганических соединений*. Рига, Латвия, 1986. – С. 96-97.

66. Корнеев, Н.Н. Взаимодействие триизобутилалюминия и тетраизобутилалюмоксана с дифенилсиландиолом / Н.Н. Корнеев, В.С. Колесов, Г.И. Щербакова, Е.И. Шевченко, Л.Н. Баженова, Г.Б. Сахаровская // *Тезисы докладов IV Московской конференции по органической химии и технологии*. Москва, Россия, 1985. – С. 136-137.

67. Щербакова, Г.И. К вопросу о механизме реакции триизобутилалюминия с дифенилсиландиолом / Г.И. Щербакова, В.С. Колесов, А.В. Кисин, Н.Н. Корнеев // *Тезисы докладов 4 Всесоюзной конференции по металлоорганической химии*. Казань, Россия, 1988. – Ч.1. – С. 107.

68. Колесов, В.С. Изучение термического разложения металлоорганических олигомеров, содержащих Al и Si, методом термогравиметрии / В.С. Колесов, Г.И. Щербакова, Ф.Н. Вишневский, И.И. Бусько, С.П. Березняк // *Тезисы докладов V Всесоюзного совещания «Применение металлоорганических соединений для получения неорганических покрытий и материалов»*. Горький, Россия, 1987. – С.206-207.

69. Werghi, B. Well-defined silica supported aluminum hydride: another step towards the utopian single site dream? / B. Werghi, A. Bendjeriou-Sedjerari, J. Sofack-Kreutzer, A. Jedidi, E. Abou-Hamad, L. Cavallo, J.M. Basset // *Chemical science*. – 2015. – V. 6, № 10. – P. 5456-5465.

70. Сахаровская, Г.Б. О реакции полиорганосилоксандиолов с триалкилалюминием / Г.Б. Сахаровская, Н.Н. Корнеев, Д.В. Назарова, М.Б. Соболевский // *Пластмассы*. – 1964. – № 7. – С. 21-23.

71. Сахаровская, Г.Б. Синтез и некоторые свойства полиалюмоорганосилоксанов / Г.Б. Сахаровская, Н.Н. Корнеев, А.Ф. Попов // *Пластмассы*. – 1966. – № 10. – С. 23-25.

72. Vyazankin, N.S. Reactions of triethylsilanethiol and the related compounds with triethyl-aluminium, gallium and indium / N.S. Vyazankin, M.N. Bochkarev, A.I. Charov // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 1971. – V. 27. – P. 175-180.

73. Пат. 3966 Япония, МКИ 16В953, С07. Получение триалкилсилоксиалюминийдиалкилов из триалкилсиланов и триалкилалюминия / Ивасаки Коитиро, Кимура Харутака. *РЖХим*. 1972. 1Н 87П.

74. Панкратова, В.Н. Термическое разложение некоторых гетеросилоксанов кадмия и алюминия / В.Н. Панкратова, Л.П. Степовик, И.В. Ломакова, Л.А. Погодина // *Журнал общей химии*. – 1972. – Т.42, Вып. 8. – С. 1752-1755.

75. Галиуллина, Р.Ф. Получение и реакции термического разложения трибензилсилоксипроизводных цинка, кадмия и алюминия / Р.Ф. Галиуллина, В.Н. Панкратова, Л.П. Степовик, В.А. Додонов // *Журнал общей химии*. – 1981. – Т. 51, Вып. 1. – С. 74-79.

76. А.С. 132634 СССР, МКИ С 07f , 12/0, 26/03. Способ получения триалкилсилоксиалкоксипроизводных алюминия и титана из триалкилсиланола и алкилортотитаната или алкоголята алюминия / З.Н. Нудельман, А.С. Новиков. – № 666980/23; заявл.16.05.60. Опубл. Б.И. – 1960. – № 20. – С. 74.

77. Schmidbaur, H. Heterosiloxane des galliums und indiums / H. Schmidbaur, F. Schindler // *Chemische Berichte* – 1966. – V. 99, № 7. – P. 2178-2186.

78. Bartholin, M. Polycondensats aluminoorganosiloxaniques / M. Bartholin // *Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae.* – 1970. – V.65, № 3. – P. 239-244.
79. Жданов, А.А. Исследования в области полиэлементоорганосилоксанов: дис ... д-ра. хим. наук: 02.00.00. Жданов Александр Александрович – Москва, 1967. – 397 с.
80. Хелевина, О.Г. Структурирование олигоалюмосилоксанов / О.Г. Хелевина, А.С. Малясова, М.В. Ишуткина // *Журнал прикладной химии.* – 2013. – Т. 86, № 2. – С. 155-160.
81. А.С. 231119 СССР, МКИ С 08g. Способ получения алюмосилоксановых полимеров / А.И. Гинак, Л.А. Митрофанов, В.Д. Лобнов, А.В. Карлин, Э.В. Коган. – № 962118/23-5; заявл. 03.12.1964. Оpubл. Б.И. 1968. – № 35. – С. 86.
82. А.С. 358336 СССР. МКИ C08g 31/28. Способ получения пеногасящих полиорганосилоксанов / Н.В. Введенский, Л.Д. Митрофанов, А.В. Карлин. – № 1452353/23-5; заявл. 22.06.1970; – Оpubл. Б.И. 1972. – № 34. – С. 82.
83. Andrianov, K.A. Synthesis of new polymers with inorganic chains of molecules / K.A. Andrianov, A.A. Zhdanov // *Journal of Polymer science.* – 1958. – V. 30. – P. 513-524.
84. Пат. 1778944 А1 РФ, МКИ 6 В22С1/16. Суспензия для изготовления огнеупорных оболочковых форм. / Н.Н. Корнеев, Г.И. Щербакова, В.С. Колесов, Герливанов В.Г. Н.Н. Алехин, Т.И. Горшкова, Г.И. Лопашова, Я.И. Сироткин, М.Г. Зернова. – № 4809261/02; заявл. 10.02.1990; опубл. 10.02.1997.
85. Smail, H. Reactivity of alumosiloxanes for the synthesis of new metal derivatives : ... дис.: Hakima Smail. – Universität des Saarlandes, 2008.
86. Mouyane, M. Sintering behavior of magnesium aluminate spinel $MgAl_2O_4$ synthesized by different methods / M. Mouyane, B. Jaber, B. Bendjemil, J. Bernard, D. Houivet, J.G. Noudem // *International Journal of Applied Ceramic Technology.* – 2019. – V. 16, № 3. – P. 1138-1149.
87. Шаскольская, М.П. Кристаллография: Учеб. пособие для вузов. 2-е изд., перераб. и доп./М.П. Шаскольская. – Москва: Высшая Школа, 1984. – 376с.

88. Ganesh, I. A review on magnesium aluminate (MgAl_2O_4) spinel: synthesis, processing and applications / I. Ganesh // International Materials Reviews. – 2013. – V. 58, № 2. – P. 63-112.

89. Rubat du Merac, M. Fifty years of research and development coming to fruition; unraveling the complex interactions during processing of transparent magnesium aluminate (MgAl_2O_4) spinel / M. Rubat du Merac, H.J. Kleebe, M.M. Müller, I.E. Reimanis // Journal of the American Ceramic Society. – 2013. – V. 96, № 11. – P. 3341-3365.

90. MgAl_2O_4 - Spinel: Interactive 3D Structure [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.chemtube3d.com/spinelfinal/>.

91. Shi, Z. A review on processing polycrystalline magnesium aluminate spinel (MgAl_2O_4): Sintering techniques, material properties and machinability / Z. Shi, Q. Zhao, B. Guo, T. Ji, H. Wang // Materials & Design. – 2020. – V. 193. – P. 108858.

92. Biswas, P. Processing of infrared transparent magnesium aluminate spinel: an overview / P. Biswas, R. Johnson, Y.R. Mahajan, G. Padmanabham // Handbook of Advanced Ceramics and Composites: Defense, Security, Aerospace and Energy Applications. – 2020. – P. 495-531.

93. Лукин, Е.С. Технология, свойства и применение оптически прозрачной оксидной керамики: перспективы развития / Е.С. Лукин, Н.А. Попова, В.С. Глазачев, Л.Т. Павлюкова, Н.А. Куликов // Конструкции из композиционных материалов. – 2015. – №3. – С. 24-36.

94. Сенина, М.О. Способы синтеза порошков алюмомагниевого шпинели для получения оптически прозрачной керамики (обзор) / М.О.Сенина, Д.О. Лемешев, В.А. Колесников // Стекло и керамика. – 2017. – № 10. – С. 19-25.

95. Сенина, М.О. Исследование влияния уплотняющих добавок различного механизма действия на спекание керамики из алюмомагниевого шпинели: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.11.Сенина Марина Олеговна. – Москва, 2020. –140с

96. Benitez, T. Transparent ceramic and glass-ceramic materials for armor applications / T. Benitez, S.Y. Gómez, A.P.N. de Oliveira, N. Travitzky, D. Hotza // Ceramics International. – 2017. – V. 43, № 16. – P. 13031-13046.

97. Obradović, N. The effect of mechanical activation on synthesis and properties of MgAl_2O_4 ceramics / N. Obradović, W.G. Fahrenholtz, S. Filipović, D. Kosanović, A. Dapčević, A. Đorđević, I. Balać, V.B. Pavlović. // *Ceramics International*. – 2019. – V. 45, № 9. – P. 12015-12021.
98. Alvar, E.N. Mesoporous nanocrystalline MgAl_2O_4 spinel and its applications as support for Ni catalyst in dry reforming / E.N. Alvar, M. Rezaei // *Scripta Materialia*. – 2009. – T. 61, № 2. – C. 212-215.
99. Sanjabi, S. Synthesis and characterization of nanocrystalline MgAl_2O_4 spinel via modified sol–gel method / S. Sanjabi, A. Obeydavi // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2015. – T. 645. – C. 535-540.
100. Habibi, N. Low-temperature synthesis of mesoporous nanocrystalline magnesium aluminate (MgAl_2O_4) spinel with high surface area using a novel modified sol-gel method / N. Habibi, Y. Wang, H. Arandiyani, M. Rezaei // *Advanced Powder Technology*. – 2017. – T. 28, № 4. – C. 1249-1257.
101. Song, J. LDH derived MgAl_2O_4 spinel supported Pd catalyst for the low-temperature methane combustion: Roles of interaction between spinel and PdO / J. Song, S. Wang, Y. Xu, Q. Liu // *Applied Catalysis A: General*. – 2021. – V. 621. – P. 118211.
102. Pappas, J.M. Porosity characterization of additively manufactured transparent MgAl_2O_4 spinel by laser direct deposition / J.M. Pappas, X. Dong // *Ceramics International*. – 2020. – T. 46, № 5. – C. 6745-6755.
103. Пат. 350016. France. Refractory Products and Method of Fabrication / A. De Karisheff. Опыбл. 24.08.1905.
104. Rankin, G.A. The ternary system $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ / G.A. Rankin, H.E. Merwin // *Journal of the American Chemical Soc.* – 1916. – V. 38, № 3. – P. 568-588.
105. Milani, S.S. Synthesis and characterization of MgAl_2O_4 spinel precursor sol prepared by inorganic salts / S.S. Milani, M.G. Kakroudi, N.P. Vafa, S. Rahro, F. Behboudi // *Ceramics International*. – 2021. – V. 47, № 4. – P. 4813-4819.
106. Behera, S.K. Synthesis of magnesium-aluminium spinel from autoignition of citrate-nitrate gel / S.K. Behera, P. Barpanda, S.K. Pratihari, S. Bhattacharyya // *Materials letters*. – 2004. – V. 58, № 9. – P. 1451-1455.

107. Haijun, Z. The low temperature preparation of nanocrystalline $MgAl_2O_4$ spinel by citrate sol-gel process / Z. Haijun, J. Xiaolin, L. Zhanjie, L. Zhenzhen // *Materials Letters*. – 2004. – V. 58, № 10. – P. 1625-1628.
108. Debsikdar, J.C. Preparation of transparent non-crystalline stoichiometric magnesium aluminate gel-monolith by the sol-gel process / J.C. Debsikdar // *Journal of materials science*. – 1985. – V. 20, № 12. – P. 4454-4458.
109. Naskar, M.K. Magnesium aluminate ($MgAl_2O_4$) spinel powders from water-based Sols / M.K. Naskar, M. Chatterjee // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2005. – V. 88, № 1. – P. 38-44.
110. Li, J.G. Fabrication of translucent magnesium aluminum spinel ceramics / J.G. Li, T. Ikegami, J.H. Lee, T. Mori // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2000. – T. 83, № 11. – P. 2866-2868.
111. Guo, J. Novel synthesis of high surface area $MgAl_2O_4$ spinel as catalyst support / J. Guo, H. Lou, H. Zhao, X. Wang, X. Zheng // *Materials Letters*. – 2004. – V. 58, № 12-13. – P. 1920-1923.
112. Păcurariu, C. New synthesis methods of $MgAl_2O_4$ spinel / C. Păcurariu, I. Lazău, Z. Ecsedi, R. Lazău, P. Barvinschi, G. Mărginean // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2007. – V. 27, № 2-3. – P. 707-710.
113. Сенина, М.О. Способы синтеза порошков алюмомагниево́й шпинели для получения оптически прозрачной керамики (обзор) / М.О. Сенина, Д.О. Лемешев // *Успехи в химии и хим. технологии*. – 2016. – Т. 30, № 7 (176). – С. 101-103.
114. Baruah, B. Synthesis of magnesium aluminate spinel—An overview / B. Baruah, S. Bhattacharyya, R. Sarkar // *International Journal of Applied Ceramic Technology*. – 2023. – V. 20, № 3. – P. 1331-1349.
115. Wagner, C. The mechanism of formation of ionic compounds of higher order (double salts, spinel, silicates) / C. Wagner // *Zeitschrift fur Physikalische Chemie*. – 1936. – V. 34. – P. 209-316.
116. Nakagawa, Z. Effect of corundum/periclase sizes on expansion behaviour during synthesis of spinel / Z. Nakagawa, N. Enomoto, Y. I-S, K. Asano // *UNITECR'95 Congress. Proc. Unified Int. Tech. Conf. on Refractories*. – 1995. – V. 4.

117. Navias, L. Preparation and properties of spinel made by vapor transport and diffusion in the system $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ / L. Navias // Journal of the American Ceramic Society. – 1961. – V. 44, № 9. – P. 434-446.
118. Rossi, R.C. Epitaxial growth of spinel by reaction in the solid state / R.C. Rossi, R.M. Fulrath // Journal of the American Ceramic Society. – 1963. – V. 46, № 3. – P. 145-149.
119. Yamaguchi, G. Some aspect of solid state reaction of spinel formation in the system $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ / G. Yamaguchi, K. Shirasuka, M. Munekata // Journal of the Ceramic Society of Japan. – 1971. – V. 79. – P. 64.
120. Whitney II, W. P. Interdiffusion studies in the system $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ / W.P. Whitney II, V.S. Stubican // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1971. – V. 32, № 2. – P. 305-312.
121. Murphy, S.T. Cation diffusion in magnesium aluminate spinel / S. T. Murphy, B.P. Uberuaga, J.B. Ball, A.R. Cleave, K.E. Sickafus, R. Smith, R.W. Grimes // Solid State Ionics. – 2009. – V. 180, № 1. – P. 1-8.
122. Bailey, J.T. Sintered spinel ceramics / J.T. Bailey // Bulletin of the American Ceramic Society. – 1968. – V. 47. – P. 1025-1029.
123. Bakker, W.T. Reactive magnesia spinel, preparation and properties / W.T. Bakker, J.G. Lindsay // Bulletin of the American Ceramic Soc.–1967. – P.1094-1097.
124. Sarkar, R. Effect of compositional variation and fineness on the densification of $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ compacts / R. Sarkar, G. Banerjee // Journal of the European Ceramic Society. – 1999. – V. 19, № 16. – P. 2893-2899.
125. Sarkar, R. Effect of attritor milling on the densification of magnesium aluminate spinel / R. Sarkar, S.K. Das, G. Banerjee // Ceramics International. – 1999. – V. 25, № 5. – P. 485-489.
126. Sarkar, R. Magnesium aluminate spinel from single stage sintering / R. Sarkar, G. Banerjee // Science of Sintering. – 2000. – V. 32, № 2. – P. 61-68.
127. Mohan, S.K. Study on the formation and densification of magnesium aluminate spinel using commercial grade reactants: effect of planetary milling / S.K. Mohan, R. Sarkar // Journal of the Australian Ceramic Society. – 2016. – V. 52. – P. 138-147.

128. Ganesh, I. Formation and densification behavior of MgAl_2O_4 spinel: the influence of processing parameters / I. Ganesh, S.M. Olhero, A.H. Rebelo, J.M.F. Ferreira // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2008. – V. 91, № 6. – P. 1905-1911.
129. Kong, L.B. MgAl_2O_4 spinel phase derived from oxide mixture activated by a high-energy ball milling process / L.B. Kong, J. Ma, H. Huang // *Materials letters*. – 2002. – V. 56, № 3. – P. 238-243.
130. Zhihui, Z. Influence of mechanical activation of Al_2O_3 on synthesis of magnesium aluminate spinel / Z. Zhihui, L.I. Nan // *Science of Sintering*. – 2004. – V. 36, № 2. – P. 73-79.
131. Tavangarian, F. Mechanical activation assisted synthesis of nanostructure MgAl_2O_4 from gibbsite and lansfordite / F. Tavangarian, G. Li // *Powder technology*. – 2014. – V. 267. – P. 333-338.
132. Tavangarian, F. Synthesis and characterization of pure nanocrystalline magnesium aluminate spinel powder / F. Tavangarian, R. Emadi // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2010. – V. 489, № 2. – P. 600-604.
133. Лукин, Е.С. Современная высокоплотная оксидная керамика с регулируемой структурой. Часть I. Влияние агрегации порошков оксидов на спекание и микроструктуру керамики / Е.С. Лукин // *Огнеупоры и техническая керамика*. – 1996. – № 2. – С. 9-18.
134. Лукин, Е.С. Теоретические основы получения и технология оптически прозрачной керамики: учебное пособие / Е.С. Лукин. – Москва: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1982. – 36 с.
135. Bratton, R.J. Coprecipitates Yielding MgAl_2O_4 Spinel Powders / R.J. Bratton // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1969. – V. 48. – P. 759-762.
136. Bratton, R.J. Sintering and grain-growth kinetics of MgAl_2O_4 / R.J. Bratton // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1971. – V. 54, № 3. – P. 141-143.
137. Hokazono, S. The sintering behaviour of spinel powders produced by a homogeneous precipitation technique / S. Hokazono, K. Manako, A. Kato // *British ceramic. Transactions and journal*. – 1992. – V. 91, № 3. – P. 77-79.

138. Schreyeck, L. Influence of the synthesis route on MgAl_2O_4 spinel properties / L. Schreyeck, A. Wlosik, H. Fuzellier // *Journal of Materials Chemistry*. – 2001. – V. 11, № 2. – P. 483-486.
139. Li, J.G. A wet-chemical process yielding reactive magnesium aluminate spinel (MgAl_2O_4) powder / J.G. Li, T. Ikegami, J.H. Lee, T. Mori, Y. Yajima // *Ceramics international*. – 2001. – V. 27, № 4. – P. 481-489.
140. Zawrah, M.F. Synthesis and characterization of nano MgAl_2O_4 spinel by the co-precipitated method / M.F. Zawrah, H. Hamaad, S. Meko // *Ceramics International*. – 2007. – V. 33, № 6. – P. 969-978.
141. Wajler, A. Study of magnesium aluminate spinel formation from carbonate precursors / A. Wajler, H. Tomaszewski, E. Drożdż-Cieśla, H. Węglarz, Z. Kaszkur // *Journal of the european ceramic society*. – 2008. – V. 28, № 13. – P. 2495-2500.
142. Rashad, M.M. A novel approach for synthesis of nanocrystalline MgAl_2O_4 powders by co-precipitation method / M.M. Rashad, Z.I. Zaki, H. El-Shall // *Journal of Materials Science*. – 2009. – V. 44. – P. 2992-2998.
143. Burtan, N. Spinel powders through modified coprecipitation / N. Burtan, S. Vlaicu // *Keramische Zeitschrift*. – 1994. – V. 46, № 2. – P. 85-88.
144. Serivalsatit, K. Synthesis of magnesium aluminate spinel nanoparticles by co-precipitation method: the influences of precipitants / K. Serivalsatit, S. Teerasoradech, A. Saelee // *Suranaree Journal of Science and Technology*. – 2012. – V. 19. – P. 265-270.
145. Tomilov, N.P. Synthesis of MgAl_2O_4 from coprecipitated hydroxides / N.P. Tomilov, E.T. Devyatkina // *Inorganic Materials*. – 1990. – V. 26, №12. – P. 2200-2204.
146. Lebedovskaya, E.G. Low Temperature Synthesis of Magnesium Aluminate Spinel; Nizkotemperaturnyj sintez magnij-alyuminievoj shpineli / E.G. Lebedovskaya, S.V. Gabelkov, L.M. Litvinenko, D.S. Logvinkov, A.G. Odejchuk, M.A. Mironova, R.V. Tarasov // *Voprosy Atomnoj Nauki i Tekhniki*. – 2006.
147. Govha, J. Effects of calcination temperature on properties of Mg-Al mixed oxide nanoparticle / J. Govha, T.B. Narasaiah, P. Kumar // *Materials Today: Proceedings*. – 2015. – V. 2, № 9. – P. 4328-4333.

148. Kuznetsov, S.V. Synthesis of $MgAl_2O_4$ nanopowders / S.V. Kuznetsov, P.P. Fedorov, V.V. Voronov, V.V. Osiko // *Inorganic materials*. – 2011. – V. 47. – P. 895-898.

149. Rufner, J. Synthesis and sintering behavior of ultrafine (< 10 nm) magnesium aluminate spinel nanoparticles / J. Rufner, D. Anderson, K. Van Benthem, R.H. Castro // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2013. – V. 96, №. 7. – P. 2077-2085.

150. Saelee A. Synthesis and sintering of magnesium aluminate spinel nanopowders prepared by precipitation method using ammonium hydrogen carbonate as a precipitant / A. Saelee, S. Jiemsirilerts, S. Jinawath, K. Serivalsatit // *Key Engineering Materials*. – 2016. – V. 690. – P. 224-229.

151. Golyeva E. V. Nanopowders of aluminum-magnesium spinel doped with europium (3+) ions: Synthesis by hydroxocarbonates coprecipitation and study of their physicochemical properties / E.V. Golyeva, I.E. Kolesnikov, M.D. Mikhailov, I.A. Sokolov, A.A. Man'shina // *Russian Journal of General Chemistry*. – 2016. – V. 86. – P. 2728-2729.

152. Dash, S. Preparation of $MgAl_2O_4$ Spinel through different wet chemical methods and study of its densification behavior: дис. ... д-ра. наук (Ceram. Eng.). Subrat Dash. – India, 2016.

153. Viswanathan, T. Synthesis of magnesium aluminate spinel nanocrystallites by co-precipitation as function of pH and temperature / T. Viswanathan, S. Pal, A. Rahaman // *Sādhanā*. – 2020. – V. 45. – P. 1-6.

154. Баранчиков, А. Е. Криохимический метод синтеза неорганических материалов / А.Е. Баранчиков, А.Н. Баранов // *Химические методы синтеза неорганических веществ и материалов*. – 2011. – С. 3.

155. Третьякова, А.Ю. К 80-летию со дня рождения академика Юрия Дмитриевича Третьякова / А.Ю. Третьякова // *Журнал неорганической химии*. – 2011. – Т. 56, № 9. – С. 1411-1414.

156. Brinker, C.J. Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing / C.J. Brinker, G.W. Scherer. – San Diego, CA: Academic Press, 1991. – 928 pp.

157. Файков, П.П. Синтез и спекаемость порошков в системе $MgOAl_2O_3$, полученных золь-гель методом: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.11. Файков Павел Петрович. – Москва, 2007. – 165 с.
158. Lepkova, D. Preparation and properties of ceramics from magnesium spinel by sol-gel technology / D. Lepkova, A. Batarjav, B. Samuneva, Y. Ivanova, L. Georgieva // *Journal of materials science*. – 1991. – V. 26. – P. 4861-4864.
159. Varnier, O. Sol-gel synthesis of magnesium aluminum spinel from a heterometallic alkoxide / O. Varnier, N. Hovnanian, A. Larbot, P. Bergez, L. Cot, J. Charpin // *Materials Research Bulletin*. – 1994. – V. 29, № 5. – P. 479-488.
160. Shiono, T. Deformation mechanism of fine-grained magnesium aluminate spinel prepared using an alkoxide precursor / T. Shiono, H. Ishitomi, Y. Okamoto, T. Nishida // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2000. – V. 83, № 3. – P. 645-647.
161. Yuan, Y. Synthesis of $MgAl_2O_4$ spinel nanometer powder via biology polysaccharide assisted sol-gel process / Y. Yuan, S. Zhang, W. You // *Journal of sol-gel science and technology*. – 2004. – V. 30. – P. 223-227.
162. Ye, G. Synthesis of $MgAl_2O_4$ spinel powder by combination of sol-gel and precipitation processes / G. Ye, G. Oprea, T. Troczynski // *Journal of the american ceramic society*. – 2005. – V. 88, № 11. – P. 3241-3244.
163. Khalil, N.M. Sintering, mechanical and refractory properties of MA spinel prepared via co-precipitation and sol-gel techniques / N.M. Khalil, M.B.Hassan, E.M.M. Ewais, F.A. Saleh // *Journal of alloys and compounds*. – 2010. – V. 496, № 1-2. – P. 600-607.
164. Khalil, N.M. Preparation and characterization of Nano spinel powder via co-precipitation and sol-gel techniques / N.M. Khalil, M.B. Hassan, F.S. Ali, M.M.E. Shakdofa // *Main Group Chemistry*. – 2013. – V. 12, № 4. – P. 331-347.
165. Sanjabi, S. Synthesis and characterization of nanocrystalline $MgAl_2O_4$ spinel via modified sol-gel method / S. Sanjabi, A. Obeydavi // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2015. – V. 645. – P. 535-540.

166. Zarazúa-Villalobos, L. Synthesis of magnesium aluminate spinel nanopowder by sol-gel and low-temperature processing / L. Zarazúa-Villalobos, L. Téllez-Jurado, N. Vargas-Becerril, G. Fantozzi, H. Balmori-Ramírez // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. – 2018. – V. 85. – P. 110-120.

167. Khomidov, F.G. Peculiarities of sol-gel synthesis of aluminum-magnesium spinel / F.G. Khomidov, Z.R. Kadyrova, K.L. Usmanov, S.M. Niyazova, B.T. Sabirov // *Glass and Ceramics*. – 2021. – V. 78. – P. 251-254.

168. Zhang, S. Effects of soluble Cr_2O_3 doping on the glass structure, microstructure, crystallization behavior, and properties of $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ sapphirine glass ceramics / S. Zhang, Y. Zhang, Z. Qu // *Materials Chemistry and Physics*. – 2020. – V. 252. – P. 123115.

169. Закаланный, А.В. Синтез ситаллов на основе $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ системы с образованием кристаллической фазы-сапфирина / А.В. Закаланный, В.Н. Сигаев, В.И. Савинков, Р.О. Алексеев // *Успехи в химии и хим. технологии*. – 2016. – Т. 30, № 7 (176). – С. 41-43

170. Valášková, M. Clays, clay minerals and cordierite ceramics-A review / M. Valášková // *Ceramics-Silikáty*. – 2015. – V. 59, № 4. – P. 331-340.

171. Gregory, A.G. The crystallisation of cordierite glass: Part 1. A review of glass crystallisation theory with particular reference to glass-ceramics from the $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system / A.G. Gregory, T.J. Veasey // *Journal of Materials Science*. – 1971. – V. 6. – P. 1312-1321.

172. Князьян, Н.Б. Исследование процесса кристаллизации стекол системы $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ для синтеза кордиеритовых ситаллов / Н.Б. Князьян, Г.Г. Манукян, Е.В. Кумкумаджян, Л.Е. Меликсетян // *Труды Кольского научного центра РАН*. – 2015. – № 5 (31). – С. 112-116.

173. Baik, D.S. Mechanical properties of mica glass-ceramics / D.S. Baik, K.S. No, J.S.-S. Chun, Y.J. Yoon // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1995. – V. 78, № 5. – P. 1217-1222.

174. Ghitulica, C. Preparation and characterization of cordierite powders / C. Ghitulica, E. Andronescu, O. Nicola, A. Dicea, M. Birsan // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2007. – V. 27, № 2-3. – P. 711-713.

175. Janković-Častvan, I. Phase transformation in cordierite gel synthesized by non-hydrolytic sol–gel route / I. Janković-Častvan, S. Lazarević, D. Tanasković, A. Orlović, R. Petrović // *Ceramics International*. – 2007. – V. 33, № 7. – P. 1263-1268
176. Zalapa-Garibay, A.M. Effect of NiO and MoO₃ addition on the crystallinity and mechanical properties of α -cordierite and β -cordierite in the MgO-Al₂O₃-SiO₂ system / A.M. Zalapa-Garibay, D. Torres-Torres, A.M. Arizmendi-Morquecho, S.Y. Reyes-López // *Results in Physics*. – 2019. – V. 13.
177. Dong, X. Influence of Mg₂SiO₄ addition on crystal structure and microwave properties of Mg₂Al₄Si₅O₁₈ ceramic system / X. Dong, C. Sun, H. Yang, L. Yang, Sh. Zhang // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2018. – V. 29, № 20. – P. 17967-17973.
178. Winter, W. TEM investigation of cordierite crystallization from a glass powder with composition Mg₂Al₄Si₁₁O₃₀ / W. Winter, A. Berger, G. Müller, W. Pannhorst // *Journal of the European Ceramic Society*. – 1995. – V. 15, № 1. – P. 65-70.
179. Li, S. Fabrication of textured cordierite ceramics with low thermal expansion coefficient and custom structure via vat photopolymerization / S. Li, C. Bao, R. Liu, W. Dong // *Ceramics Int.* – 2023. – V. 49, № 24. – P. 40729-40737.
180. Gallo, L.S.A. Transparent glass–ceramics for ballistic protection: materials and challenges / L.S.A. Gallo, M.O.V. Boas, A.C. Rodrigues, F.C. Melo, E.D. Zanotto // *Journal of Materials Research and Technology*. – 2019. – V. 8, № 3. – P. 3357-3372.
181. Sant'ana-Gallo, L. Microstructure and mechanical properties of glass-ceramics from the MgO-Al₂O₃-SiO₂ system for ballistic protection: дис. ... Leonardo Sant'ana-Gallo. – Brazil, 2016.
182. Pan, Y. Direct ink writing of porous cordierite honeycomb ceramic / Y. Pan, P. Zhu, R. Wang, B. Li, Y. Yao // *Ceramics International*. – 2019. – V. 45, № 12. – P. 15230-15236.
183. Балкевич, В.Л. Техническая керамика / В.Л. Балкевич. – Москва: Стройиздат, 1984. – 256 с.

184. Хабас, Т.А. Низкотемпературный синтез кордиеритовой фазы в керамических массах из природного сырья / Т. А. Хабас, В. И. Верещагин, Т. Т.В. Вакалова, А.А. Кирчанов, Н.А. Куликовская, Н.Г. Кожевникова // Новые огнеупоры. – 2002. – № 4. – С. 41–48.

185. Трубников, И.Л. Использование прекурсоров в синтезе оксидных керамических материалов / И.Л.Трубников // Огнеупоры и техническая керамика. – 2003. – № 7. – С. 14-21.

186. Stoyanova, D.D. Cordierite-like catalyst supports based on clay materials / D.D. Stoyanova, D.Ch. Vladov, N.A. Kasabova, D.R. Mekhandzhiev // Kinetics and Catalysis. – 2005. – Vol. 46, № 4. – P. 609-612.

187. Avvakumov, E.G. Role of acid-base interactions in synthesis of cordierite from talc and sillimanite group minerals / E.G. Avvakumov, G.G. Lepezin, A.A. Gusev, O.B. Vinokourova // Science of Sintering. – 2013. – V. 45. – P. 273-279.

188. Al-Harbi, Omar A. Fabrication and characterization of single phase cordierite honeycomb monolith with porous wall from natural raw materials as catalyst support / Omar A. Al-Harbi, Cem Özgür, M.M. Khan // Ceramics International. – 2015. – V. 41. – P. 3526-3532.

189. Benhammou, A. Tanouti. Influence of sintering temperature on the microstructural and mechanical properties of cordierite synthesized from andalusite and talc / A. Benhammou, Y. El Hafiane, A. Abourriche, Y. Abouliatim, L. Nibou, A. Yaacoubi, B. Tanouti // Materials Letters. – 2016. – V. 172. – P. 198-201.

190. Chae, K.W. Effect of sintering atmosphere on the crystallizations, porosity, and thermal expansion coefficient of cordierite honeycomb ceramics / K.W. Chae, M.A. Son, S.J. Park, J.S. Kim, S.H. Kim // Ceramics International. – 2021. – V. 47, № 14. – P. 19526-19537.

191. Lei, Z. An application of green surfactant synergistically metal supported cordierite catalyst in denitration of selective catalytic oxidation / Z. Lei, H. Gao, X. Chang, L. Zhang, X. Wen // Journal of Cleaner Production. – 2020. – V. 249. – P. 119307

192. Zhang, X. Asymmetric porous cordierite hollow fiber membrane for microfiltration / X. Zhang, D. Fang, B. Lin, Y. Dong, G. Meng, X. Liu // Journal of Alloys and Compounds. – 2009. – V. 487, № 1-2. – P. 631-638.

193. Li, H. Near net size sintering of porous cordierite ceramics with excellent properties / H. Li, C. Li, L. Wu, H. Wang, J. Li, M. Fu, C.A. Wang // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2020. – V. 826. – P. 154121.
194. Wang, H. Synthesis of cordierite foam ceramics from kyanite tailings and simulated application effects / H. Wang, Y. Li, B. Yin, S. Li, R. Xiang, H. Luo, Z. Zhou // *Materials Today Communications*. – 2022. – V. 33. – P. 104510.
195. Nazarova, E.A. Macroporous ceramic filters from mineral raw materials for machine oils filtration / E.A. Nazarova, D.S. Alimova, V.I. Mikhaylov, E.F. Krivoshapkina, P.V. Krivoshapkin // *Ceramics International*. – 2019. – V. 45, № 7. – P. 8767-8773.
196. Li, H. Facile fabrication of cordierite-based porous ceramics with magnetic properties / H. Li, C. Li, H. Jia, G. Chen, S. Li, K. Chen, L. Qiao // *Journal of Advanced Ceramics*. – 2022. – V. 11, № 10. – P.1583-1595.
197. Lamar, R.S. Reaction and fired-property studies of cordierite compositions / R.S. Lamar, M.F. Warner // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1954. – V. 37, № 12. – P. 602-610.
198. Nakahara, M. Effect of talc grain size on microstructure of cordierite ceramics / M. Nakahara, Y. Kondo, K. Hamano // *Journal of the Ceramic Society of Japan*. – 1995. – V. 103, № 1202. – P. 1051-1056.
199. Kumar, S. Synthesis of cordierite from fly ash and its refractory properties / S. Kumar, K.K. Singh, P. Ramachandrarao // *Journal of materials science letters*. – 2000. – V. 19. – P. 1263-1265.
200. Kobayashi Y. Preparation of dense cordierite ceramics from magnesium compounds and kaolinite without additives / Y. Kobayashi, K. Sumi, E. Kato // *Ceramics International*. – 2000. – V. 26, № 7. – P. 739-743.
201. Al-Harbi, O.A. Nanosized cordierite–sapphirine–spinel glass-ceramics from natural raw materials / O.A. Al-Harbi, E.M.A. Hamzawy // *Ceramics International*. – 2014. – V. 40, № 4. – P. 5283-5288.
202. Liu, Z. Preparation of slag glass ceramic from electric arc furnace slag, quartz sand and talc under various MgO/Al₂O₃ ratios / Z. Liu, Y. Zong, J. Hou // *Advances in Applied Ceramics*. – 2016. – V. 115, № 3. – P. 144-151.

203. Chen, W. Effect of raw materials type on the sintering ability and microwave dielectric properties of $Mg_{2.15}Al_4Si_5O_{18}$ ceramics / W. Chen, X. Wei, Y. He, X. Chen, H. Zhou // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2024. – V. 35, № 12. – P. 822.
204. Терещенко, И.М. Энерго-и ресурсосберегающая технология получения кордиеритовой керамики / И.М. Терещенко, Р.Ю. Попов // *Огнеупоры и техническая керамика*. – 2007. – № 12. – С. 35-38.
205. Романова, Р.Г. Химический синтез прекурсоров кордиеритовой керамики / Р.Г. Романова, А.Ф. Дресвянников, А.Р. Абдуллина // *Вестник Казанского технологического университета*. – 2010. – № 10. – С. 680-682.
206. Menchi, A.M. Mechanism of cordierite formation obtained by the sol-gel technique / A.M. Menchi, A.N.Scian // *Material Letters*. – 2005. – V.59, № 21. – P. 2664-2667
207. Larquet, C. Metal oxysulfides: From bulk compounds to nanomaterials / C. Larquet, S. Carencu // *Frontiers in Chemistry*. – 2020. – V. 8. – P. 179.
208. Janackovic, D.J. Synthesis and formation mechanism of submicrometre spherical cordierite powders by ultrasonic spray pyrolysis / D.J. Janackovic, V. Jokanovic, L.J. Kostic-Gvozdenovic, S. Zec, D. Uskokovic // *Journal of materials science*. – 1997. – V. 32. – P. 163-168.
209. Kumar, M.S. Processing and characterization of pure cordierite and zirconia-doped cordierite ceramic composite by precipitation technique / M.S. Kumar, A.E. Perumal, T.R. Vijayaram, G. Senguttuvan // *Bulletin of Materials Science*. – 2015. – V. 38. – P. 679-688.
210. Zhang, B. Preparation low dielectric constant material of cordierite with polyacrylamide gel method / B, Zhang, C, Cao, H, Zhu, G, Li // *Journal of Materials Science*. – 2005. – V. 40. – P. 1781-1783.
211. Andrianov, N.T. Synthesis and sintering of cordierite sol-gel powders based on different magnesium salts / N.T. Andrianov, S.R. Abdel'-Gavad, N.V. Zenkova // *Glass and Ceramics*. – 2006. – V. 63. – P. 415-418.

212. Li, Y. Properties of highly porous cordierite ceramic obtained by direct foaming and gelcasting method / Y, Li, W, Cao, L, Gong, R. Zhang, X. Cheng // *Ceramics Silikaty*. – 2016. – V. 60, № 2. – P. 91-98.
213. Tabit, K. Crystallization behavior and properties of cordierite synthesized by sol-gel technique and hydrothermal treatment / K. Tabit, M. Waqif, L. Saâdi // *Journal of the Australian Ceramic Society*. – 2019. – V. 55, № 2. – P. 469-477.
214. Eskandari, M. Synthesis and characterization of nanosized pure α -cordierite glass-ceramic powders / M. Eskandari, F. Jahantigh, R. Malekfar // *Journal of the Australian Ceramic Society*. – 2018. – V. 54. – P. 243-249.
215. Nadafan, M. Study of optical constants and dielectric properties of nanocrystalline α -cordierite ceramic / M. Nadafan, R. Majidi // *Journal of Asian Ceramic Societies*. – 2020. – V. 8, № 2. – P. 502-509.
216. He, J. Digital light processing fabrication of porous cordierite ceramics from polysiloxane-based slurries / J. He, W. Zhang, W. Li, C. He // *Ceramics International*. – 2023. – V. 49, № 19. – P. 31210-31217.
217. Kok, E.K. Impact of secondary phases content on the mechanical properties of cordierite / E.K. Kok, B. Johar, L.N. Ho, Z. Yahidah // *Key Engineering Materials*. – 2017. – V. 723. – P. 650-655.
218. Dargaud, O. Structural role of Zr^{4+} as a nucleating agent in a $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ glass-ceramics: A combined XAS and HRTEM approach / O. Dargaud, L. Cormier, N. Menguy, L. Galois, G. Calas, S. Papin, L. Olivi // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2010. – V. 356, № 52-54. – P. 2928-2934.
219. Kiani, M. Effect of mechanical activation and microwave sintering on crystallization and mechanical strength of cordierite nanograins / M. Kiani, T. Ebadzadeh // *Ceramics International*. – 2015. – V. 41, № 2. – P. 2342-2347.
220. Chen, W. Red-emitting cordierite ceramic enabling general healthy warm white laser lighting / W. Chen, Y. Wang, J. Xu, X. Chen, O.B. Jensen, Q. Zhang, Z. Xia // *Laser & Photonics Reviews*. – 2024. – V. 18, № 2. – P. 2300963.

221. Бирюкова, А.А. Влияние модифицирующих добавок на синтез и свойства кордиеритомуллитовой керамики из сырья Казахстана / А.А.Бирюкова, Т.Д. Джиеналыев, А.В. Боронина, Т.А. Хабас, В.М. Погребенков // Новые огнеупоры. – 2017. – № 3. – С. 148-152.

222. Schreyer, W. Compositions and structural states of anhydrous Mg-cordierites: a re-investigation of the central part of the system $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ / W. Schreyer, J.F. Schairer // Journal of Petrology. – 1961. – V. 2, № 3. – P. 324-406.

223. Seifert, F. Stability of sapphirine: a study of the aluminous part of the system $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ / F. Seifert // The Journal of Geology. – 1974. – V. 82, № 2. – P. 173-204.

224. Foster, W.R. Synthetic Sapphirine and Its Stability Relations in the System $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ / W.R. Foster // Journal of the American Ceramic Society. – 1950. – V. 33, № 3. – P. 73-84.

225. Bishop, F.C. The composition of low-pressure synthetic sapphirine / F.C. Bishop, R.C. Newton // The Journal of Geology. – 1975. – V. 83, № 4. – P. 511-517.

226. Merlino, S. Modular features of sapphirine-type structures / S. Merlino, B.B. Zvyagin // Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials. – 1998. – V. 213, № 10. – P. 513-521.

227. Christy, A.G. The effect of composition, temperature and pressure on the stability of the 1Tc and 2M polytypes of sapphirine / A.G. Christy // Contributions to Mineralogy and Petrology. – 1989. – V. 103, № 2. – P. 203-215.

228. Boyd, F.R. Pyrope / F.R. Boyd. Carnegie Institution of Washington: Year Book, 1959. – V. 58. – С. 83-87.

229. Redaoui, D. Phase formation and crystallization kinetics in cordierite ceramics prepared from kaolinite and magnesia / D. Redaoui, F. Sahnoune, M. Heraiz, N. Saheb // Ceramics International. – 2018. – V. 44, № 4. – P. 3649-3657.

230. Gui, H. Glass forming, crystallization, and physical properties of $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ glass-ceramics modified by ZnO replacing MgO / H. Gui, C. Li, C. Lin, Q. Zhang, Z. Luo, L. Han, A. Lu // Journal of the European Ceramic Society. – 2019. – V. 39, № 4. – P. 1397-1410.

231. Liu, S. Fabrication and properties of cordierite based glass / AlN composites by sol-gel and pressureless sintering / S. Liu, H. Zhang, B. Zhang, X. Zhong, J. Ma, F. Ye // *Ceramics International*. – 2016. – V. 42, № 6. – P. 7253-7258.
232. Sarkar, R. Effect of additives on the densification of reaction sintered and presynthesised spinels / R. Sarkar, S.K. Das, G. Banerjee // *Ceramics international*. – 2003. – V. 29, № 1. – P. 55-59.
233. Mohan, S.K. A comparative study on the effect of different additives on the formation and densification of magnesium aluminate spinel / S.K. Mohan, R. Sarkar // *Ceramics International*. – 2016. – V. 42, № 12. – P. 13932-13943.
234. Sarkar, R. Additives for magnesium aluminate spinel: A review / R. Sarkar // *Interceram Refractories Manual*. – 2011. – V. 1. – P. 28-32.
235. Lepkova, D. Effect of additives on the firing and the properties of magnesium spinel ceramics / D. Lepkova, A. Baatarjav, L. Pavlova // *Interceram*. – 1993. – V. 42, № 2. – P. 89-92.
236. Rozenburg, K. Chemical interaction between LiF and MgAl₂O₄ spinel during sintering / K. Rozenburg, I.E. Reimanis, H.J. Kleebe, R.L. Cook // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2007. – V. 90, № 7. – P. 2038-2042.
237. Salem, J.A. Transparent armor ceramics as spacecraft windows / J.A. Salem // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2013. – V. 96, № 1. – P. 281-289.
238. Sarkar, R. Effect of addition of TiO₂ on reaction sintered MgO-Al₂O₃ spinels / R. Sarkar, G. Bannerjee // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2000. – V. 20, № 12. – P. 2133-2141.
239. Sarkar, R. Effect of addition of Cr₂O₃ on the properties of reaction sintered MgO-Al₂O₃ spinels / R. Sarkar, S.K. Das, G. Banerjee // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2002. – V. 22, № 8. – P. 1243-1250.
240. Sarkar, R. Reaction sintering of different spinel compositions in the presence of Y₂O₃ / R. Sarkar, H.S. Tripathi, A. Ghosh // *Materials Letters*. – 2004. – V. 58, № 16. – P. 2186-2191.
241. Mohan, S.K. Effect of ZrO₂ addition on MgAl₂O₄ spinel from commercial grade oxide reactants / S.K. Mohan, R. Sarkar // *Ceramics International*. – 2016. – V. 42, № 8. – P. 10355-10365.

242. Kim, T. Effect of additives on the sintering of MgAl_2O_4 / T. Kim, D. Kim, S. Kang // *Journal of alloys and compounds*. – 2014. – V. 587. – P. 594-599.

243. Izumi, K. Optical properties of 3d transition-metal-doped MgAl_2O_4 spinels / K. Izumi, S. Miyazaki, S. Yoshida, T. Mizokawa, E. Hanamura // *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. – 2007. – V. 76, № 7. – P. 075111.

244. Jouini, A. Optical properties of transition metal ion-doped MgAl_2O_4 spinel for laser application / A. Jouini, A. Yoshikawa, A. Brenier, T. Fukuda, G. Boulon // *Physica Status Solidi (c)*. – 2007. – V. 4, № 3. – P. 1380-1383.

245. Хомидов, Ф.Г. Золь–гель-синтез и исследование влияния добавок Y_2O_3 и Eu_2O_3 на формирование алюмомагнезиальной шпинели / Ф.Г. Хомидов, З.Р. Кадырова, Х.Л. Усманов, Ш.М. Ниязова // *Неорганические материалы*. – 2023. – Т. 59, № 6. – С. 654-661.

246. Uberuaga, B.P. Defect kinetics in spinels: long-time simulations of MgAl_2O_4 , MgGa_2O_4 , and MgIn_2O_4 / B.P. Uberuaga, D. Vacorisen, R. Smith, J.A. Ball, R.W. Grimes, A.F. Voter, K.E. Sickafus // *Physical Review B – Condensed Matter and Materials Physics*. – 2007. – V. 75, № 10. – P. 104116.

247. Dong, G. Synthesis and optical properties of chromium-doped spinel hollow nanofibers by single-nozzle electrospinning / G. Dong, X. Xiao, M. Peng, Z. Ma, S. Ye, D. Chen, J. Qiu // *RSC Advances*. – 2012. – V. 2, № 7. – P. 2773-2782.

248. Artemyeva, E.S. Luminescence of photoactivated pristine and Cr-doped MgAl_2O_4 spinel / E.S. Artemyeva, D.S. Barinov, F.M. Atitar, A.A. Murashkina, A.V. Emeline, N. Serpone // *Chemical Physics Letters*. – 2015. – V. 626. – P. 6-10.

249. Molla, A.R. Microstructure, mechanical, thermal, EPR, and optical properties of $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ spinel glass–ceramic nanocomposites / A.R. Molla, C.R. Kesavulu, R.P.S. Chakradhar, A. Tarafder, S.K. Mohanty, J.L. Rao, S.K. Biswas // *Journal of alloys and compounds*. – 2014. – V. 583. – P. 498-509.

250. Киряков, А.Н. Дефектная структура и электронно-оптические свойства прозрачной нанокерамики алюмомагниевого шпинели: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07. Киряков Арсений Николаевич – Екб., 2020. – 151 с.

251. Hao, Y. Effect of Cr^{3+} on the microstructure and photoluminescence of MgAl_2O_4 transparent ceramic / Y. Hao, S. Wang, Y. Zhang // Journal of Luminescence. – 2022. – V. 242. – P. 118542.
252. Aizawa, H. Characteristics of chromium doped spinel crystals for a fiber-optic thermometer application / H. Aizawa, N. Ohishi, S. Ogawa, E. Watanabe, T. Katsumata, S. Komuro, T. Morikawa, E. Toba // Review of Scientific Instruments. – 2002. – V. 73, № 8. – P. 3089-3092.
253. Sai, Q. Mn, Cr-co-doped MgAl_2O_4 phosphors for white LEDs / Q. Sai, C. Xia, H. Rao, X. Xu, G. Zhou, P. Xu // Journal of luminescence. – 2011. – V. 131, № 11. – P. 2359-2364.
254. Prim, S.R. Pink ceramic pigments based on chromium doped $\text{M}(\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x)\text{O}_4$, $\text{M} = \text{Mg}, \text{Zn}$, normal spinel / S.R. Prim, A. García, R. Galindo, S. Cerro, M. Llusar, M.V. Folgueras, G. Monrós // Ceramics International. – 2013. – V. 39, № 6. – P. 6981-6989.
255. Gluchowski, P. Luminescence and excitation spectra of $\text{Cr}^{3+}:\text{MgAl}_2\text{O}_4$ nanoceramics / P. Gluchowski, W. Strek // Materials Chemistry and Physics. – 2013. – V. 140, № 1. – P. 222-227.
256. Wang, T. Antioxidation and high-resolution ultrasonic temperature sensor based on $\text{Cr}^{3+}:\text{MgAl}_2\text{O}_4$ single crystal fiber / T. Wang, J. Zhang, L. Yang, G. Wang, N. Zhang, S. Wang, X. Tao // Crystal Growth & Design. – 2020. – V. 20, № 10. – P. 6763-6768.
257. Hao, Y. Effect of Y^{3+} on the photoluminescence of $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ nanopowders / Y. Hao, S. Wang, K. Zhang // Materials Chemistry and Physics. – 2020. – V. 253. – P. 123323.
258. Pratapkumar, C. Structural, photocatalytic and electrochemical studies on facile combustion synthesized low-cost nano chromium (III) doped polycrystalline magnesium aluminate spinels / C. Pratapkumar, S.C. Prashantha, V.D. Kumar, M.S. Santosh, C.R. Ravikumar, M.R. Anilkumar, X.T. Bui // Journal of Science: Advanced Materials and Devices. – 2021. – V. 6, № 3. – P. 462-471.

259. Hao, Y. Synthesis, structure and photoluminescence of sheet-like $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ / Y. Hao, Y. Zhang, S. Wang // *Inorganic Chemistry Communications*. – 2021. – V. 132. – P. 108853.
260. Alam, M.W. Chromium (III) doped polycrystalline MgAl_2O_4 nanoparticles for photocatalytic and supercapacitor applications / M.W. Alam, V.D. Kumar, C.R. Ravikumar, S.C. Prashantha, H.A. Murthy, M.A. Kumar // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 2022. – V. 161. – P. 110491.
261. Ganesh, I. Synthesis and characterization of $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-ZrO}_2$ composites / I. Ganesh, J.M.F. Ferreira // *Ceramics international*. – 2009. – V. 35, № 1. – P. 259-264.
262. Sarkar, R. Refractory technology: fundamentals and applications / R. Sarkar. – New Jersey: CRC Press, 2016, – 215 pp.
263. Ceylantekin, R. Improvements on the mechanical properties and thermal shock behaviours of MgO-spinel composite refractories by ZrO_2 incorporation / R. Ceylantekin, C. Aksel // *Ceramics International*. – 2012. – V. 38, № 2. – P. 995-1002.
264. Сальдау, П.Я. Диаграмма плавкости тройной системы $\text{ZrO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3$. К проблеме нахождения новых высокоогнеупорных материалов / П.Я. Сальдау, Н.А. Жирнова // *Записки Горного института*. – 1948. – Т. 20. – С. 59-70.
265. Kim, J. Effect of zirconium dioxide addition and nonstoichiometry on sintering and physical property of magnesium aluminate spinel: дис. ... Kim Juyoung. – United States, Case Western Reserve University, 1992. – 233 pp.
266. Ganesh, I. Effect of preparation method on sinterability and properties of nanocrystalline MgAl_2O_4 and $\text{ZrO}_2\text{MgAl}_2\text{O}_4$ materials / I. Ganesh, B. Srinivas, R. Johnson G.V.N. Rao, Y.R. Mahajan // *Br. Ceram. Trans.* – 2003. – V. 102, № 3. – P. 119-128.
267. Dos Santos, C. $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ Ceramic composite: sintering and characterization / C. dos Santos, R.D.O Magnago, F.S. Santos, S.K. Moraes, F.P. Ribeiro // *Materials Science Forum: Trans Tech Publications Ltd*, 2017. – V. 881. – P. 323-328.
268. Zhang, Y. Effects of Nano- ZrO_2 Additive on the phase transformation and densification of $\text{ZrO}_2\text{-MgAl}_2\text{O}_4$ ceramics prepared by single-stage SRS process / Y. Zhang, B. Ma, C. Su, J. Yu, G. Li, Q. Zhu // *Ceramics-Silikáty*. – 2018. – V. 62, № 1. – P. 1-7.

269. Baruah, B. Effect of incremental addition of ZrO_2 on the densification, phase formation, microstructure, and strength development of pre-reacted magnesium aluminate spinel / B. Baruah, N.K. Yadav, R. Sarkar // *Journal of Materials Engineering and Performance*. – 2024. – V. 33, № 21. – P. 11534-11544.

270. Jiang, P. A new synthetic route to $MgO-MgAl_2O_4-ZrO_2$ highly dispersed composite material through formation of $Mg_5Al_{2.4}Zr_{1.7}O_{12}$ metastable phase: synthesis and physical properties / P. Jiang, G.X. Yin, M.W. Yan, J.L. Sun, B. Li, Y. Li // *Inter. Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*. – 2017. – V. 24. – P. 332-341.

271. Пат. RU 2276155 С1. МПК C07F5/06 Способ получения полиалкоксиалюмоксанов, бескремнеземное связующее на их основе / Г.И. Щербакова, А.М. Цирлин, П.А. Стороженко, Н.К. Ефимов, Е.К.Флорина, Б.И. Шемаев, А.С. Муркина. – заявлено 21.10.04; опубл. 10.05.06.

272. Стороженко, П.А. Органоалкоксиалюмоксаны и бескремнеземное связующее на их основе / П.А. Стороженко, Г.И. Щербакова, А.М. Цирлин, А.С. Муркина, М.С. Варфоломеев, М.Г. Кузнецова, М.В. Полякова, О.П. Трохаченкова // *Неорганические материалы*. – 2007. – Т. 43, № 3. – С. 373-382.

273. Shcherbakova, G.I. Fiber-forming organoaluminumoxanes / G.I. Shcherbakova, T.L. Apukhtina, N.S. Krivtsova, M.S. Varfolomeev, D.V. Sidorov, P.A. Storozhenko // *Inorg. Mater.* – 2015. – V. 51, № 3. – P. 206-214.

274. Щербакова, Г.И. Синтез органоиттриоксаналюмоксансилоксанов, получение стекла и стеклокерамики на их основе / Г.И. Щербакова, П.А. Стороженко, Н.Б. Кутинова, Н.С. Кривцова, М.С. Варфоломеев, Т.Л. Мовчан, А.А. Ашмарин // *Неорганические материалы*. – 2014. – Т. 50, № 3. – С. 331-331.

275. Щербакова, Г.И. Магнийоксаналюмоксансилоксаны: синтез, свойства, термотрансформация / Г.И. Щербакова, А.С. Похоренко, П.А. Стороженко, А.И. Драчев, М.Г. Кузнецова, М.С. Варфоломеев, А.А. Ашмарин // *Журнал неорганической химии*. – 2021. – Т. 66, № 1. – С. 30-40.

276. Fay, R.C. Infrared and Raman spectra of some six-, and eight-coordinate acetylacetonato complexes of zirconium (IV) and hafnium (IV) / R.C. Fay, T. J. Pinnavaia // *Inorganic Chemistry*. – 1968. – V. 7, № 3. – P. 508-514.

277. Щербакова, Г.И. Zr(Hf)-оксанмагнийоксаналюмоксаны – предшественники модифицированной алюмомагниево-оксидной керамики / Г.И. Щербакова, А.С. Похоренко, П.А. Стороженко, М.С. Варфоломеев, А.И. Драчев, Д.Д. Титов, А.А. Ашмарин // Журнал неорганической химии. – 2022. – Т. 67, № 5. – С. 1-12.

278. Щербакова, Г.И. Синтез, свойства и пиролиз органоалюмооксидов, модифицированных тугоплавкими металлами / Г.И. Щербакова, А.С. Похоренко, Н.С. Кривцова, М.С. Варфоломеев, Т.Л. Апухтина, А.И. Драчев, А.А. Ашмарин, П.А. Стороженко // Журнал общей химии. – 2023. – Т. 93, № 11. – С. 2831-2840.

279. Dolati, F. Vibrational spectra of tris(acetylacetonato)chromium (III) / F. Dolati, M. Vakili, A. Ebrahimi // J. Molec. Struct.– 2015. – V. 1099. – P. 340-347.

280. Fahlman, B.D. Molecular structure of $Al_{0.916}Cr_{0.084}(acac)_3$ / B.D. Fahlman, S.G. Bott, A.R. Barron // Journal of Chemical Crystallography. – 2000. – V. 30. – P. 65-67.

281. Щербакова, Г.И. Особенности молекулярной структуры органо-хромоксидтитрийоксаналюмоксидных олигомеров / Г.И. Щербакова, М.К. Шаухин, А.Д. Кирилин, П.А. Стороженко // Известия Академии Наук Серия химическая. – 2021. – Т. 70, № 7. – С.1275-1280.

282. Storozhenko, P.A. Carbide and oxide fibers based on organoelement poly(oligo)mers / P.A. Storozhenko, G.I. Shcherbakova // Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2021. – V. 1758, № 1. – P. 012039.

283. Похоренко, А.С. Керамические композиционные материалы на основе органомагнийоксаналюмоксидсилосановых олигомеров / А.С. Похоренко, Г.И. Щербакова, М.С. Варфоломеев // Тезисы докладов Восьмой Всероссийской Каргинской конференции. Полимеры в стратегии научно-технического развития РФ. «Полимеры - 2020». Тверь, Россия, 2020. – С. 228.

284. Титов, Д.Д. Влияние добавок LiF и HfO₂ на реологические свойства алюмомагнезиальной шпинели / Д.Д. Титов, Е.А. Гуменникова, К.Д. Данилин, А.С. Похоренко, Г.И. Щербакова, А.С. Лысенков, М.Г. Фролова, Н.В. Петракова, Ю.Ф. Каргин // Тезисы докладов VIII Международной конференции с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества». Суздаль, Россия, 2020. – С. 87-89.

285. Похоренко, А.С. Оксидная керамика $x\text{MgO}-y\text{Al}_2\text{O}_3-z\text{SiO}_2$ на основе органомагнийоксаналюмоксансилоксанов / А.С. Похоренко, Г.И. Щербакова, М.С. Варфоломеев // Тезисы докладов Международной научно-технической конференции молодых ученых «Инновационные материалы и технологии». Минск, республика Беларусь, 2020г. – С. 341-344.

286. Gumennikova, E.A. Sintering mechanism and activation energy of MgAl_2O_4 synthesized by preceramic organomagnesiumoxanealumoxan / E.A. Gumennikova, D.D. Titov, G.I. Shcherbakova, A.S. Pokhorenko, A.S. Lysenkov, A.A. Konovalov, K.D. Danilin, Yu.F. Kargin, M.O. Senina // Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing. – 2021. – V. 1942, № 1. – P. 012043.

287. Титов, Д.Д. Влияние добавки Sm_2O_3 на процесс спекания MgAl_2O_4 из предкерамического Al,Mg-олигомера / Д.Д. Титов, Г.И. Щербакова, Е.А. Гуменникова, А.С. Похоренко, А.С. Лысенков, М.Г. Фролова, Ю.Ф. Каргин // Журнал неорганической химии. – 2021. – Т. 66, № 8. – С. 1032–1039.

288. Похоренко, А.С. Керамообразующие органометаллоксанмагнийоксаналюмоксаны и оптические свойства алюмомагниевого керамики на их основе / А.С. Похоренко, Г.И. Щербакова, Д.Д. Титов, М.С. Варфоломеев, П.А. Стороженко // Тезисы докладов Всероссийской научной конференции с международным участием «IV Байкальский материаловедческий форум». – Улан-Удэ, Россия, 2022. – С. 406-407.

289. Щербакова, Г.И. Элементоксаналюмоксаны – прекурсоры компонентов высокотермостойких керамокомпозитов / Г.И. Щербакова, А.С. Похоренко, М.С. Варфоломеев, М.Х. Блохина, Д.В. Жигалов, А.И. Драчев, А.А. Ашмарин, П.А. Стороженко // Тезисы докладов XXII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Федеральная территория «Сириус», Россия, 2024. – Т. 1. – С 306

290. Гуменникова, Е.А. Физико-химические свойства порошка $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-Cr}_2\text{O}_3$, полученного из Al, Mg-олигомера / Е.А. Гуменникова, М.О. Сенина, Д.Д. Титов // Успехи в химии и хим. технологии. – 2021. – Т. 35, № 4. – С. 24-26.

Спектры ЯМР

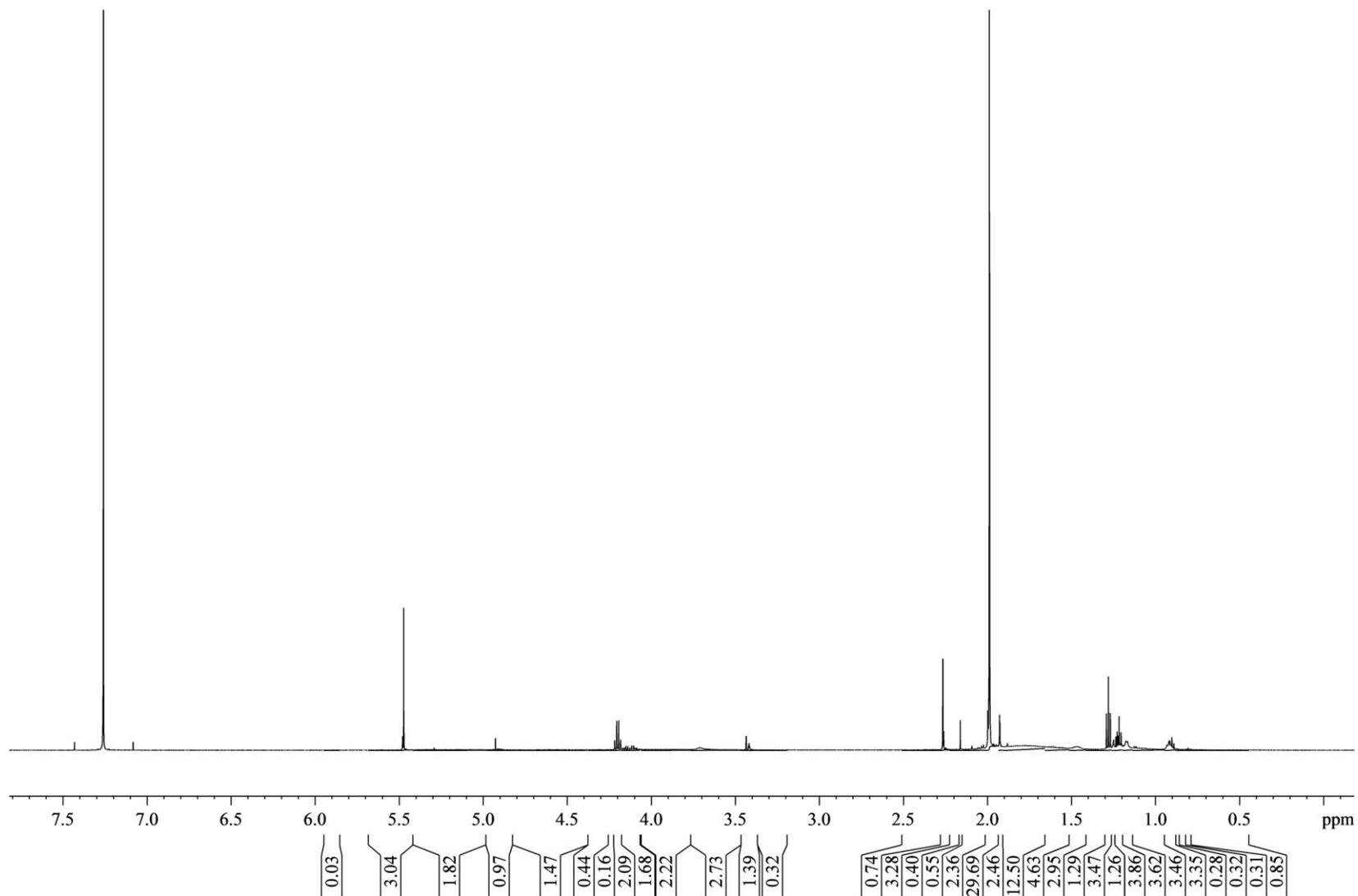


Рисунок 1 – Типичный спектр ПМР органомагниоксанолюмоксанов

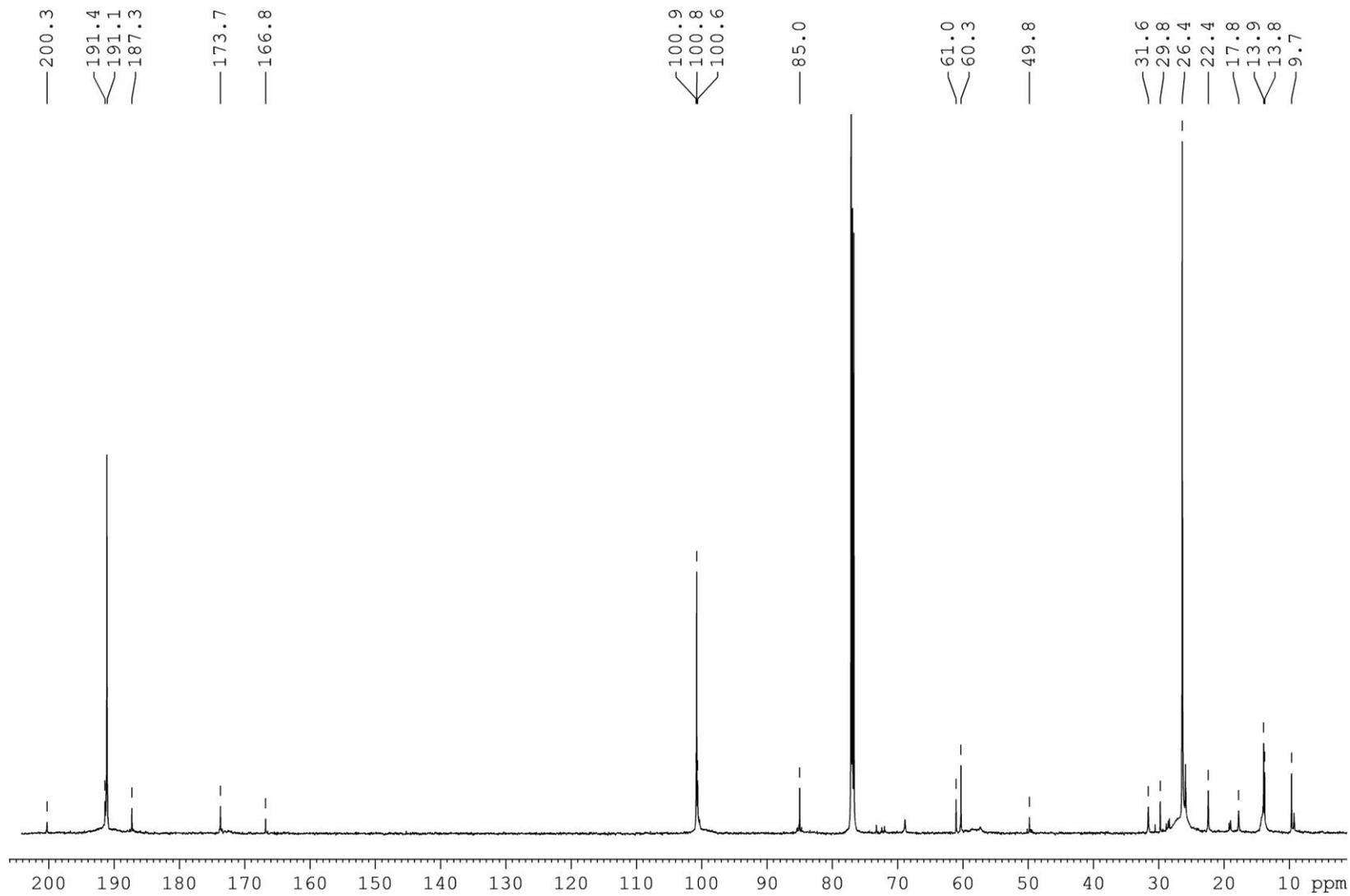


Рисунок 2 – Типичный спектр ЯМР C^{13} органомагнийоксаналюмоксанов

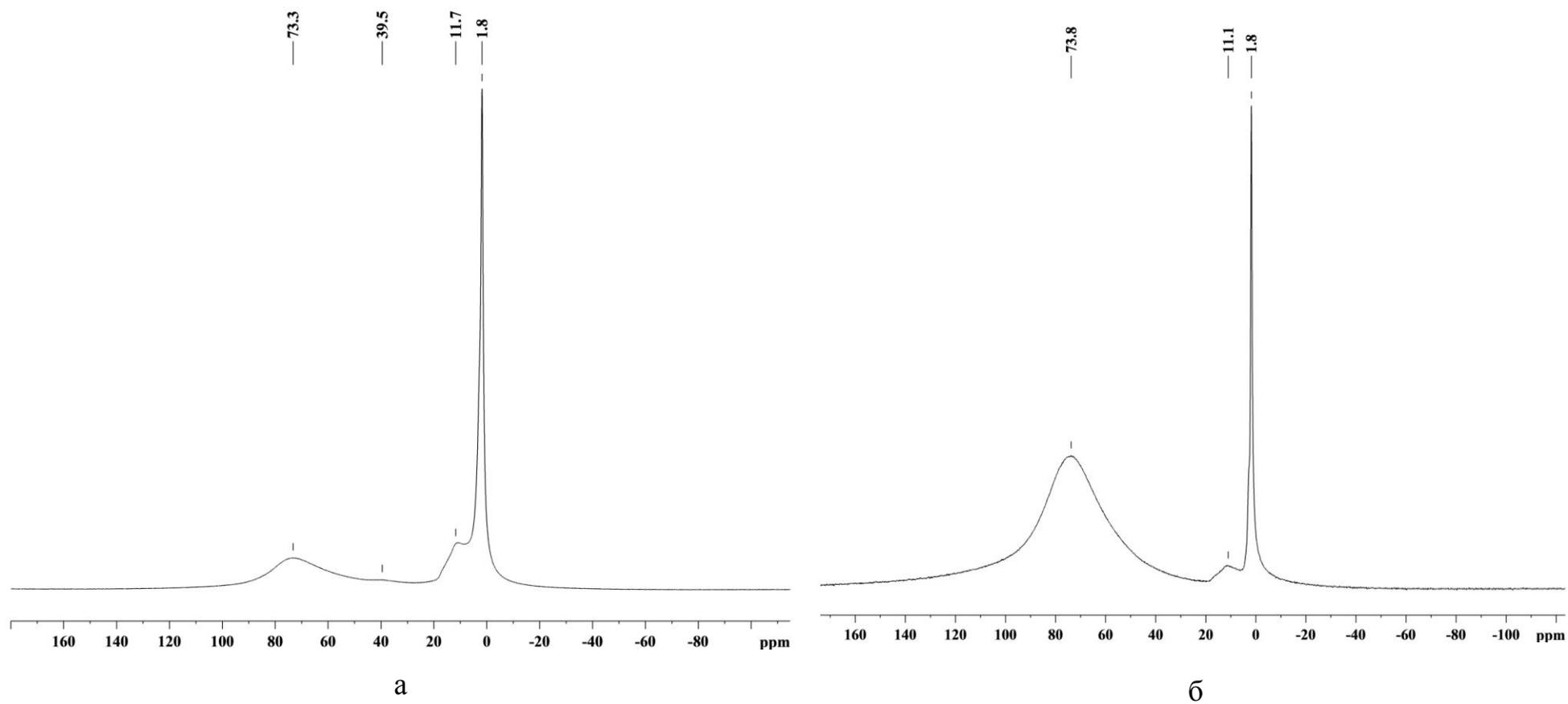


Рисунок 3 – Типичные спектры ЯМР Al^{27} органомагнийоксаналюмоксанов:

а – концентрированного раствора; б – разбавленного раствора

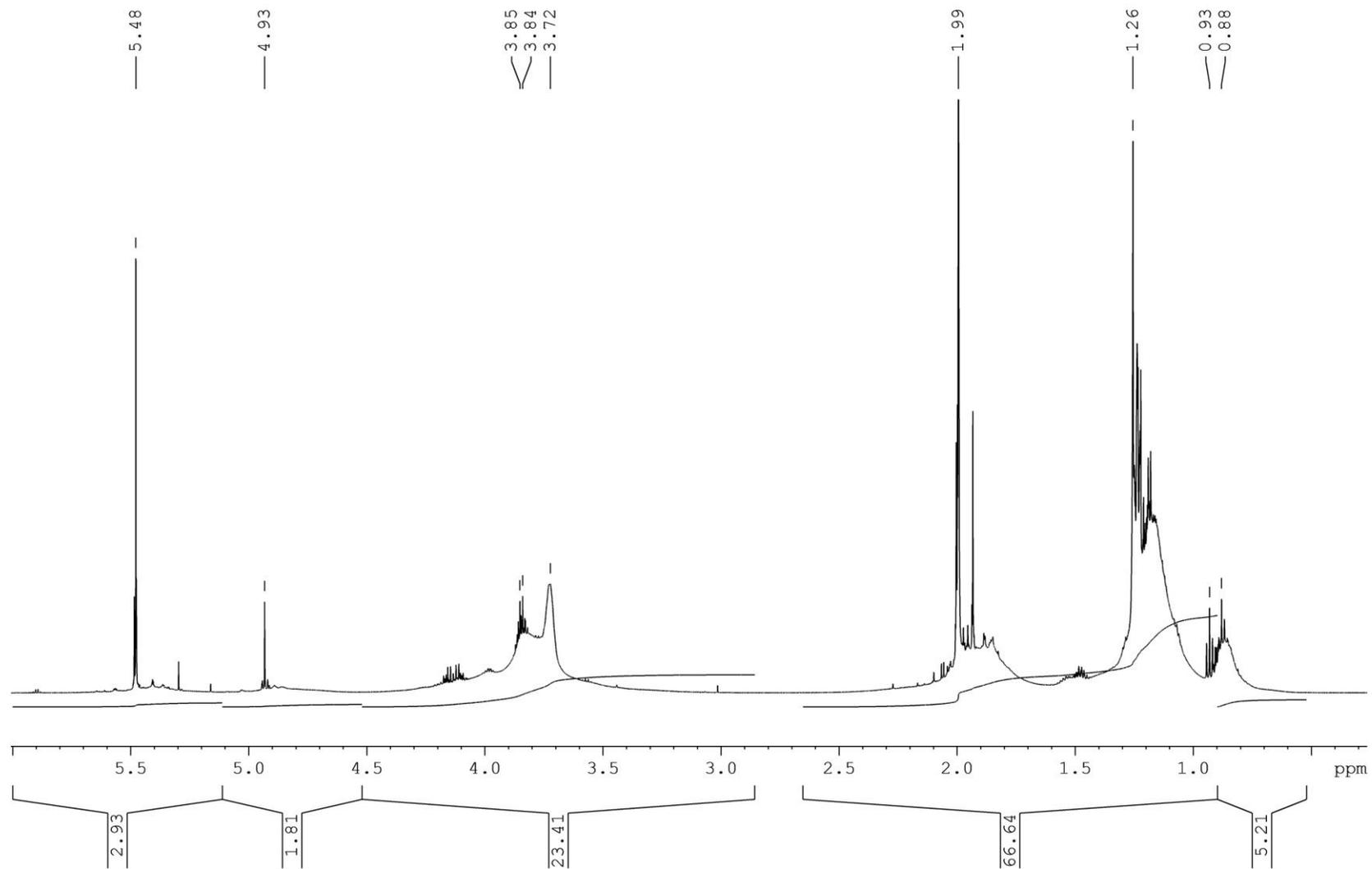


Рисунок 4 – Типичный спектр ПМР органических оксанолюмоксаносилоксанов

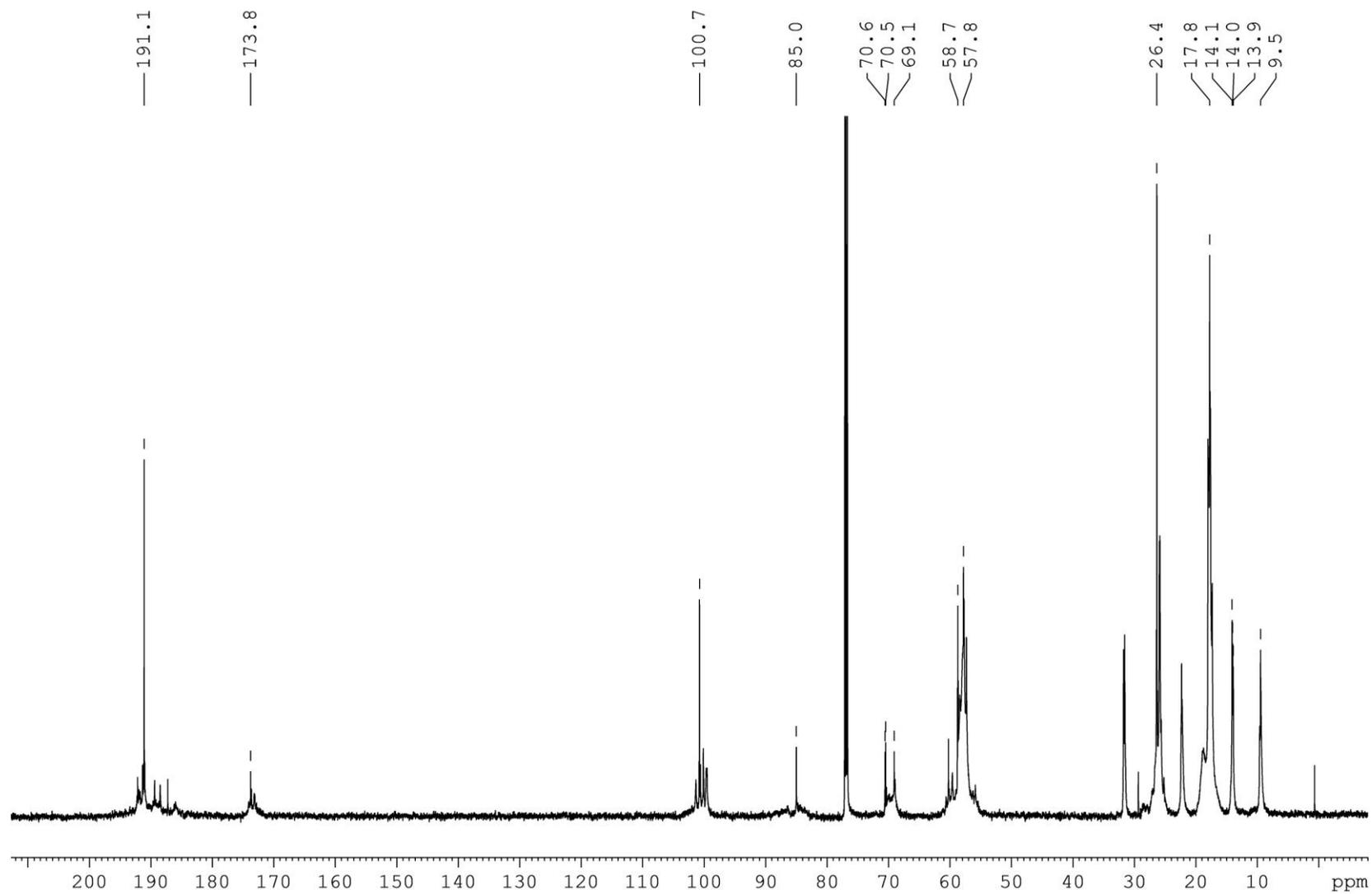


Рисунок 5 – Типичный спектр ЯМР C^{13} органомагниоксаналюмоксансилоксанов

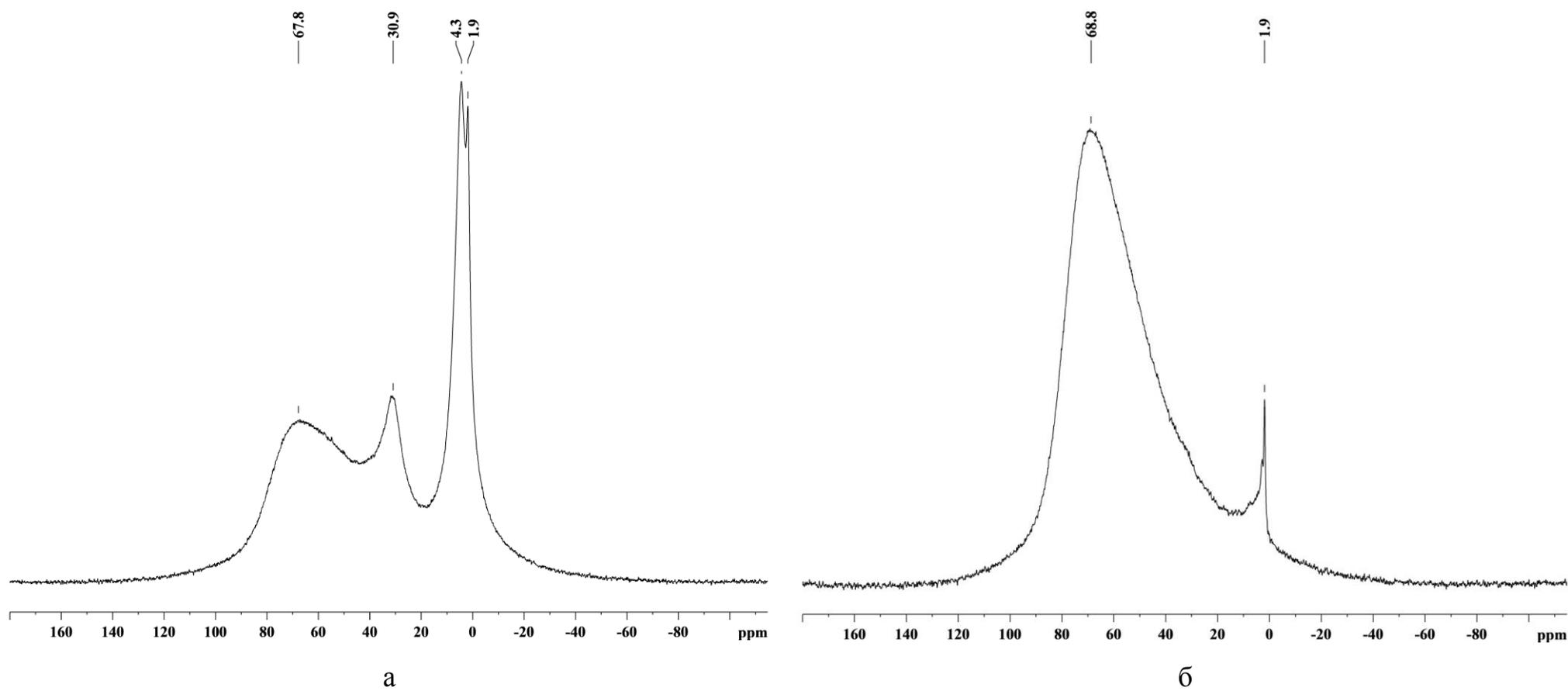


Рисунок 6 – Типичный спектр ЯМР ^{27}Al органомагнийоксаналюмоксансилоксанов:
а – концентрированный раствор, б – разбавленный раствор

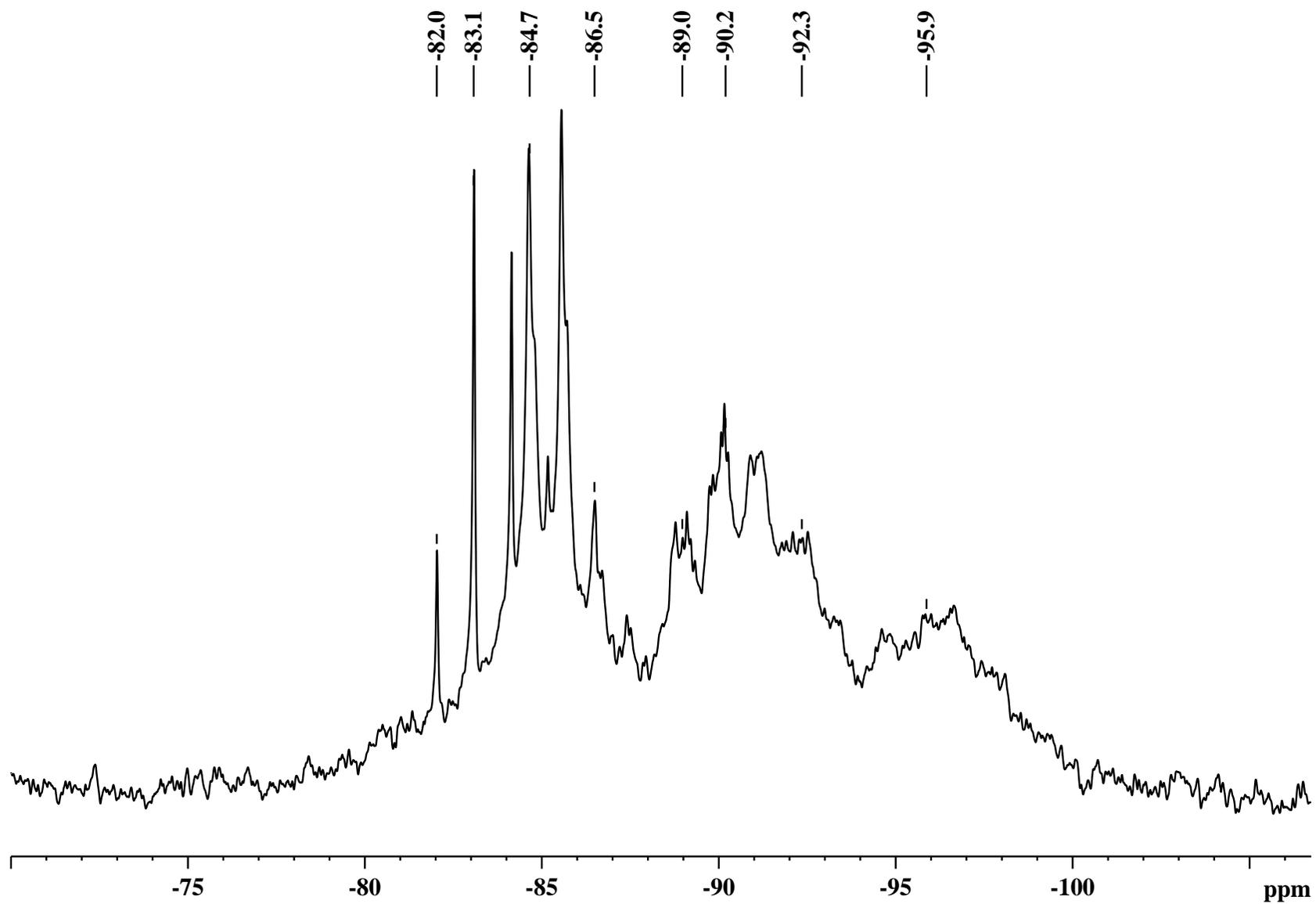


Рисунок 7 – Типичный спектр ЯМР ^{29}Si органомагникоксаналюмоксансилоксанов

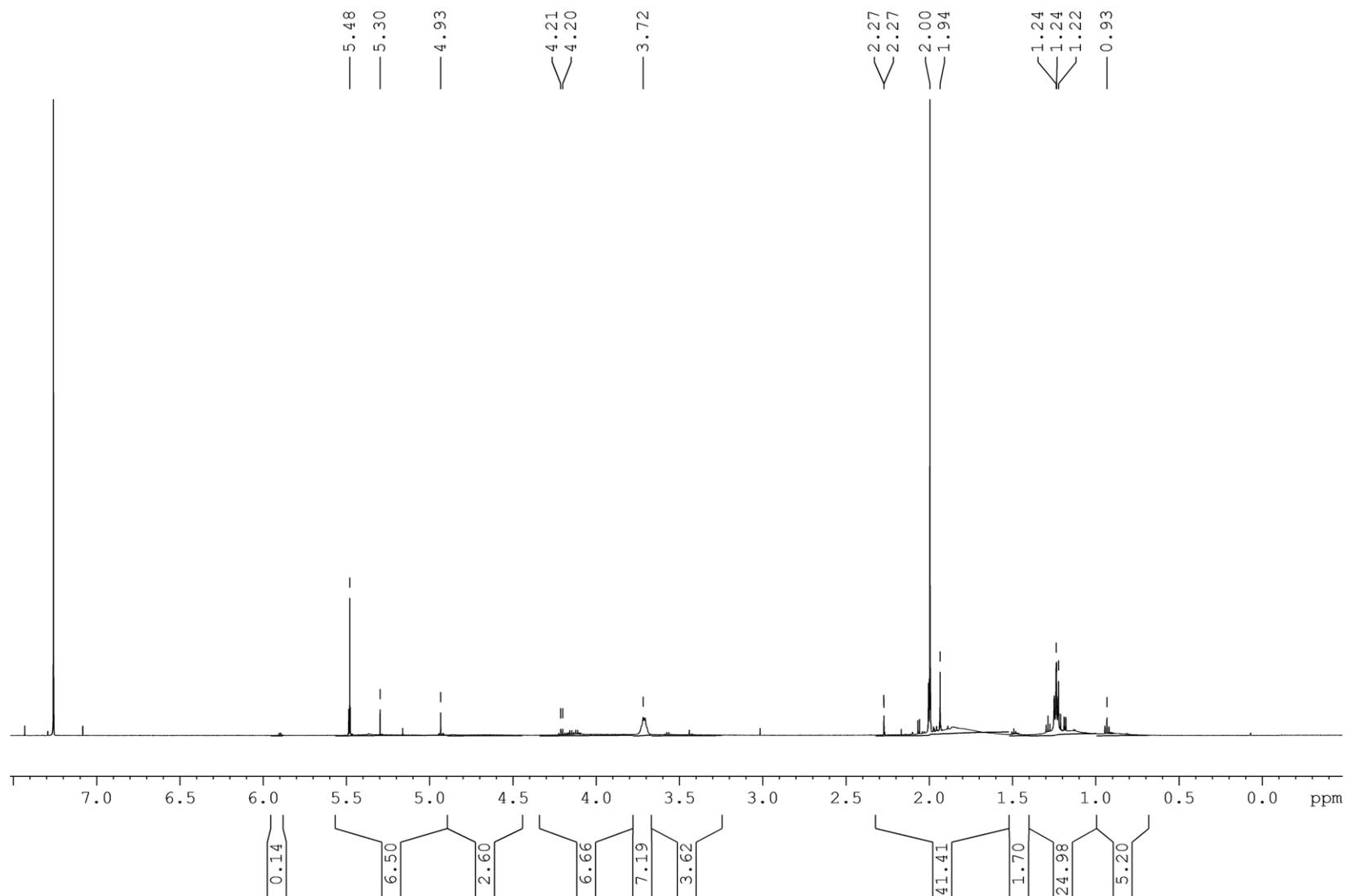


Рисунок 8 – Типичный спектр ПМР Zr(Hf)-ОМА

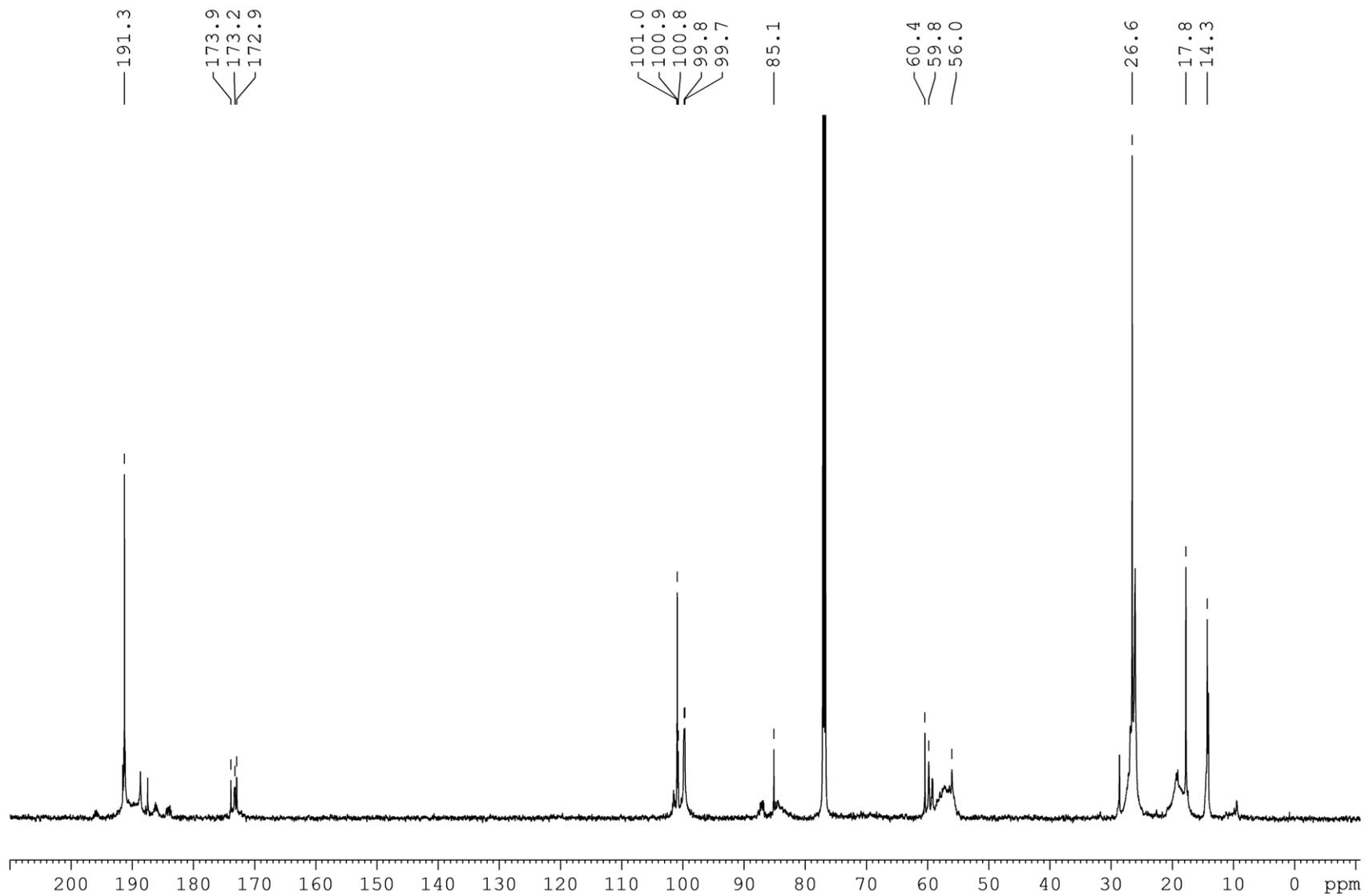


Рисунок 9 – Типичный спектр ЯМР ^{13}C Zr(Hf)-ОМА

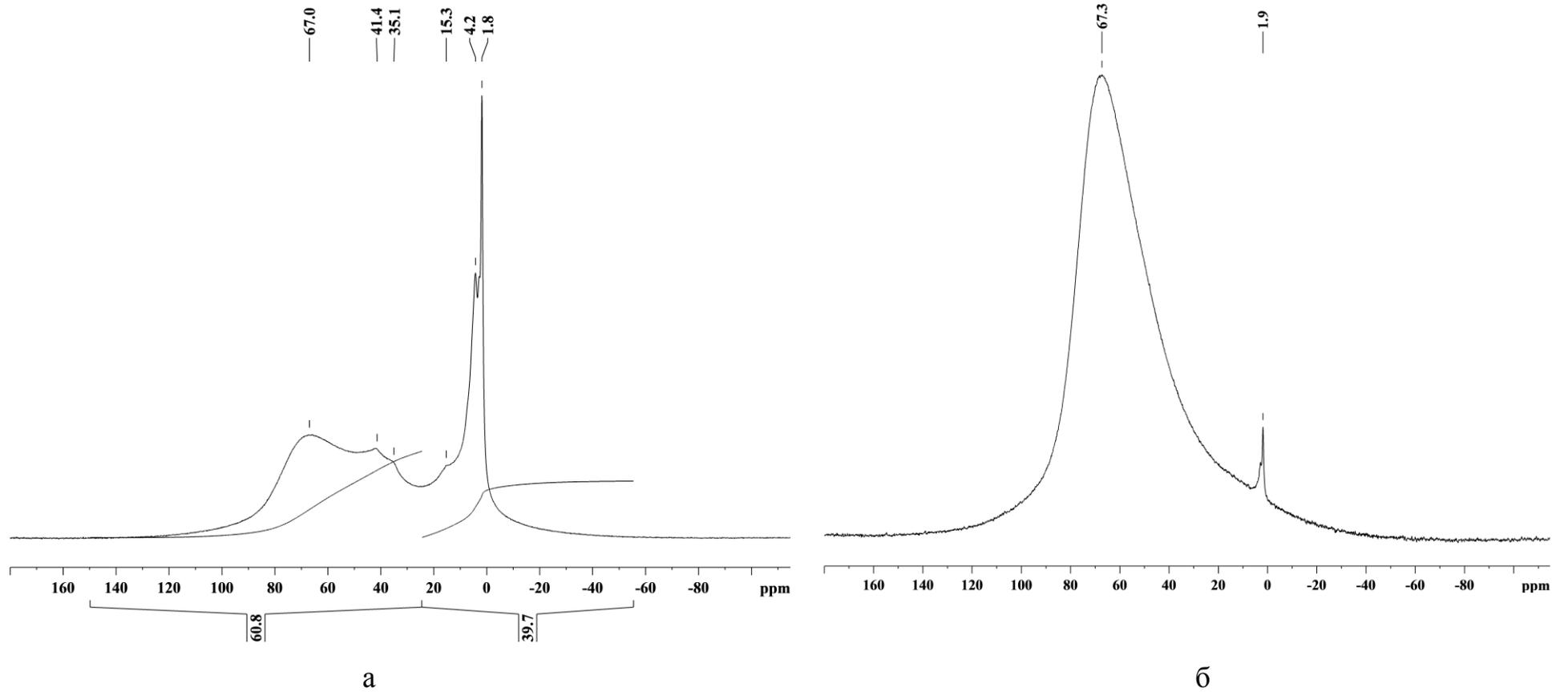
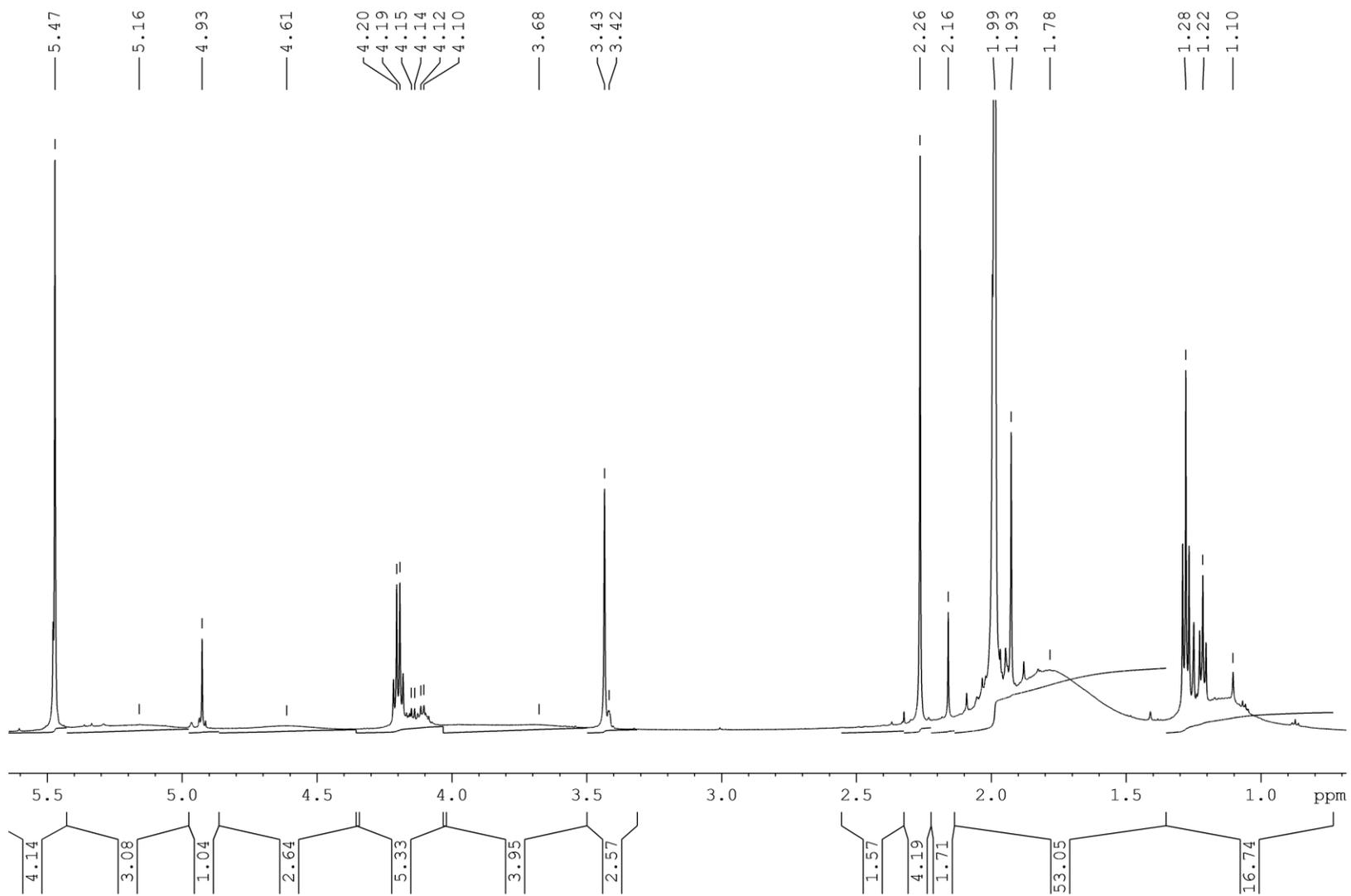


Рисунок 10 – Типичный спектр ЯМР ^{27}Al Zr(Hf)-OMA:
а – концентрированный раствор, б – разбавленный раствор

Рисунок 11 – Типичный спектр ПМР ^1H Cr-OMA

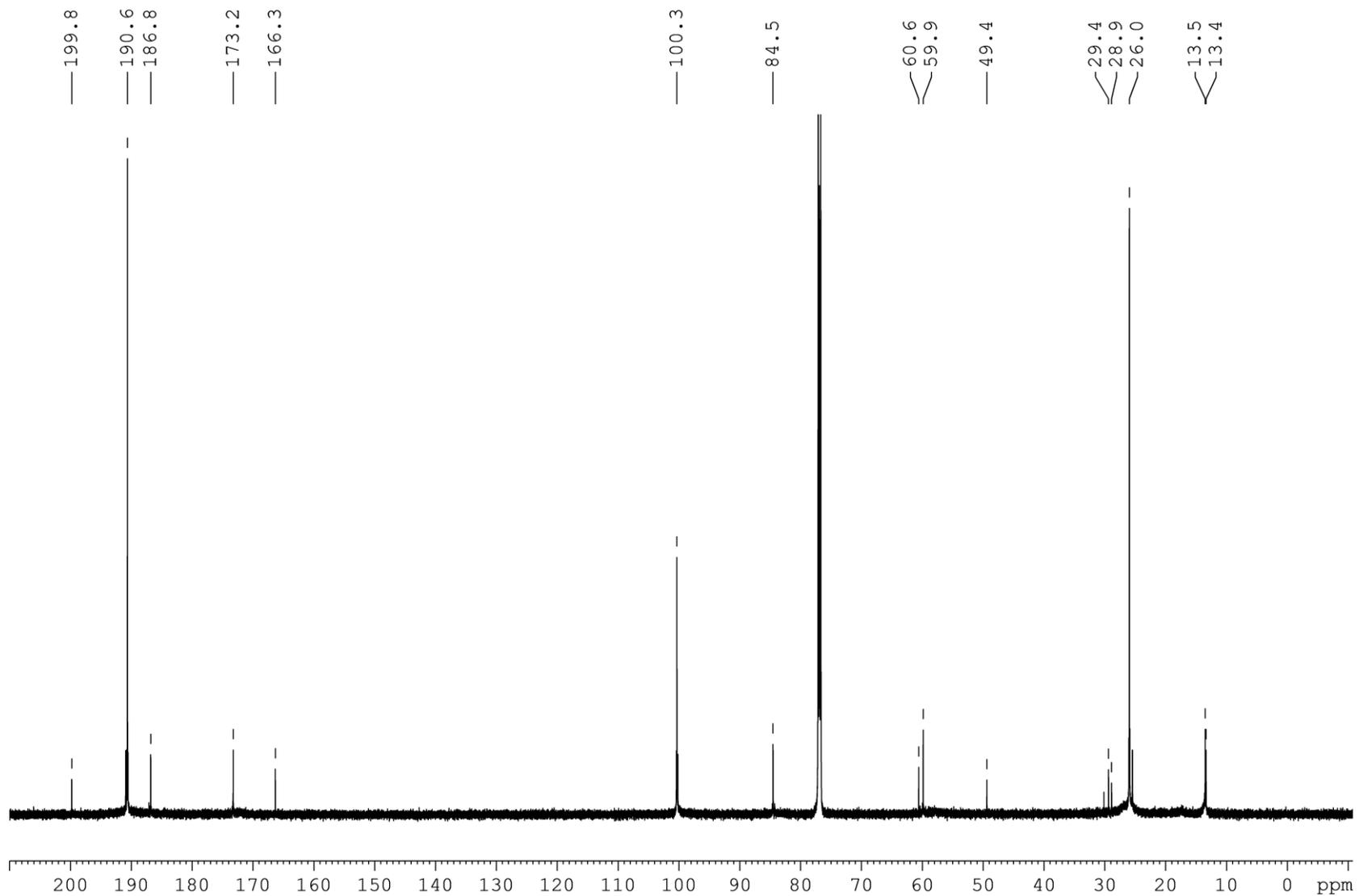


Рисунок 12 – Типичный спектр ЯМР ^{13}C Cr-OMA

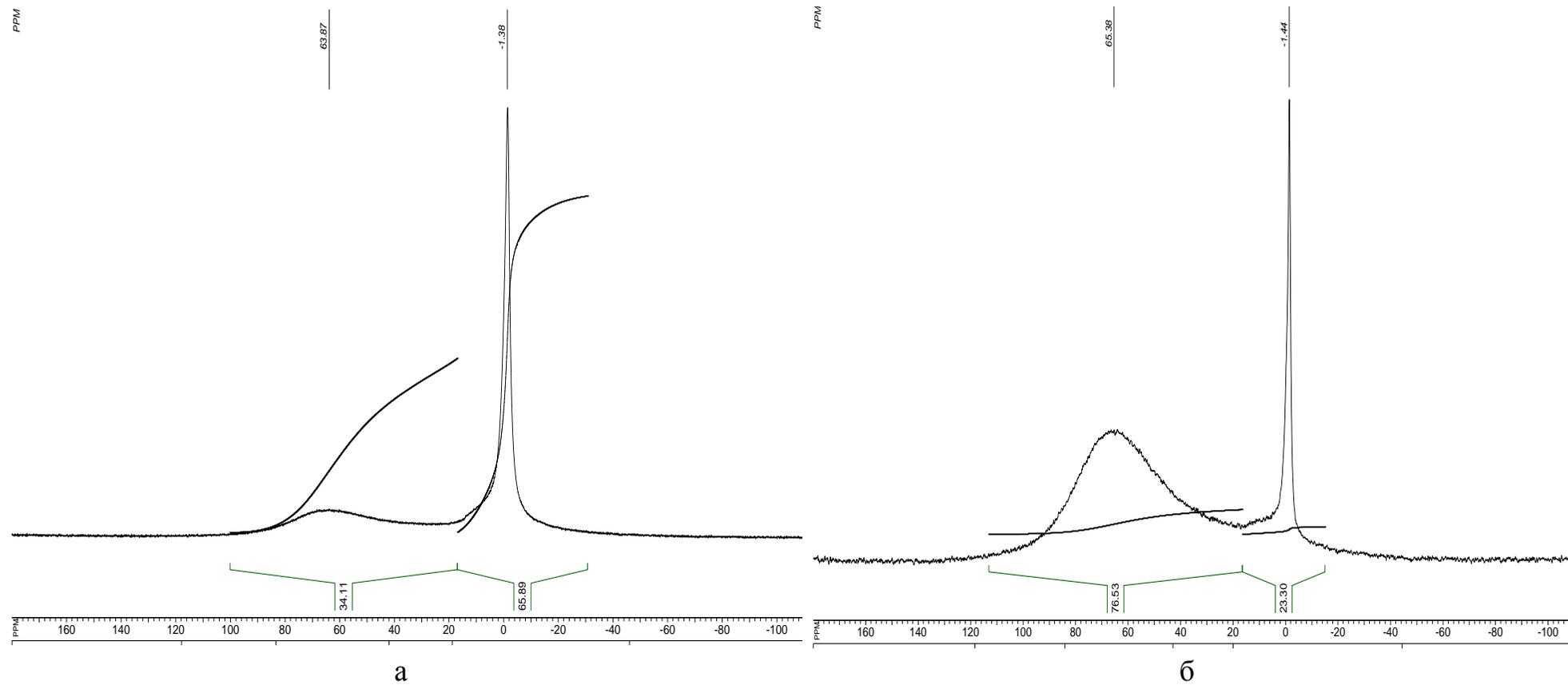


Рисунок 13 – Типичный спектр ЯМР ^{27}Al Cr-OMA:
а – концентрированного раствора, б – разбавленного раствора

Дифрактограммы образцов керамики, полученных
на основе органоэлементоксанмагнийоксаналюмоксанов

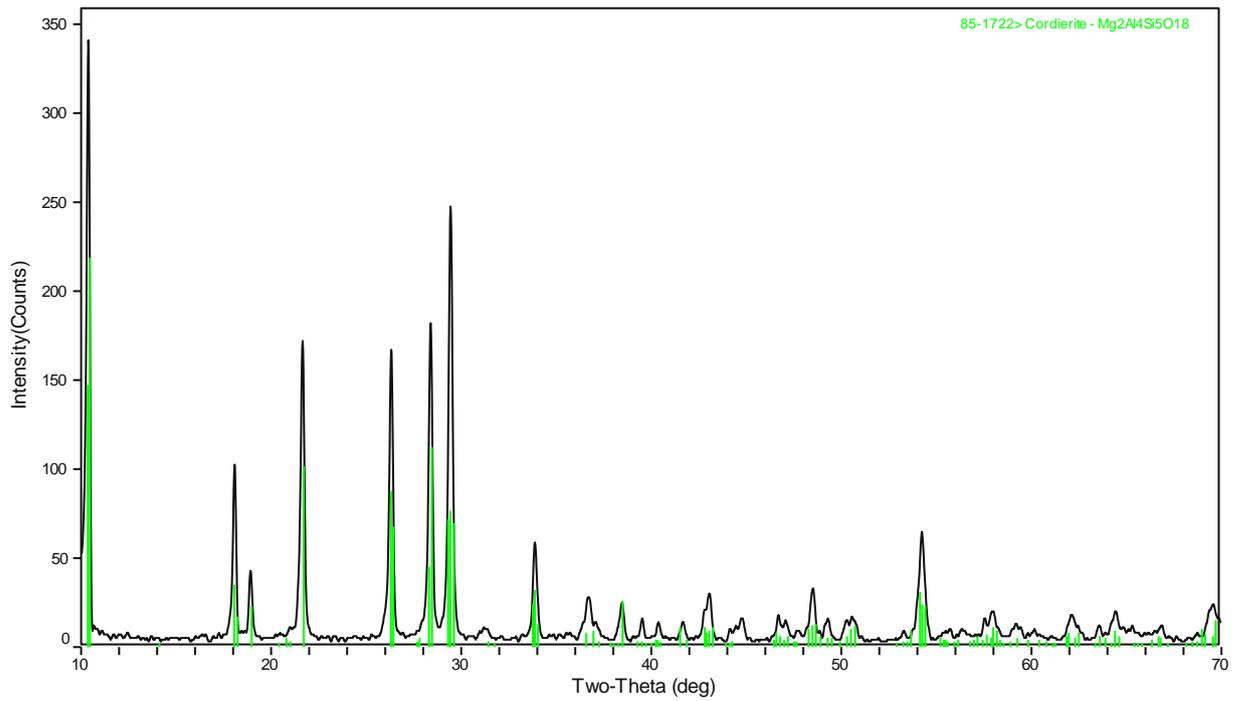


Рисунок 1 – Дифрактограмма образца керамики, полученного на основе МАС-7 при 1300 °С

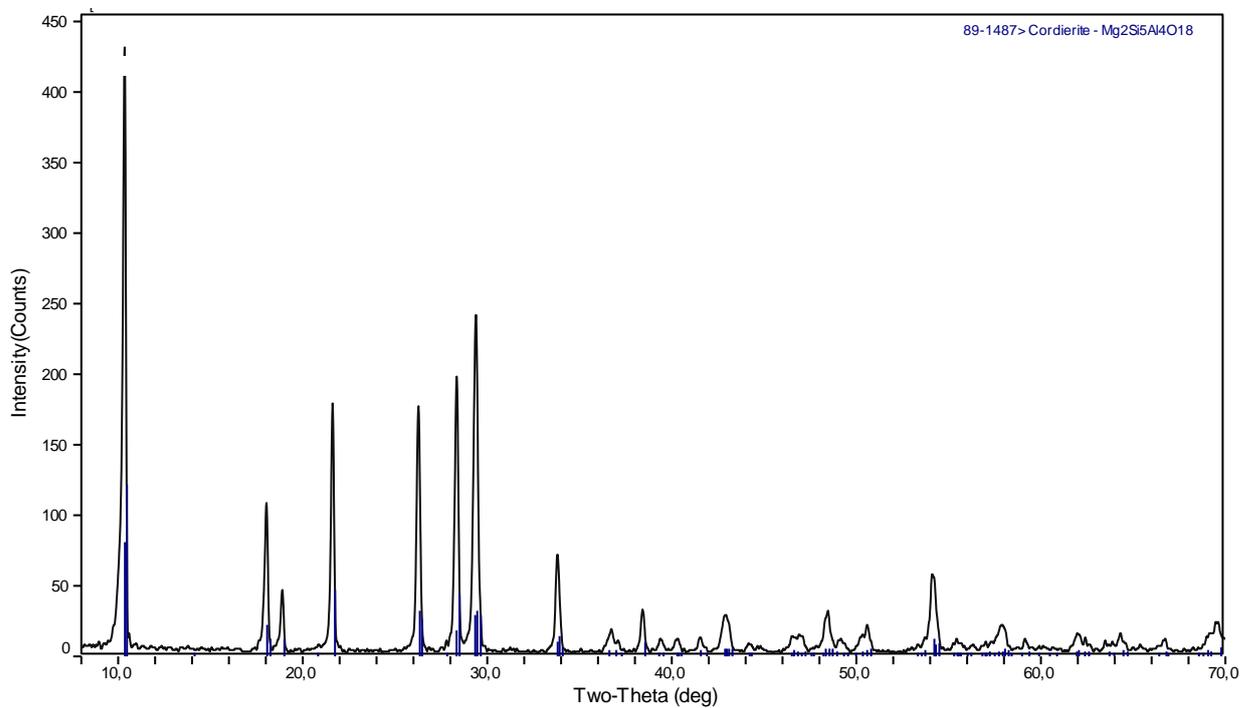


Рисунок 2 – Дифрактограмма образца керамики, полученного на основе МАС-7 при 1450 °С

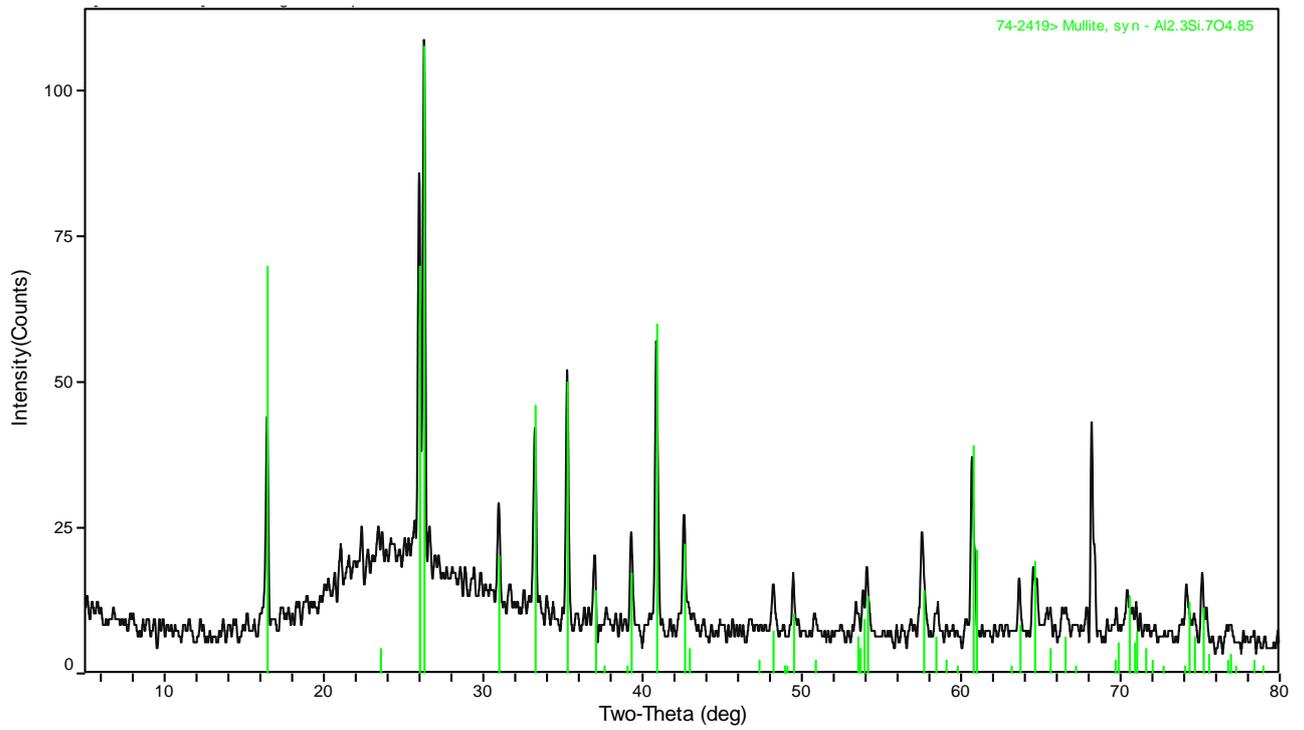


Рисунок 3 – Дифрактограмма образца керамики, полученного на основе МАС-7 при 1500 °С

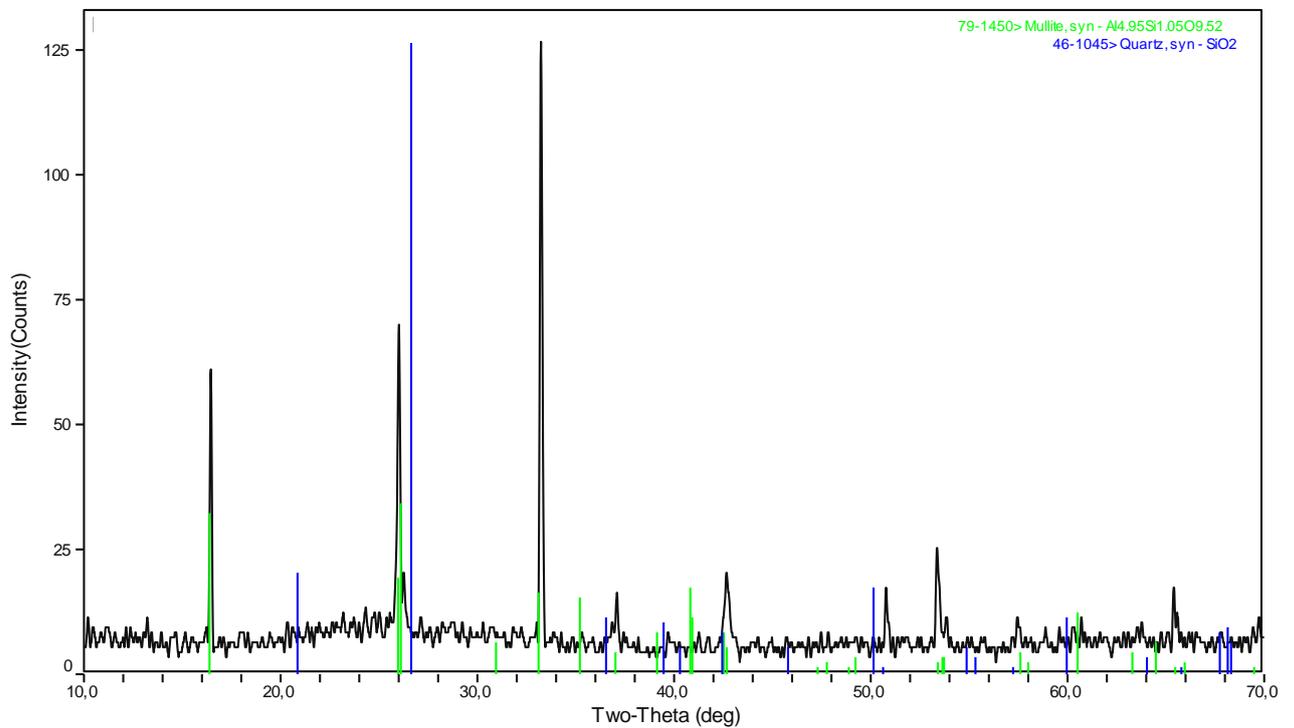


Рисунок 4 – Дифрактограмма образца керамики, полученного на основе МАС-7 при 1610 °С

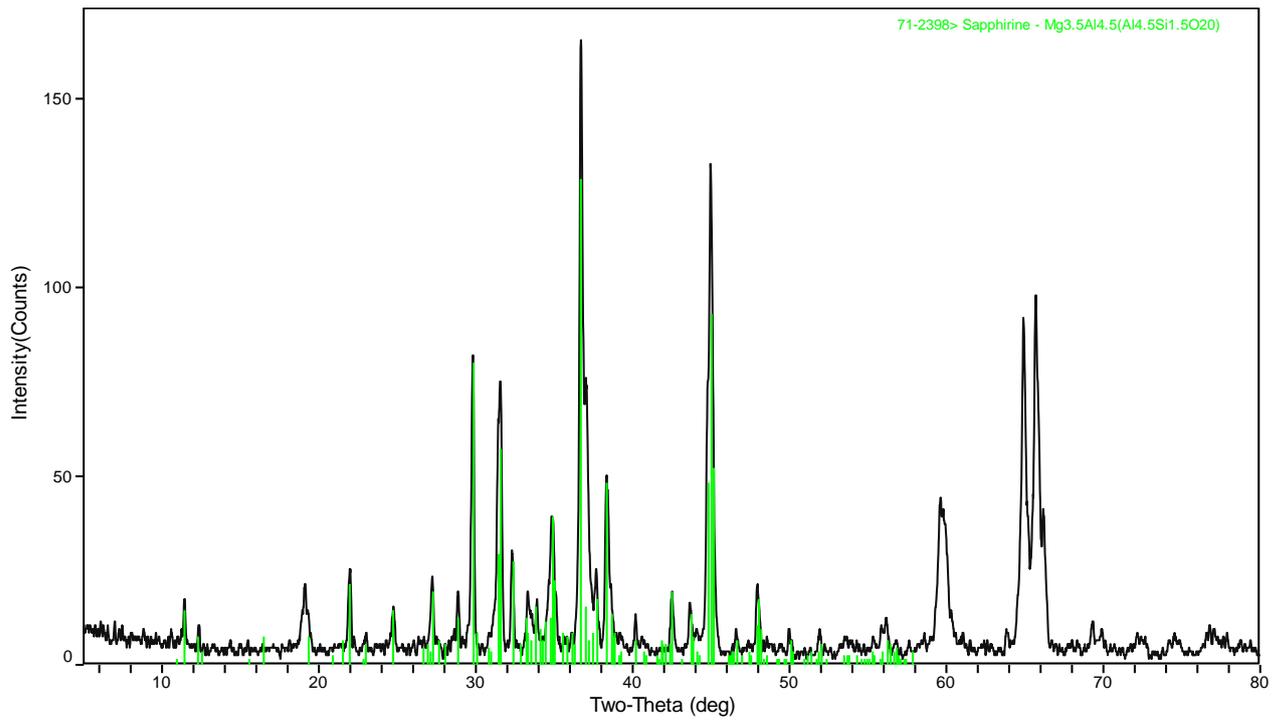


Рисунок 5 – Дифрактограмма образца керамики, полученного на основе МАС-14 при 1300 °С

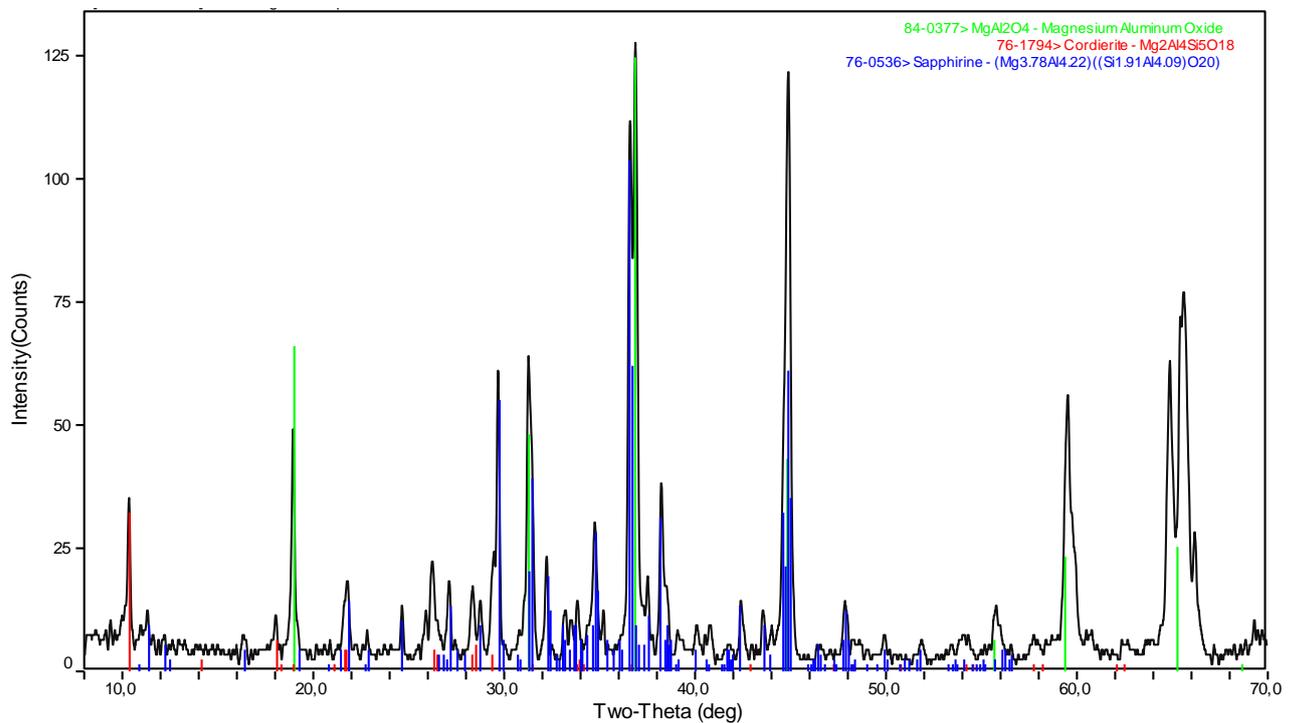


Рисунок 6 – Дифрактограмма образца керамики, полученного на основе МАС-14 при 1450 °С

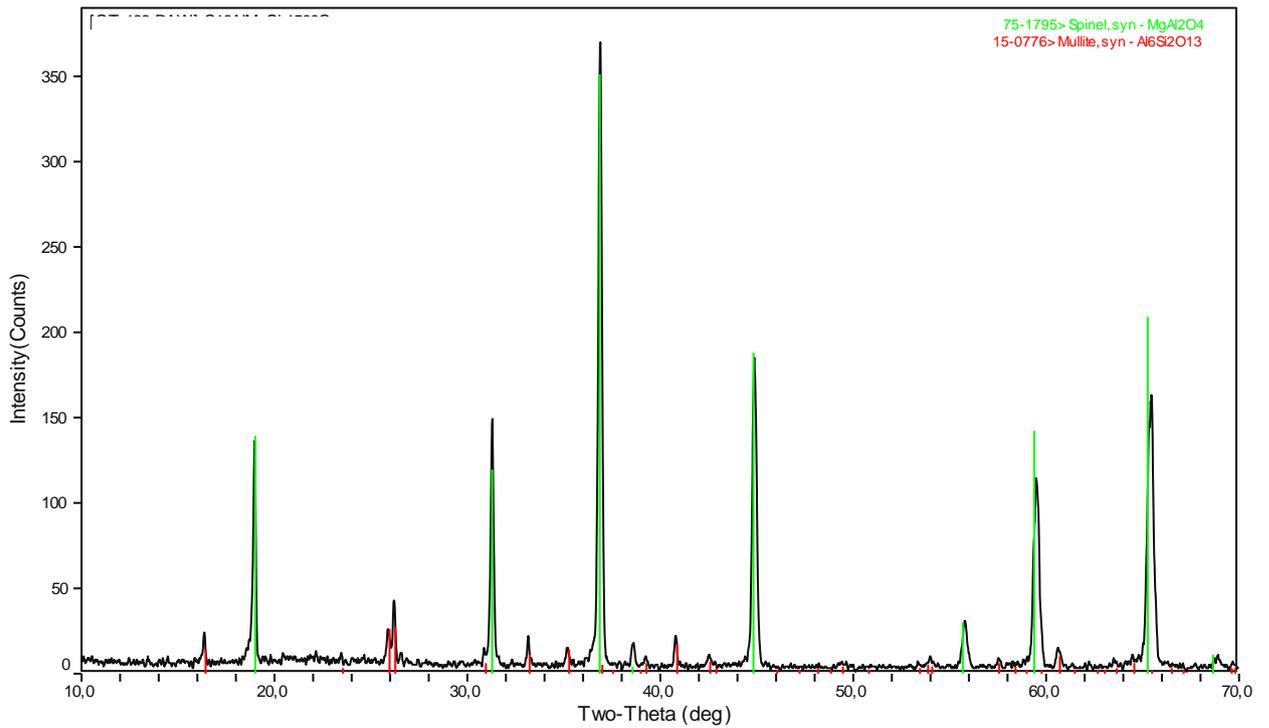


Рисунок 7 – Дифрактограмма образца керамики, полученного на основе МАС-14 при 1500 °С

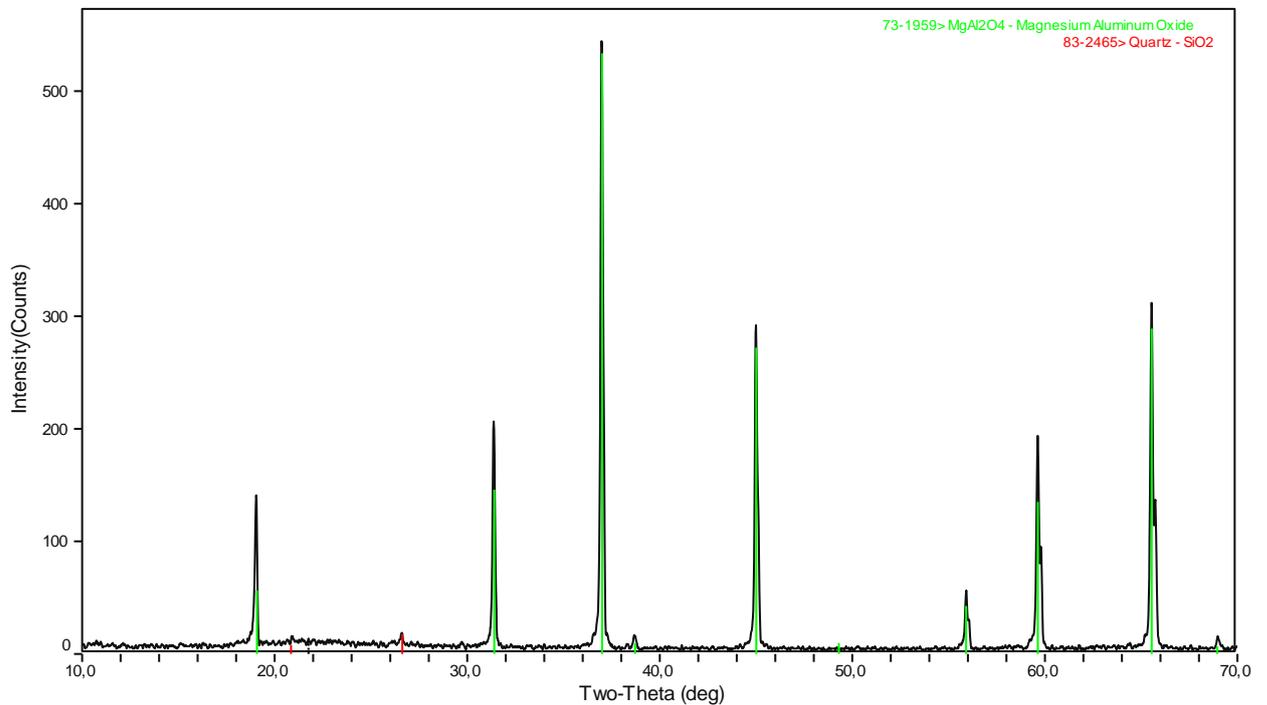


Рисунок 8 – Дифрактограмма образца керамики, полученного на основе МАС-14 при 1610 °С

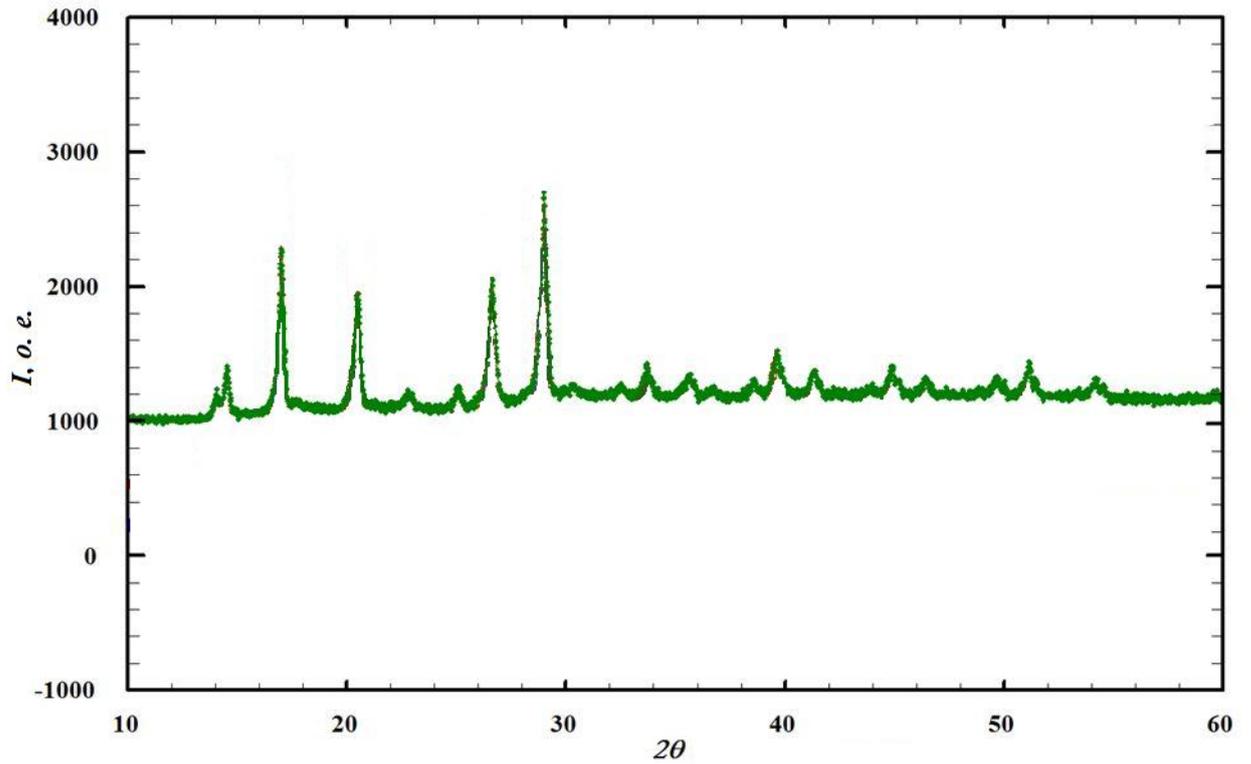


Рисунок 9 – Дифрактограмма образца керамики, полученного на основе Zr-ОМА-3 при 1500 °С

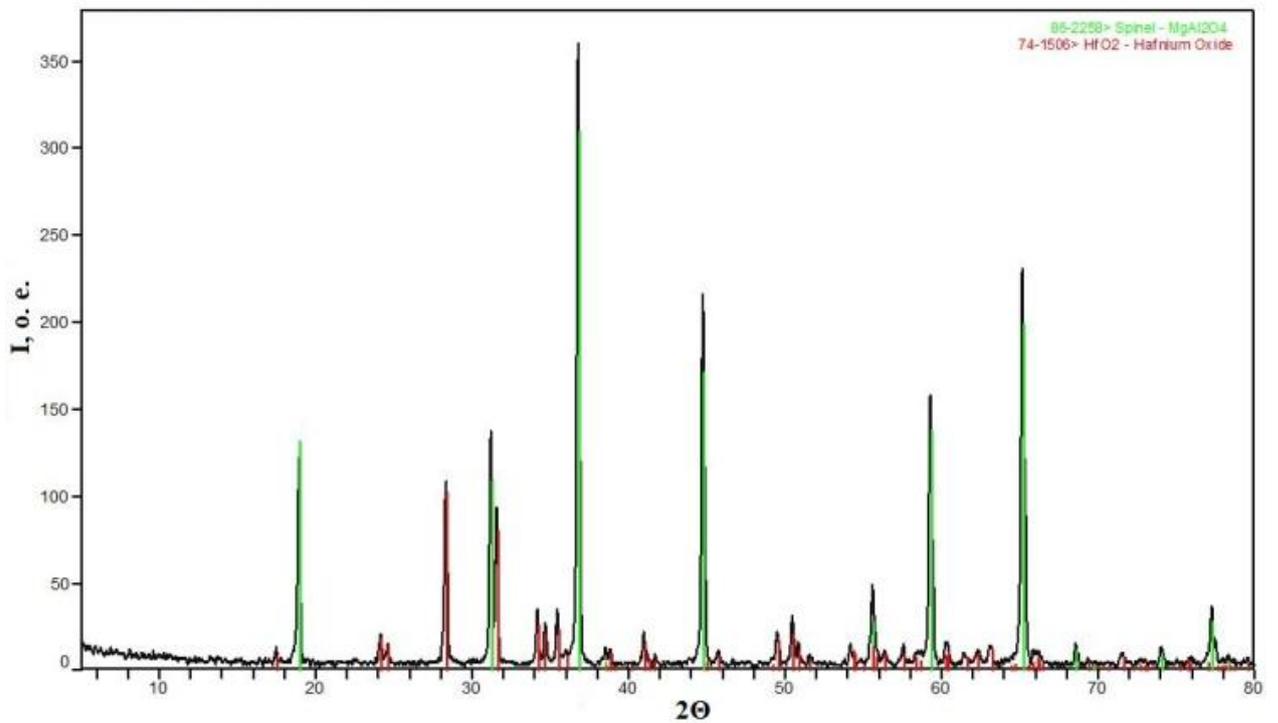


Рисунок 10 – Дифрактограмма образца керамики, полученного на основе Hf-ОМА-3-1500 при 1500 °С