

## ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СИНТЕЗ СПОНТАННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИЕЙ ХРОМИТА НИКЕЛЯ $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ .

Васильков О.О., Баринаова О.П., Кирсанова С.В., Елфимов А.Б., Марнаутов Н.А.

*Исследовано влияние температуры на процесс синтеза спонтанной кристаллизацией хромита никеля  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  со структурой шпинели. Установлено устойчивое формирование хромоникелевой шпинели в температурном интервале 900-1050 °С определены рентгеноструктурные характеристики (параметры элементарной ячейки, плотность), морфологические особенности, гранулометрический состав хромита никеля.*

**Ключевые слова:** хромит никеля, хромоникелевая шпинель, инфракрасные спектры, морфология кристаллов, простые формы ограничения октаэдр и тетрагонтриоктаэдр.

Сложнооксидные соединения на основе хромитов переходных элементов, благодаря широкому спектру функциональных свойств используются в различных отраслях промышленности и науки [1,2]. Хромит никеля  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  применяется в качестве каталитических [3], ферромагнитных [1], полупроводниковых [1], магнитострикционных [1] и керамических пигментных материалов [4,8]. Полиморфная модификация  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  (хромоникелевая шпинель), имеющая кристаллическую структуру шпинели, используется в качестве штатных покрытий, наносимых плазменным напылением, для маршевых двигателей космических аппаратов [5], радиаторов космических аппаратов, холодильников-излучателей и отражателей ядерных электрогенераторов, работающих в высоком вакууме [5]. Использование хромита никеля обусловлено уникальным сочетанием высокой излучательной способности (не менее 0,87 в интервале температур 538-1150 °С), высокой термостойкостью (температура плавления 2300 °С) и достаточно высокой микротвердостью. Авторами исследованы различные способы получения  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ : твердофазный синтез [6], твердофазный синтез с минерализатором [2], золь-гель метод [7], совместное соосложение из водных растворов [1,2], высокотемпературным самораспространяющимся синтезом [8]. Хромит никеля  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  при атмосферном давлении имеет три полиморфных модификации:

орторомбическую, тетрагональную и кубическую [9]. Кубическая модификация хромита никеля имеет кристаллическую структуру типа шпинели  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , структурный тип  $H 1_1$ , пространственную группу  $Fd3m (O^7_h)$  [10,11]. Отличительной особенностью шпинельных структур является возможность формирования прямой и обращенной шпинели.

К настоящему времени исследованы некоторые физико-химические свойства хромоникелевой шпинели: измерены инфракрасные спектры [12], ферромагнитные свойства [13], рамановские спектры [12,14], спектры диффузного отражения [12], излучательная способность и ее устойчивость к температуре в диапазоне 20-1200 °С [15].

**Целью настоящей работы** является исследование влияния температуры на процесс синтеза спонтанной кристаллизацией хромита никеля со структурой шпинели и исследование его физико-химических свойств.

**Методика эксперимента:** синтез хромита никеля  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  проводили методом спонтанной кристаллизации при температуре 950 °С, используя в качестве исходных реактивов оксид никеля NiO марки «ч» (ТУ 6-09-5095) и оксид хрома (III)  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  марки «чда» (ТУ 6-09-4272). Фазовый состав синтезированного кристаллического порошка хромита никеля определяли методом рентгеновского фазового анализа (РФА)

на дифрактометре ДРОН-3 ( $\text{CuK}\alpha=1.5418 \text{ \AA}$ , никелевый фильтр) с проведением расчета параметров элементарной ячейки и рентгеновской плотности. Гранулометрический состав порошков исследовали на лазерном анализаторе размера частиц Mastersizer micro фирмы Malvern Instruments, морфологию и размер - на электронном микроскопе (Jeol JSM-6510LV). Плотность порошков определяли с помощью гелиевого пикнометра АссиРус II 1340.

### Обсуждение результатов

Температура является одним из основных технологических факторов, оказывающих существенное влияние на процесс синтеза и физико-химические свойства сложнооксидных соединений. Температура может служить основным фактором управления размером частиц и кристаллической структурой твердого тела. Изучение процесса спонтанной кристаллизации хромита никеля  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  проводили в диапазоне температур от 900 до 1050 °С. При спонтанной кристаллизации формируется спек черного цвета (рис. 1) на поверхности которого отчетливо видно образование кристаллов октаэдрического габитуса.



Рисунок 1 – Внешний вид продукта спекания и морфология поверхности  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  при 900 °С.

Для установления влияния температуры спонтанной кристаллизации хромита никеля на полноту синтеза и формирования хромоникелевой шпинели был проведен рентгенофазовый анализ образцов хромита никеля, синтезированных при температурах 900 °С, 950 °С, 1000 °С и 1050 °С. Данные рентгенофазового анализа полученных кристаллических порошков хромита никеля  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  приведены на рис. 2 и в табл. 1.

Таблица 1 – Характеристика рентгеновских рефлексов хромита никеля  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$

№	hkl	900 °С		950 °С		1000 °С		1050 °С		Ид. карта 23-1271	
		<i>I</i>	<i>d</i> , нм	<i>I</i>	<i>d</i> , нм						
1	111	138,8	4,796	153,8	4,794	128,8	4,788	122,5	4,785	126	4,791
2	220	323,5	2,943	452,7	2,936	375,7	2,941	371,5	2,940	331	2,934
3	311	981	2,508	1276	2,503	1050	2,507	1007,3	2,506	999*	2,502
4	222	89,2	2,403	129,2	2,398	96,3	2,402	93,5	2,400	68	2,395
5	400	219,5	2,079	240,9	2,077	201,3	2,079	210,5	2,078	192	2,074
6	422	84,5	1,697	113,8	1,696	123,2	1,698	145,9	1,697	82	1,694
7	511	320,5	1,600	376,5	1,599	308,7	1,600	364,7	1,600	273	1,597

(*I* – интенсивность, имп.; *d* – межплоскостное расстояние, нм).

Анализ рентгенограмм кристаллических порошков  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ , синтезированных при различных температурах (рис. 2), показал, что во всем исследуемом диапазоне температур 900 - 1050 °С формируется хромит никеля в структурном типе шпинели. Синтезируемый спонтанной кристаллизацией хромит никеля идентифицируется в структурном типе шпинели (идентификационная карта 23-1271). Данные по сопоставлению рентгеновских рефлексов синтезированного кристаллического  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  и данные идентификационной карты 23-1271 приведены в таблице 1.

Максимальными рентгеновскими рефлексами  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  для всех температур является: 0,2509 нм, 0,2943 нм, 0,1601 нм и 0,2080 нм. В положении пиков наблюдается некоторое смещение в пределах  $\pm 0,0003$  нм. Закономерности в смещении рентгеновских рефлексов не наблюдали. На основании полученных данных рассчитаны основные рентгеноструктурные характеристики синтезированного хромита никеля. Параметры элементарной ячейки и рентгеновская плотность приведены в таблице 2. Параметр

элементарной ячейки имеет минимальное значение 0,8305 нм при 950 °С, а максимальное значение 0,8318 нм при 900 °С, плотность имеет минимальное значение 5,229 г/см<sup>3</sup> при 900 °С, максимальное значение 5,255 г/см<sup>3</sup> при 950 °С.

Экспериментально измеренная плотность с помощью гелиевого пикнометра составила 5,2659 г/см<sup>3</sup>. Хорошее совпадение экспериментальной и рентгеновской плотности кристаллических порошков хромита никеля указывает на хорошее структурообразование при спонтанной кристаллизации. Для оценки морфологии получаемых кристаллов  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  были использовали рентгеновские данные (табл.1) и компьютерную программу визуализации простых форм ограничения. Построение показало, что для хромита никеля  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  со структурным типом шпинели при спонтанной кристаллизации наиболее характерными являются гранные формы: октаэдры (111; 222), куб (400), ромбододекаэдр (220), тетрагонтриоктаэды (311, 511, 422) (табл. 1).

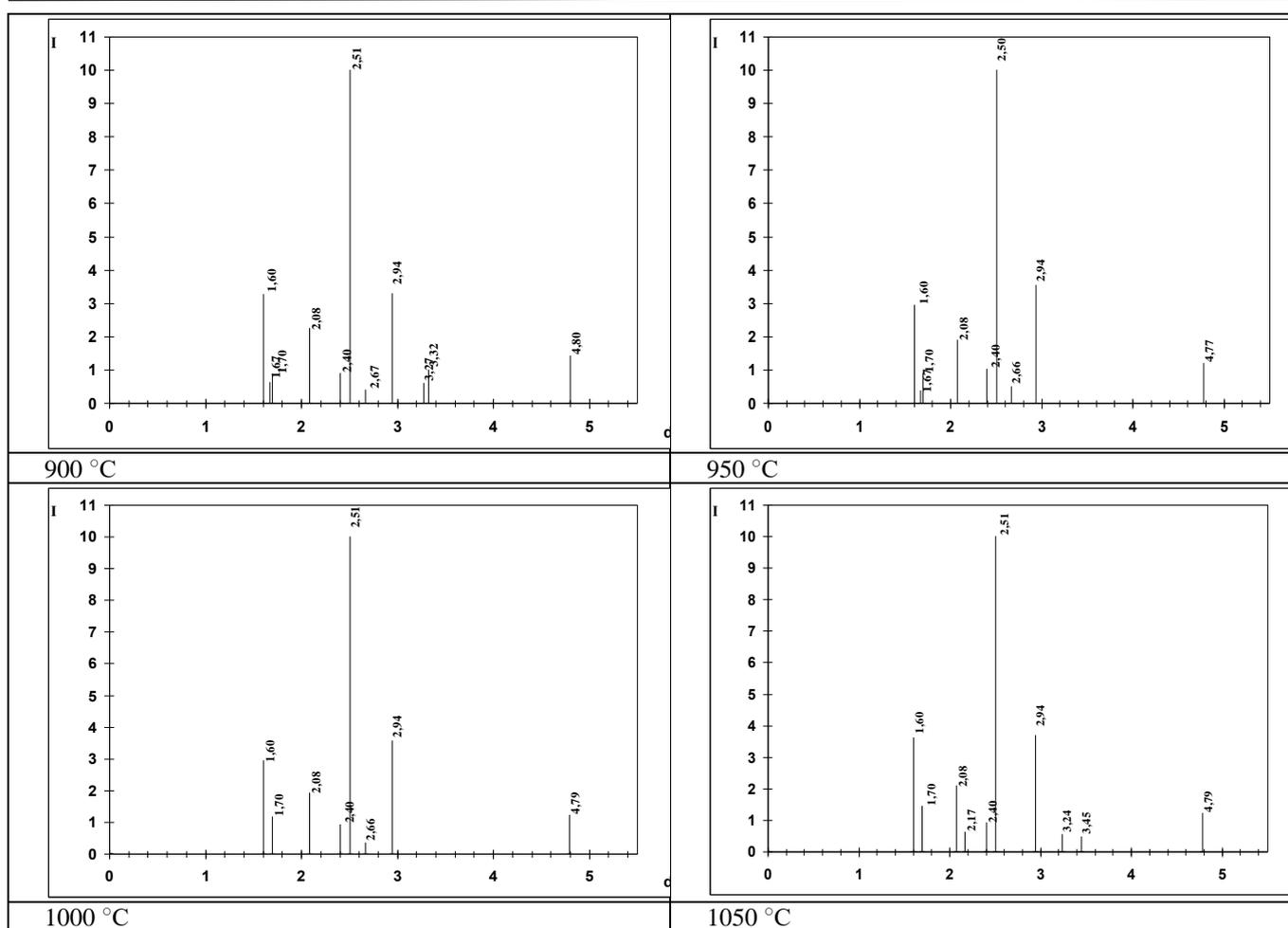


Рисунок 2 – Штрихрентгенограмма синтезированного хромита никеля NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> при различных температурах.

Для определения внешнего облика кристаллов хромита никеля при спонтанной кристаллизации были использованы данные рентгеновских рефлексов (табл. 1) межплоскостных расстояний  $d(400) = 0,2064$  нм,  $d(111) = 0,4804$  нм,  $d(220) = 0,2946$  нм и  $d(311) = 0,2494$  нм. Показано, что для шпинели NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> реализованы гранные формы со следующими индексами (hkl): куб

(400), октаэдр (111), ромбододекаэдр (220) и тетрагонтриоктаэдр (311). Данные электронной микроскопии также подтверждают образование кристаллов в виде октаэдров, тетрагонтриоктаэдра, куба и их комбинированных форм (рис.3). Примеры визуализации простых форм [400], [220], [222], [311] приведена на рис. 3.

Таблица 2 – Характеристика хромита никеля NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, синтезированного при различных температурах

	Ид. карта 23-1271	900 °C	950 °C	1000 °C	1050 °C
Сингония	кубическая	кубическая	кубическая	кубическая	кубическая
Пространственная группа	<i>Fd3m</i>	<i>Fd3m</i>	<i>Fd3m</i>	<i>Fd3m</i>	<i>Fd3m</i>
Параметры элементарной ячейки (a), нм	0,8316	0,8318	0,8305	0,8315	0,8311
Рентгеновская плотность (ρ), г/см <sup>3</sup>	5,236	5,229	5,255	5,236	5,244

Исследование с помощью электронного микроскопа синтезированной хромоникелевой шпинели показало, что при спонтанной кристаллизации образуется агломераты размером от 20 до 80-100 мкм, состоящие из отдельных кристаллов (рис. 4). Отдельные кристаллы NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> огранены преимущественно октаэдром, присутствуют также тетрагонтриоктаэдр и куб. Размеры отдельных кристаллов хромита никеля варьируются от 0,5 до 5 мкм. Одной из основных характеристик

порошков является распределение частиц по размеру. Для кристаллических порошков хромита никеля с помощью лазерного гранулометра определено распределение частиц по размеру.

Установлено (рис. 5), что размер частиц хромита никеля, полученного при спонтанной кристаллизации при температурах 900 °C, 950 °C, 1000 °C, 1050 °C изменяются от 0,31 мкм до 301 мкм.

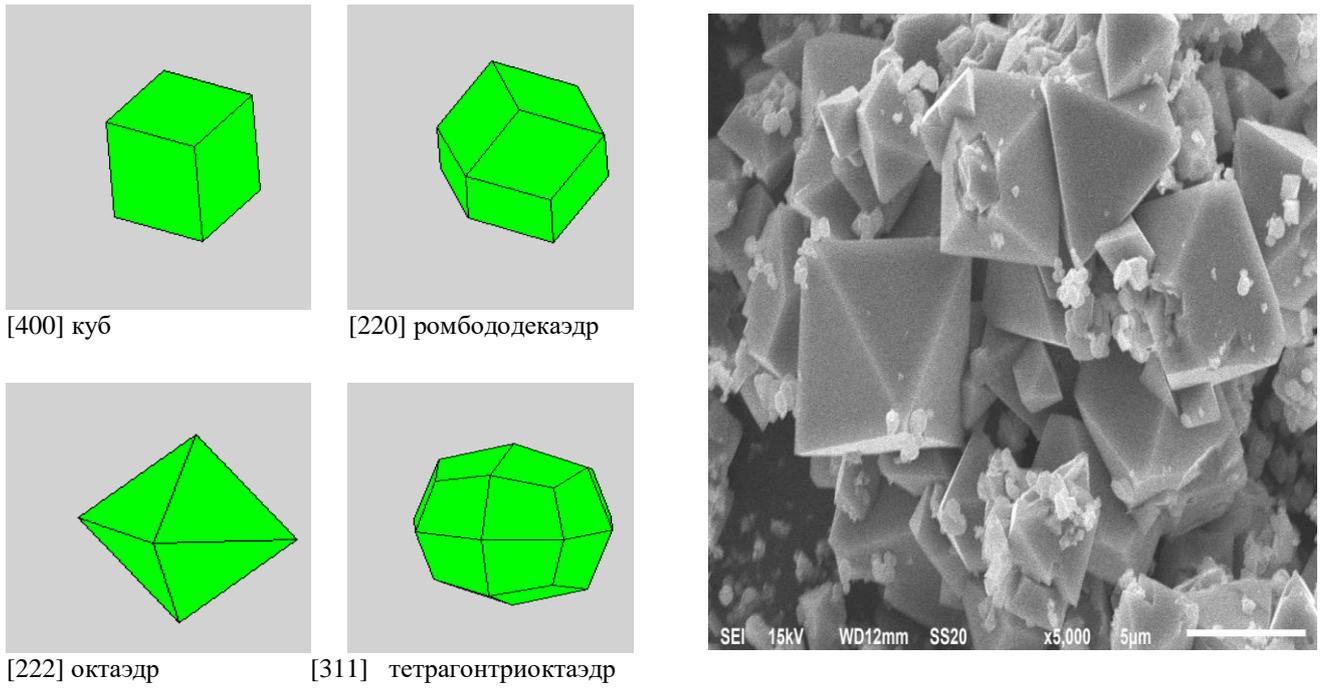
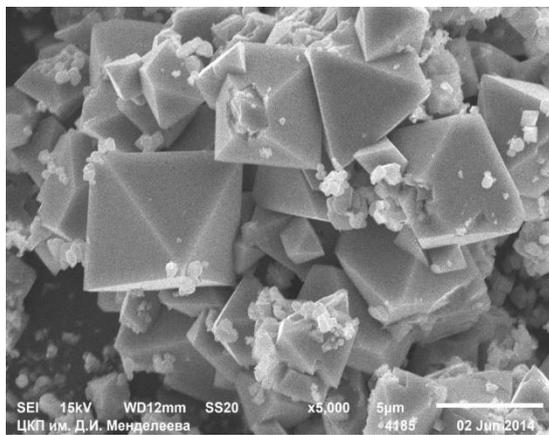
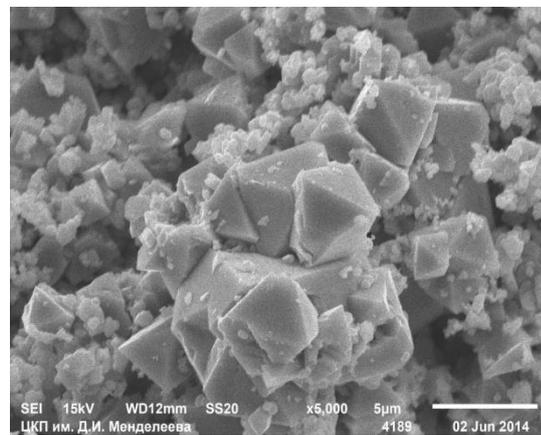


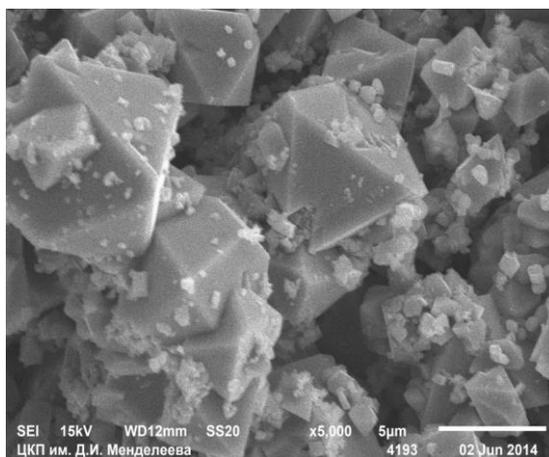
Рисунок 3 – Сопоставление морфологии частиц, построенных методом компьютерного моделирования с данными электронной микроскопии.



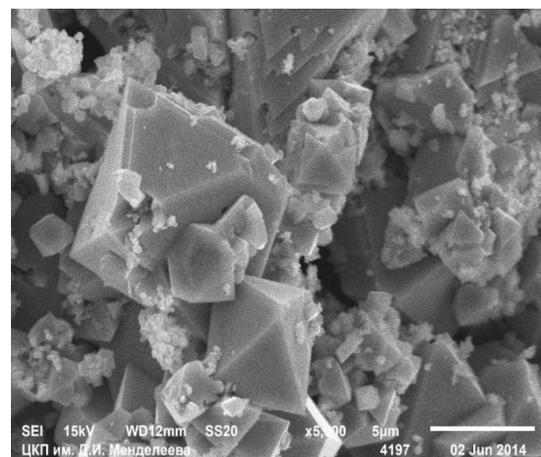
900 °C NaCl



950 °C NaCl



1000 °C NaCl



1050 °C NaCl

Рисунок 4 – Морфология частиц  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  (электронный микроскоп) увеличение  $\times 5000$ .

Средний размер частиц составляет 107,86 мкм. Они представляют собой агломераты, состоящие из 10 и более кристаллов. Распределение частиц  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  по фракциям приведено в таблице 3.

Для получения терморегулирующих покрытий с высокой излучательной способностью методом плазменного напыления наибольший интерес представляет фракция кристаллических порошков размером 40-100 мкм. Анализ гранулометрического состава хромита никеля при спонтанной кристаллизации показывает, что с возрастанием температуры выход фракции 40-100 мкм увеличивается. Следует указать, что фракции кристаллических порошков  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  менее 40 мкм могут быть использованы в качестве пигментов

черного цвета для керамических изделий, а также для получения терморегулирующих покрытий черного цвета по лакокрасочной технологии.

Таким образом, получены кристаллические порошки хромита никеля со структурой шпинели (хромоникелевая шпинель) с высоким содержанием фракции 40-100 мкм, установлено ограничение  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  простыми формами октаэдр, куб и тетрагонтриоктаэдр. Кристаллические порошки хромита никеля могут быть использованы для получения терморегулирующих покрытий с высокой излучательной способностью, работоспособных в условиях воздействия высоких температур и факторов космического пространства.

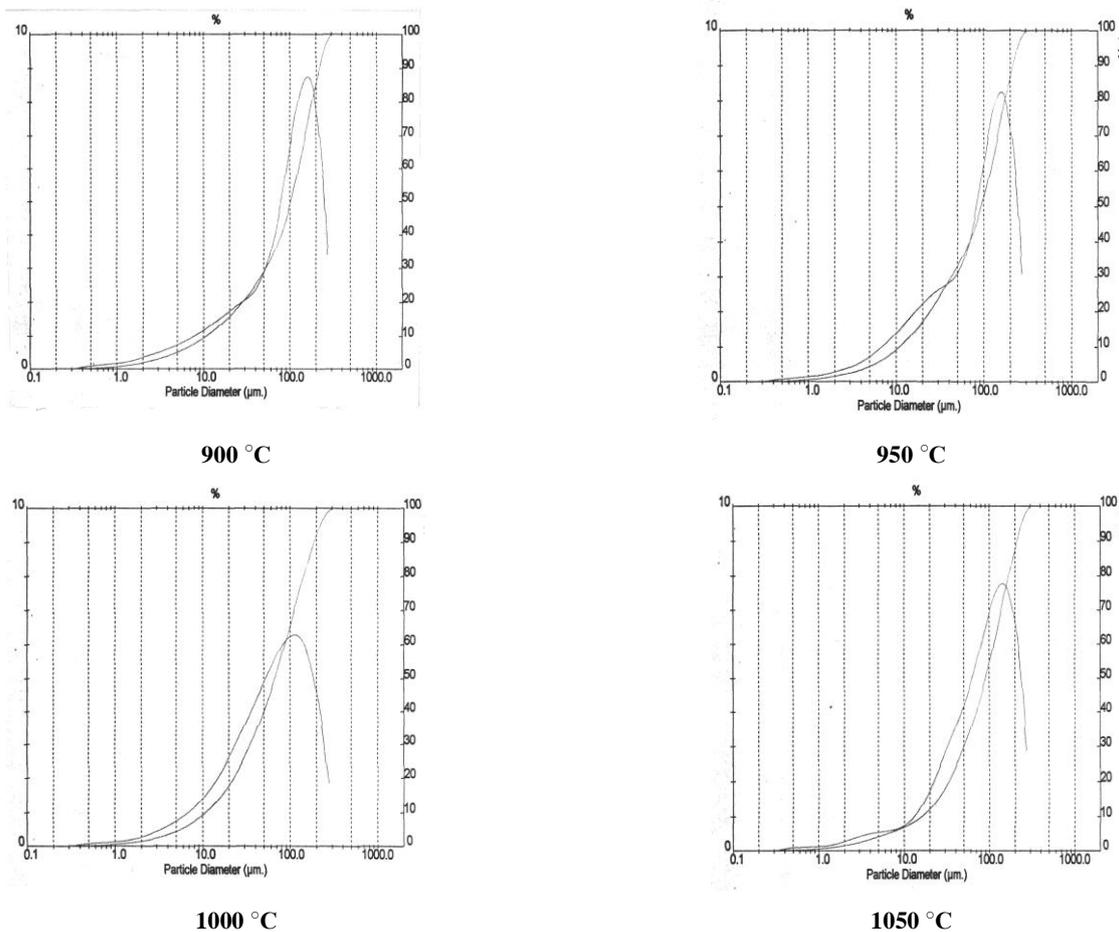


Рисунок 5 – Распределение частиц хромита никеля  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  по размеру

Таблица 3 – Распределение частиц  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  по фракциям (%) при различных температурах

Размер частиц, мкм	900 °C	950 °C	1000 °C	1050 °C
0-20	17,28	18,95	20,04	13,53
20-40	10,92	10,4	14,47	11,31
40-60	6,5	9,62	14,91	13,03
60-80	9,65	9,15	11,7	11,57
80-100	6,39	5,97	6,19	6,76
100-160	24,45	23,01	18,26	22,74
>160	24,81	22,9	14,43	21,06

**Литература:**

1. Иванов В.В., Ульянов А.К., Шабельская Н.П. Ферриты-хромиты переходных элементов: синтез, структура, свойства / Москва: Изд.-во "Академия Естествознания", 2013. – 69 с.
2. Шабельская, Н.П. Образование хромитов переходных элементов / Н.П. Шабельская, И.Н. Захарченко, Р.О. Васильева, А.К. Ульянов // International journal of applied and fundamental research. – 2013. – № 6. – С. 48.
3. Зубехин А.П., Таланов В.М., Шабельская Н.П. Способ получения катализатора на основе никель-медного хромита // Патент России № 2207905. 2008.
4. Зайчук А. В., Белый Я.И. Керамические пигменты черно-коричневого ряда на основе шлака сталеплавильного производства // Вестник НТУ "ХПИ". – 2012. – (965), № 59. – С. 25-35.
5. Абрамович Б.Г. Интенсификация теплообмена излучением с помощью покрытий – М.: Энергия, 1977. - 256с.
6. П.П. Будников, А.М. Гинстлинг. Реакции в смесях твердых веществ / Москва: Стройиздат., 1965. - 475 с.
7. R. K. Singh, A. Yadav, A. Narayan, A. K. Singh, L. Verma, R. K. Verma. Thermal, structural and magnetic studies on chromite spinel synthesized using citrate precursor method and annealed at 450 and 650°C // J. Therm. Anal. Calorim. - 2011. - V.107, № 1. - P. 197-204.
8. Тимохин Н.Н., Нерсисян М.Д., Боровинская И.П. Шихта для получения пигмента черного цвета // Патент России № 2029746. 2005.
9. База данных порошковой дифракции JSPDS.
10. Ормонд Б.Ф. Структуры неорганических веществ / Гос. изд-во технико-теоретической литературы. Москва, 1950. - 968 с.
11. Нарай С. Неорганическая кристаллохимия. Будапешт, 1969. - 396-397 с.
12. Ptak M., Maczka M., Gagor A., Pikul A., Macalik L., Hanuza J. Temperatures-dependent XRD, IR, magnetic, SEM and TEM studies of Jahn-Teller distorted NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> powders // Journal of Solid State Chemistry - 2013 V. 201. - P. 270-279.
13. H. Ishibashi, T. Yasumi. Crystal structure of ferromagnetic phase of spinel compound NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>// Photon Factory Activity Report. - 2006. - V.23 (B). -P.134.
14. B. S. Barros1, A.C. F. M. Costa, R. H. A. G. Kiminami, L. da Gama. Preparation and characterization of spinel MCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M = Zn, Co, Cu and Ni) by combustion reaction// J. Met. & Nan.Mat. - 2004. - V. 20-21. - P. 325-332.
15. Мосиенко С.А. Материал покрытия с высокой излучательной способностью // Патент России № 2262552. 2005.

**References:**

1. Ivanov V.V., Ulyanov A.K., Shabelskaya N.P. Chromite ferrites of transition elements: synthesis, structure, properties / Moscow: Edition "Akademiya Yestestvoznaniya", 2013. – 69 p.
2. Shabelskaya, N.P. The formation of chromite transition elements / N.P. Shabelskaya, I.N. Zakharchenko, R.O. Vasilyeva, A.K. Ulyanov // International journal of applied and fundamental research. – 2013. – № 6. – P. 48.
3. Zubekhin A.P., Talanov V.M., Shabelskaya N.P. Method for producing catalyst based on nickel-copper chromite // Patent of Russia № 2207905. 2008.
4. Zaychuk A.V., Belyi Ya.I. Ceramic pigments of the black-brown series on the basis of slag steel-making // Vestnik NTU "KPI". – 2012. – (965), № 59. – P. 25-35.
5. Abramovich B.G. Intensification of heat exchange by radiation using coatings - M.: Energiya, 1977. – 256 p.
6. P.P. Budnikov, A.M. Ginstling. Reactions in solid mixtures веществ / Moscow: Stroyizdat., 1965. - 475 p.
7. R. K. Singh, A. Yadav, A. Narayan, A. K. Singh, L. Verma, R. K. Verma. Thermal, structural and magnetic studies on chromite spinel synthesized using citrate precursor method and annealed at 450 and 650°C // J. Therm. Anal. Calorim. - 2011. - V.107, № 1. - P. 197-204.
8. Timokhin N.N., Nersesyan M.D., Borovinskaya I.P. The mixture to obtain black pigment // Patent of Russia № 2029746. 2005.
9. JSPDS powder diffraction database.
10. Ormond B.F. Structure of inorganic substances / Gos. izd-vo tekhniko-teoreticheskoy literatury. Moscow, 1950. - 968 p.
11. Narai S. Inorganic Crystal Chemistry. Budapest, 1969. - 396-397 p.
12. Ptak M., Maczka M., Gagor A., Pikul A., Macalik L., Hanuza J. Temperatures-dependent XRD, IR, magnetic, SEM and TEM studies of Jahn-Teller distorted NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> powders // Journal of Solid State Chemistry - 2013 V. 201. - P. 270-279.
13. H. Ishibashi, T. Yasumi. Crystal structure of ferromagnetic phase of spinel compound NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>// Photon Factory Activity Report. - 2006. - V.23 (B). -P.134.
14. B. S. Barros1, A.C. F. M. Costa, R. H. A. G. Kiminami, L. da Gama. Preparation and characterization of spinel MCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M = Zn, Co, Cu and Ni) by combustion reaction// J. Met. & Nan.Mat. - 2004. - V. 20-21. - P. 325-332.
15. Mosienko S.A. Coating material with high emissivity // Patent of Russia № 2262552. 2005.

**Васильков О.О.** ([vaskov.oleg@yandex.ru](mailto:vaskov.oleg@yandex.ru)), **Баринаова О.П.** ([opbar@rambler.ru](mailto:opbar@rambler.ru)), **Курсанова С.В.**, **Елфимов А.Б.** - РХТУ им. Д.И. Менделеева, г. Москва

**Марнауттов Н.А.** - ИБХФ им. Н.М. Эмануэля, г. Москва