УДК 541.8+669.295
DOI 10.26732/2618-7957-2018-3-157-164

СВ-СИНТЕЗ TiB_2-$MgAl_2O_4$ КОМПОЗИТОВ ДЛЯ ЖАРОСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ

Н. И. Афанасьев, Н. И. Радишевская, О. К. Лепакова, А. Ю. Назарова, В. Д. Китлер
Томский научный центр СО РАН, г. Томск, Российская Федерация

Бориды металлов широко используются в качестве теплоизоляционных материалов, но в условиях высокотемпературных окислительных сред эффективность их применения значительно снижается. Для повышения термостойкости конструкционных материалов на основе диборида титана и предотвращения роста кристаллов TiB_2 применяли добавки химически стойкой алюмомагнезиальной шпинели, обладающей огнеупорными свойствами. Целью данной работы являлось исследование структуры композита TiB_2-$MgAl_2O_4$, полученного методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза двумя способами. Первый – СВ-синтез диборида титана из его элементов с добавкой алюмомагнезиальной шпинели. Другим способом решения получения термостойкого композиционного материала является СВ-синтез алюмомагнезиальной шпинели с добавлением готового диборида титана. Наилучшие результаты получены первым способом. Структура с равномерным распределением мелких зерен TiB_2 синтезирована с добавкой 25 % масс. $MgAl_2O_4$. Составы исследовали рентгенофазовым анализом (ДРОН-3М, фильтрованное Cu-k_α-излучение), ИК-спектроскопией (Nicolet 5700) и сканирующей электронной микроскопией (Philips SEM 515). Полученный материал представляет собой композит, в котором частицы TiB_2, имеющие размер, не превышающий 5 мкм, равномерно распределены в матрице алюмомагнезиальной шпинели.

Ключевые слова: диборид титана, алюмомагнезиальная шпинель, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, композиты.

Введение

Карбиды и бориды металлов широко используются в качестве теплоизоляционных материалов, однако область их применения ограничена в результате окисления в агрессивных средах при высоких температурах. Для повышения их огнеупорности дополнительно вводится алюмомагнезиальная шпинель ($MgAl_2O_4$), имеющая температуру плавления 2135 °С, что соответствует высшей категории огнеупорности [1]. Для синтеза таких керамических материалов применяют магний- и алюмотермические процессы синтеза. Так, с помощью металлотермического восстановления в системе TiO_2-MgO-Al_2O_3-Al получены огнеупорные материалы на основе $MgAl_2O_4$ и карбонитридов титана [2]. Высокопрочный пористый керамический материал, в состав которого входят $MgAl_2O_4$, TiB_2, TiO_2, $Al_4B_2O_6$, $Mg_2B_2O_5$, синтезирован в системе TiO_2-B_2O_3-Al с добавками MgO. Его можно использовать в качестве катализаторов при температурах 600–700 °С в открытой атмосфере [3; 4].

При получении тугоплавких неметаллических композиционных соединений с заданными свойствами широко используется метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). С применением этого метода в данной работе получен композиционный материал на основе диборида титана и химически стойкой и огнеупорной алюмомагнезиальной шпинели, которая экранировала частицы TiB_2 и затормаживала протекание высокотемпературных твёрдофазных окислительных реакций в процессе эксплуатации материала.

Получали такой материал двумя способами. Первый – синтез диборида титана из его элементов с добавкой алюмомагнезиальной шпинели. Другим способом решения получения термостойкого композиционного материала является

© Афанасьев Н. И., Радишевская Н. И., Лепакова О. К., Назарова А. Ю., Китлер В. Д., 2018

синтез алюмомагнезиальной шпинели методом СВС с добавлением готового диборида титана.

Целью данной работы является получение методом СВС термостойкого композиционного материала на основе TiB_2 и $MgAl_2O_4$ двумя вышеперечисленными способами и исследование фазового состава и микроструктуры полученных материалов.

Материалы и методы исследования

Для приготовления реакционных смесей для синтеза композиционного материала первым способом использовали просушенные в вакууме при температуре 200 °С в течение 2 часов порошки титана марки ТПП-8 (содержание титана ~ 96 %, размер частиц < 160 мкм, ОАО «Ависма»), алюмомагнезиальной шпинели (ТУ 6-09-01-136) и бора аморфного (Б-99А-ТУ-6-02-585-75). Было приготовлено 4 смеси различного состава: 90 % (Ti + 2B) + 10 % $MgAl_2O_4$; 75 % (Ti + 2B) + 25 % $MgAl_2O_4$; 60 % (Ti + 2B) + 40 % $MgAl_2O_4$; 55 % (Ti + 2B) + 45 % $MgAl_2O_4$. Порошки тщательно перемешивали до получения однородной шихты, из которой на гидравлическом прессе формовали пористые (40–45 %) цилиндрические образцы диаметром 20 и длиной 30–32 мм. Синтез проводили в установке постоянного давления в атмосфере аргона при давлении ~ 6 атм. Воспламенение образцов осуществляли с помощью вольфрамовой спирали.

В качестве исходных реагентов для второго способа использовали смеси порошков оксидов магния MgO и алюминия Al_2O_3 квалификации «ч», порошок алюминия марки АСД-4 дисперсностью менее 30 мкм с добавкой аморфного бора (Б-99А-ТУ-6-02-585-75) в количестве 4 % масс. с размером частиц 1–5 мкм и нитрат магния $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ «хч». В смесь добавляли порошок TiB_2 (10 % масс. и 20 % масс.), полученный СВС методом. Синтез композита осуществляли в стаканчиках из металлической сетки на воздухе при атмосферном давлении, которые помещались в градиентную печь сопротивления. Для синтеза использовали образцы насыпной плотности, воспламенение которых осуществляли в верхней части образца, где температура печи была максимальной.

Температуры горения определяли вольфрам-рениевой термопарой ВР5–ВР20 диаметром 100 мкм, регистрацию данных осуществляли с помощью аналого-цифрового преобразователя ЛА-20USB, соединённого с персональным компьютером. Составы полученных материалов подтверждены рентгенофазовым анализом (Дрон-3М, фильтрованное Co kα-излучение), ИК-спектроскопией (ИК-Фурье спектрометр Nicolet-5700). Для изучения микроструктуры использовали оптический микроскоп (Axiovert 200M) и растровый электронный микроскоп SEM-515 (Philips). Испытания на микротвердость проводили на микротвердомере ПМТ-3 при нагрузке на пирамидку Виккерса 100 г в соответствии с требованиями ГОСТа 9450-60.

Результаты и обсуждение

Для смеси порошков с соотношением компонентов Ti:B = 1:2 адиабатическая температура горения составляет $T_{ад}$ = 3190 K [5]. Высокая температура синтеза диборида титана способствуют расплавлению алюмомагнезиальной шпинели, которая, растекаясь по поверхности его зёрен, формирует матрицу, обеспечивающую защиту поверхности TiB_2 шпинелью. В данном случае алюмомагнезиальная шпинель $MgAl_2O_4$ по отношению к смеси (Ti + B) является инертом. В табл. 1 приведены физико-химические свойства шпинели и диборида титана [6; 7].

Таблица 1

Физико-химические свойства соединений

Соединение	ρ, г/см3	$T_{пл}$, °С	$-\Delta H°_{обр}$, кДж/моль
$MgAl_2O_4$	3,58	2135	2307,8
TiB_2	4,45–4,50	2850	293,3
$MgTiO_3$	3,91	1630 (1680)	1569,6
α-Al_2O_3	3,99	2045	1675,0

На рис. 1 представлена термограмма процесса горения системы TiB_2 (75 % масс.) + $MgAl_2O_4$ (25 % масс.). Как видно из рисунка, максимальная температура синтеза составляет 2300 °С, что выше температуры плавления шпинели.

Синтез алюмомагнезиальной шпинели протекает при меньших температурах (рис. 2).

Воспламенение происходит при температуре ~ 330 °C и достигает максимальной температуры процесса ~ 1500 °C, что ниже температуры плавления TiB_2.

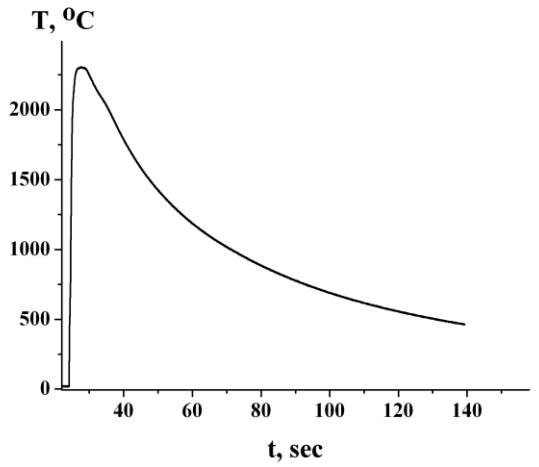

Рис. 1. Термограмма процесса горения системы 75 % масс. TiB_2 + 25 % масс. $MgAl_2O_4$

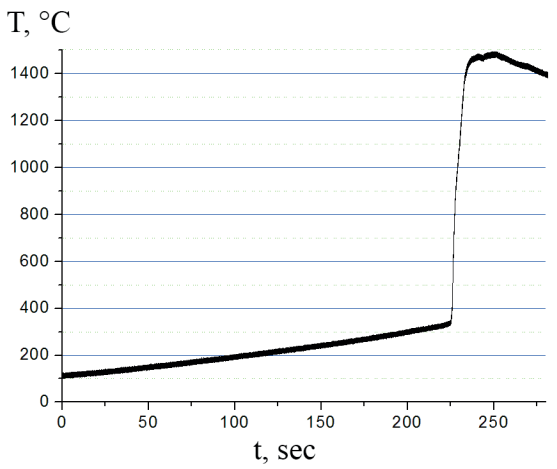

Рис. 2. Температурно-временной профиль СВ-синтеза алюмомагнезиальной шпинели, шихта которой состоит из смеси MgO, Al_2O_3, $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, Al и B (4 % масс.)

В зависимости от содержания вводимой шпинели в состав композита на основе TiB_2, полученного первым способом, наблюдается изменение микроструктуры образцов. При количестве $MgAl_2O_4$ < 10 % наблюдаются зерна диборида титана, не полностью окруженные затвердевшим расплавом $MgAl_2O_4$. Большое количество вводимой $MgAl_2O_4$ (40 % масс.) формирует неоднородную структуру, включающую в себя отдельные области, состоящие из диборида титана и алюмомагнезиальной шпинели. Наилучшие результаты получаются при содержании шпинели в количестве 25 % масс. (рис. 3). Микроструктура состоит из мелких зерен TiB_2 (светлые кристаллы), полностью окруженных шпинелью (тёмные области).

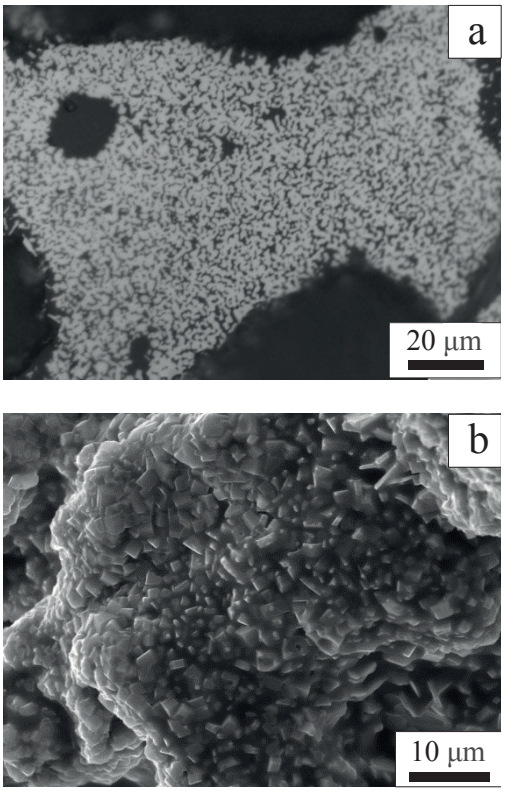

Рис. 3. Микроструктуры СВС-композитов на основе диборида титана с добавлением 25 % $MgAl_2O_4$, где (a) – оптический микроскоп Axiovert 200M и (b) – растровый электронный микроскоп SEM-515 (Philips)

В результате исследования микроструктуры установлено, что добавка 25 % $MgAl_2O_4$ привела к существенному уменьшению кристаллов TiB_2 (~ 2 мкм), которые окружены застывшим расплавом алюмомагнезиальной шпинели.

Рентгенофазовый анализ исследуемых образцов, приведенный на рис. 4, показал, что в составе алюмомагнезиальной шпинели содержится 12 % масс. Al_2O_3. Как видно из рисунка, шпинель определяется в композите, содержащем 25 % масс. $MgAl_2O_4$, хотя металлографически шпинель идентифицируется уже при содержании 10 % масс.

ИК-спектроскопические исследования композита, содержащего 25 % масс. $MgAl_2O_4$, показали, что в его составе, наряду с TiB_2, $MgAl_2O_4$ и α-Al_2O_3, содержится незначительно $MgTiO_3$ (рис. 5).

На рис. 5 (кривая 1) наблюдаются две основные полосы поглощения с максимумами при 692,0 см$^{-1}$ и 540,0 см$^{-1}$, относящиеся к тетраэдрически координированному магнию MgO_4 и октаэдрически координированному алюминию AlO_6 алюмомагнезиальной шпинели. Неупорядоченность структуры шпинели, приводящая к изменению силы связи в катионной подрешетке шпинели, проявляется появлением по-

лосы поглощения при 558,7 см$^{-1}$ [8]. Небольшой пик в интервале частот ~ 800–900 см$^{-1}$ свидетельствует о присутствии Al_2O_3 в составе шпинели (кривая 3).

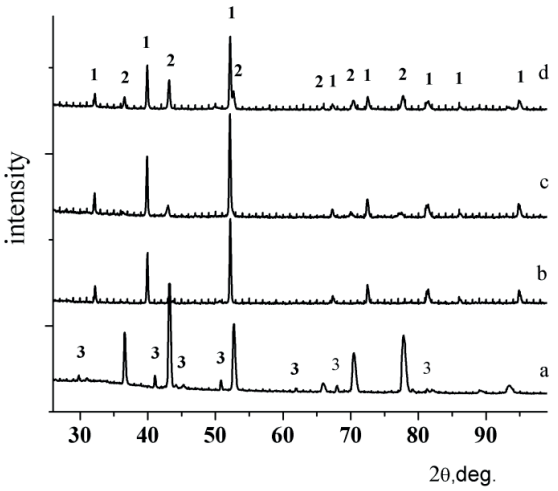

Рис. 4. Дифрактограммы композитов на основе TiB_2 с различным содержанием алюмомагнезиальной шпинели: (a) – $MgAl_2O_4$, (b) – TiB_2 + 10 % $MgAl_2O_4$, (c) – TiB_2 + 25 % $MgAl_2O_4$, (d) – TiB_2 + 40 % $MgAl_2O_4$; 1 – TiB_2, 2 – $MgAl_2O_4$, 3 – Al_2O_3

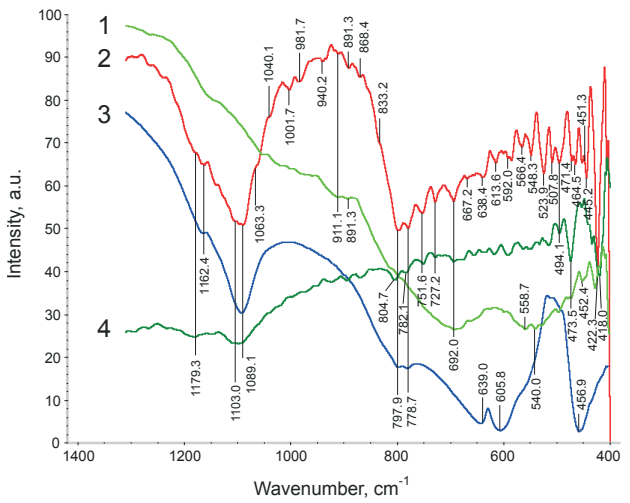

Рис. 5. ИК-спектры в интервале частот 400–1300 см$^{-1}$: (1) – $MgAl_2O_4$, (2) – композит TiB_2-25 % масс. $MgAl_2O_4$, (3) – серый корунд, (4) – TiB_2

Диборид титана, содержащийся в композите, проявляется характерными полосами поглощения при 473, 5 см$^{-1}$ и 418 см$^{-1}$ (кривые 2 и 4).

В процессе горения системы 75 % масс TiB_2 + 25 % масс. $MgAl_2O_4$ максимальная температура достигает 2300 °С, что приводит к частичному разрушению $MgAl_2O_4$.

$$MgAl_2O_4 \xrightarrow{T} Al_2O_3 + MgO \qquad (1)$$

Наличие полос поглощения в спектре композита при 638,4; 592, 0 и 464, 5 см$^{-1}$, характерных для октаэдрически координированного алюминия AlO_6, и присутствие полос тетраэдрически координированного алюминия AlO_4 при 1089,1; 797,9 и 778,7 см$^{-1}$ указывает на содержание в продукте глиноземистой шпинели $AlOAl_2O_3$. Эта шпинель, имеющая температуру плавления 1980 °С, обнаружена при получении электрокорунда в восстановительной среде [1; 9; 10]. Для сравнения, ИК-спектр корунда приведен на рис. 5 (кривая 3). Кроме того, в спектре композита на уровне шумов проявляются полосы поглощения при 940,2; 727,2; 507,8 и 451,3 см$^{-1}$, которые можно отнести к $MgTiO_3$ [11]. Образование данного соединения возможно во время синтеза на границе фаз между TiB_2 и $MgAl_2O_4$. Кислород и MgO могут заимствоваться при термическом распаде шпинели.

$$MgO + Ti + O_2 = MgTiO_3 \qquad (2)$$

В результате мелкозернистой структуры данного композита его ИК-спектр (кривая 2) представляет собой огибающую линию по спектру алюмомагнезиальной шпинели с наложением многочисленных частот колебаний связей, относящихся к TiB_2, корунду, глиноземистой шпинели и $MgTiO_3$.

Как видно из табл. 1, все присутствующие в композите компоненты имеют высокие значения температур плавления, что делает данный керамический материал огнеупорным.

В процессе СВ-синтеза композитного материала из смеси оксидов MgO и Al_2O_3, нитрата магния $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и порошков алюминия АСД-4, бора, с добавками TiB_2 (10 % масс. и 20 % масс.) получен керамический материал, состоящий, согласно рентгенофазовому анализу, в основном, из смеси $MgAl_2O_4$, TiB_2 и α-Al_2O_3. В составе композита незначительно определяются оксид Al_2O_4, остаточный MgO и возможно BN (рис. 6). Наличие BN подтверждается ИК-спектроскопическим анализом (рис. 7).

На ИК-спектрах композита с различным содержанием TiB_2 в составе исходных реагентов наблюдаются как полосы поглощения тетраэдрически координированного магния [MgO_4] при 696,7 см$^{-1}$ и октаэдрически координированного алюминия [AlO_6] при 543,2 см$^{-1}$, относящиеся к алюмомагнезиальной шпинели, так и TiB_2 при 1098,2; 474,4 и 418 см$^{-1}$. Причем с увеличением содержания диборида титана в шихте наблюдается увеличение полосы поглощения при 418 см$^{-1}$ со сдвигом в низкочастотную область до 412 см$^{-1}$, что связано с незначительным окислением TiB_2 и частичным замещением колебаний связи δ(Ti-B) на δ(Ti-O) с образованием оксида титана TiO [8]. При 1651,7 см$^{-1}$ фиксируется незначитель-

ное деформационное колебание δ(OH)-группы воды, адсорбированной на дибориде титана. Присутствует полоса поглощения тетраэдрически координированного алюминия AlO_4 при ~ 780 см$^{-1}$, относящаяся к оксиду Al_2O_4, определяемому также рентгенофазовым анализом.

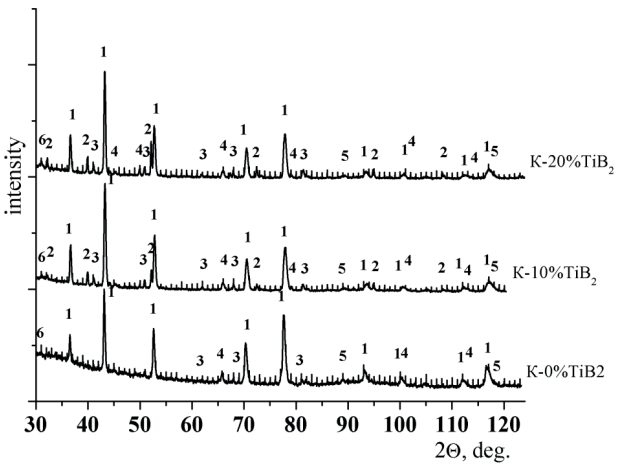

Рис. 6. Дифрактограммы композитов на основе $MgAl_2O_4$ с добавками TiB_2:
К-0 % TiB_2 – алюмомагнезиальная шпинель, полученная СВС методом; К-10 % TiB_2 – композит на основе алюмомагнезиальной шпинели, содержащий 10 % TiB_2; К-20 % TiB_2 – композит на основе алюмомагнезиальной шпинели, содержащий 20 % TiB_2;
1 – $MgAl_2O_4$, 2 – TiB_2, 3 – α-Al_2O_3, 4 – Al_2O_4, 5 – MgO, 6 – BN

Нитрид бора проявляется широкой полосой поглощения в интервале 1200–1600 см$^{-1}$ (характерное плечо при 1272,6 см$^{-1}$) и колебаниями связей при 925,5 (плечо), 816,7 см$^{-1}$, что указывает на гексагональную модификацию [12]. Он относится к тугоплавким ($T_{пл}$ = 2973 °C), термически устойчивым, мало реакционноспособным соединениям и используется для изготовления высокоогнеупорных материалов. Образование BN происходит из смеси оксидов азота, выделившихся при разложении шестиводного нитрата магния.

$$2Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O = \\ = 2MgO + 12H_2O\uparrow + O_2\uparrow + 4NO_2\uparrow \quad (3)$$

Известно также, что при повышенных температурах (135–620 °C) двуокись азота разлагается на монооксид азота и кислород, а монооксид азота NO при 800 °C окисляет бор с образованием оксида и нитрида бора одновременно [13].

$$2NO_2 = 2NO + O_2 \quad (4)$$

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

Действительно, наряду с нитридом бора определяется широкая полоса поглощения B_2O_3 с максимумами при 1477,3 и ~ 1450 см$^{-1}$, соответствующими ассиметричным валентным колебаниям связи B-O в плоском треугольнике [BO_3] и колебаниям самих треугольных группировок [BO_3] при 880,7 см$^{-1}$, что указывает на частичное окисление бора [14; 15].

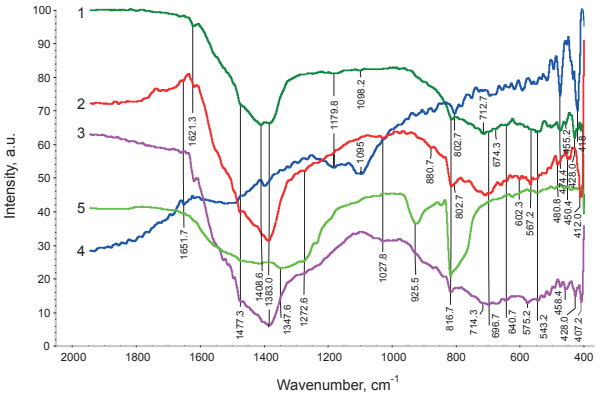

Рис. 7. ИК-спектры в интервале частот 400–2000 см$^{-1}$: (1) – композит (TiB_2-10 % масс.), (2) – композит (TiB_2-20 % масс.), (3) – $MgAl_2O_4$ (СВС-метод), (4) – TiB_2, (5) – нитрид бора (гексагональный)

В инфракрасном диапазоне при ~ 720; 567,2 и 450,4 см$^{-1}$ проявляется соединение, имеющее структуру аналогичную структуре перовскита [16]. К такому соединению может относиться и титанат магния $MgTiO_3$.

Оптические исследования подтверждают частичное разрушение диборида титана. На микрофотографии композита (20 % масс. TiB_2) видно, что частицы TiB_2, находящиеся в матрице из алюмомагнезиальной шпинели, окружены ореолом из частиц желтого цвета (рис. 8). Вследствие того, что синтез полученного материала проводился на воздухе в агрессивной окислительной среде, наблюдается частичное окисление кристаллов TiB_2 по поверхности и по границам раздела зерен с образованием оксида TiO.

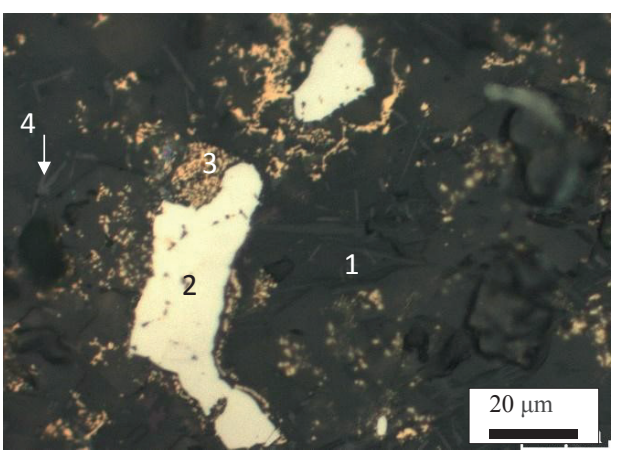

Рис. 8. Микроструктура СВС-композита, полученного вторым способом, где 1 – $MgAl_2O_4$, 2 – TiB_2, 3 – TiO, 4 – Al_2O_3

Как показали исследования, лучшие результаты получены первым способом. Материал (TiB_2 + 25 % $MgAl_2O_4$) имеет мелкозернистую структуру, состоящую из зерен TiB_2, окруженных алюмомагнезиальной шпинелью. Образующаяся поверхностная прослойка из $MgAl_2O_4$ на границе зерен TiB_2 выступает в роли блокирующей защиты от окисления диборида титана и препятствует росту кристаллов TiB_2. В процессе синтеза композита происходит частичное разрушение шпинели, о чём свидетельствуют незначительные примеси корунда и $MgTiO_3$.

Во втором случае наблюдаются крупные частицы диборида титана, хаотично разбросанные в алюмомагнезиальной матрице. Частичное окисление кристаллов TiB_2 по поверхности и границам зерен приводит к образованию оксида TiO, кроме того на уровне микропримесей обнаруживается $MgTiO_3$.

Измерения микротвердости, проведенные на микротвердомере ПМТ-3, показали, что для композита 75 % (Ti + 2B) + 25 % $MgAl_2O_4$ она несколько выше и составляет 24,02 ГПа в отличие от композита 90 % (Ti + 2B) + 10 % $MgAl_2O_4$ со значением микротвердости 22,56 ГПа. По форме отпечатка, оставленного пирамидкой, можно сделать вывод, что композит 75 % (Ti + 2B) + 25 % $MgAl_2O_4$ является менее хрупким (отсутствуют трещины по углам отпечатка). Введение добавок $MgAl_2O_4$ способствует формированию более плотных структур композитов на основе TiB_2.

Заключение

В процессе синтеза композита первым способом происходит частичное разрушение шпинели, о чём свидетельствуют незначительные примеси корунда, глиноземистой шпинели и $MgTiO_3$, что доказывается ИК-спектроскопией.

Во втором случае, согласно рентгенофазовому анализу и ИК-спектроскопии, происходит частичное окисление диборида титана и, наряду с образованием основных фаз ($MgAl_2O_4$, TiB_2), наблюдается образование корунда, оксида Al_2O_4, BN, B_2O_3, TiO и $MgTiO_3$.

Показано, что структура с равномерным распределением зерен TiB_2 в алюмомагнезиальной матрице получена первым способом с применением 25 % масс. $MgAl_2O_4$.

Образующаяся прослойка из $MgAl_2O_4$ на границах зерен TiB_2 выступает в роли блокирующей защиты от окисления диборида титана и препятствует росту кристаллов TiB_2.

Список литературы

1. Хорошавин Л. Б. Шпинелидные наноогнеупоры. Екатеринбург : УрО РАН, 2009. 600 с.
2. Omid E. K., Naghizadeh R., Rezaie H. R. Synthesis and comparison of $MgAl_2O_4$-Ti(C, N) composites using aluminothermic-carbothermal reduction and molten salts routes // Journal of Ceramic Processing Research, 2013, vol. 14, no. 4, pp. 445–447.
3. Zaki Z .I, Ahmed Y. M. Z., Abdel-Gawad S. R. In-situ synthesis of porous magnesia spinel/TiB_2 composite by combustion technique // Journal of the Ceramic Society Japan, 2009, vol. 117 (1366), pp. 719–723.
4. Horvitz D., Gotman I. Pressure-assisted SHS synthesis of $MgAl_2O_4$-TiAl in Situ composites with interpenetrating networks // Acta Materialia, 2002, vol. 50, no. 8, pp.1961–1971.
5. Мержанов А. Г. Процессы горения и синтеза материалов. Черноголовка : Издательство ИСМАН, 1998. 511 с.
6. Самсонов Г. В., Буланкова Т. Г., Бурыкина Ф. Л., Знатокова Т. Н. Физико-химические свойства окислов: справочник. М. : Металлургия, 1969. 456 с.
7. Рузинов Л. П., Гуляницкий Б. С. Равновесные превращения металлургических реакций. М. : Металлургия, 1975. 416 с.
8. Барабанов В. Ф., Гончаров Г. Н., Зорина М. Л. Современные физические методы в геохимии. Л. : Изд-во Ленинградского ун-та, 1990. 391 с.
9. Чернякова К. В., Врублевский И. А., Ивановская М. И., Котиков Д. А. Примесно-дефектная структура анодного оксида алюминия, сформированного методом двустороннего анодирования в растворе винной кислоты // Журнал прикладной спектроскопии. 2012. Т. 79, № 1. С. 83–89.
10. Солодкий Е. Н., Солодкий Н. Ф. Причины окрашивания корундовой керамики // Стекло и керамика. 2000. № 11. С. 24–26.
11. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / пер. с англ. под редакцией Ю. А. Пентина. М. : Мир, 1991. 536 с.
12. Бланк В. Д., Эстрин Э. И. Фазовые превращения в твердых телах при высоком давлении. М. : Физматлит, 2011. 412 с.
13. Лидин Р. А., Молочко В. А., Андреева Л. Л. Неорганическая химия в реакциях: справочник. М. : Дрофа, 2007. 637 с.

14. Баличева Т. Г., Лобанева О. А. Электронные и колебательные спектры неорганических и координационных соединений. Л. : Изд-во ЛГУ, 1983. 117 с.
15. Лавренов А. В., Булучевский Е. А., Карпова Т. Р., Моисеенко М. А. и др. Синтез, строение и свойства компонентов моторных топлив // Химия в интересах устойчивого развития. 2011. Т. 19. № 1. С. 87–95.
16. Перовскит [Электронный ресурс]. URL: http://natural-museum.ru/mineral/перовскит (дата обращения: 13.09.2018).

SH-SYNTHESIS OF TiB_2-$MgAl_2O_4$ COMPOSITES FOR HEAT-RESISTANT COATINGS

N. I. Afanasyev, N. I. Radishevskaya, O. K. Lepakova, A. Yu. Nazarova, W. D. Kitler
Tomsk Scientific Centre SB RAS, Tomsk, Russian Federation

Metal borides are known to be widely used as heat-insulating materials, but their efficiency significantly reduces under high-temperature oxidizing conditions. To increase the heat resistance of structural materials based on titanium diboride and prevent the growth of TiB_2 crystals, chemically-resistant refractory magnesium-aluminate spinel was used. The purpose of this work was to study the structure of the TiB_2-$MgAl_2O_4$ composite obtained by the method of self-propagating high-temperature synthesis using two approaches. The first approach is the self-propagating high-temperature synthesis of titanium diboride from its elements with the addition of magnesium-aluminate spinel. Another approach to the obtaining of a heat-resistant composite material is the self-propagating high-temperature synthesis of magnesium-aluminate spinel with the addition of titanium diboride. The best results were obtained using the first approach. A structure with a uniform distribution of fine TiB_2 grains was synthesized by adding 25 % wt. $MgAl_2O_4$. The compositions were investigated using X-ray diffraction (DRON-3M, filtered Cu-k_α-radiation), IR spectroscopy (Nicolet 5700) and scanning electron microscopy (Philips SEM 515). The obtained material was a composite in which TiB_2 particles with a size not exceeding 5 microns were uniformly distributed in the matrix of magnesium-aluminate spinel.

Keywords: titanium diboride, magnesium-aluminate spinel, self-propagating high-temperature synthesis, composites.

References

1. Horoshavin L.B. *Shpinelidnye nanoogneupory* [Spinel Nanorefractory Materials]. Ekaterinburg, UB RAS, 2009, 600 p. (In Russian)
2. Omid E. K., Naghizadeh R., Rezaie H. R. Synthesis and comparison of $MgAl_2O_4$-Ti(C, N) composites using aluminothermic-carbothermal reduction and molten salts routes // Journal of Ceramic Processing Research, 2013, vol. 14, no. 4, pp. 445–447.
3. Zaki Z. I, Ahmed Y. M. Z., Abdel-Gawad S. R. In-situ synthesis of porous magnesia spinel/TiB_2 composite by combustion technique // Journal of the Ceramic Society Japan, 2009, vol. 117 (1366), pp. 719–723.
4. Horvitz D., Gotman I. Pressure-assisted SHS synthesis of $MgAl_2O_4$-TiAl in Situ composites with interpenetrating networks // Acta Materialia, 2002, vol. 50, no. 8, pp.1961–1971.
5. Merzhanov A. G. *Processy goreniya i sinteza materialov* [Processes of Burning and Materials Synthesis]. Chernogolovka, ISMAN, 1998, 511 p. (In Russian)
6. Samsonov G. V., Bulankova T. G., Burykina F. L., Znatokova T. N. *Fiziko-himicheskie svojstva okislov* [Physical-chemical properties of oxides]. Metallurgy, 1969, 456 p. (In Russian)
7. Ruzinov L. P., Gulyanitzkii B. S. *Ravnovesnye prevrashcheniya metallurgicheskih reakcij* [Equilibrium transformation of metallurgical reactions]. Metallurgy, 1975, 416 p. (In Russian)
8. Barabanov V. F., Goncharov G. N., Zorina M. L. *Sovremennye fizicheskie metody v geohimii* [Modern Physical Methods on Geochemistry]. Leningrad University, 1990, 390 p. (In Russian)
9. Chernyakova K. V., Vrubelevskii I. A., Ivanovskaya M. I., Kotikov D. A. *Primesno-defektnaya struktura anodnogo oksida alyuminiya, sformirovannogo metodom dvustoronnego anodirovaniya v rastvore vinnoj kisloty* [Defective structure of anode alumina oxide, formed by method of bilateral anodic oxidation] // J. Appl. Spectrosc, 2012, vol. 79, no. 1, pp. 83–89. (In Russian)

10. Solodkii E. N., Solodkii N. F. *Prichiny okrashivaniya korundovoj keramiki* [Reasons for coloring corundum ceramics] // Glass Ceram, 2000, no. 11, pp. 24–26. (In Russian)
11. Nakamoto K. *IK-Spektry i Spektry KR Neorganicheskikh i Koordinatsionnykh Soedinenii* [Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds]. Mir, 1991, 536 p. (In Russian)
12. Blank V. D., Estrin E. I. *Fazovye prevrashcheniya v tverdyh telah pri vysokom davlenii* [Phase transformations in solids at high pressure]. Moscow, Fizmatlit, 2011, 412 p. (In Russian)
13. Lidin R. A., Molochko V. A., Andreeva L. L. *Neorganicheskaya himiya v reakciyah* [Inorganic chemistry in reactions]. Moscow, Drofa, 2007, 637 p. (In Russian)
14. Balicheva T. G., Lobaneva O. A. *Elektronnye i kolebatel'nye spektry neorganicheskih i koordinacionnyh soedinenij* [Electronic and vibrational spectra of inorganic and coordination compounds]. Leningrad, Leningrad State University, 1983, 117 p. (In Russian)
15. Lavrenov A. V., Bulychevsky E. A., Karpova T. R., Moiseenko M. A. *Sintez, stroenie i svojstva komponentov motornyh topliv* [Synthesis, structure and properties of components of motor fuels] // Chemistry in the interests of sustainable development, 2011, vol. 19, no. 1, pp. 87–95. (In Russian)
16. Perovskit. Available at: http://natural-museum.ru/mineral/perovskite (accessed 13.09.2018).