

ТОМСКИЙ  
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ



На правах рукописи

Львов Олег Владимирович

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ПИГМЕНТОВ В СИСТЕМАХ  
RO(RO<sub>2</sub>)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, RO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> НА ОСНОВЕ ШПИНЕЛЕЙ МЕТОДОМ СВС  
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДОБАВОК**

АВТОРЕФЕРАТ  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

2.6.14 - Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

Томск – 2025

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Томский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук.

**Научный руководитель:**

**Радишевская Нина Ивановна**

Кандидат технических наук, старший научный сотрудник ФГБУН Томский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук, г. Томск

**Официальные оппоненты:**

**Прибытков Геннадий Андреевич**

Доктор технических наук, главный научный сотрудник ФГБУН Института физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук, г. Томск

**Марченко Екатерина Сергеевна**

Доктор физико-математических наук, доцент ФГБОУ ВО Национального исследовательского Томский государственный университет, заведующий лабораторией, г. Томск

Защита состоится 28 апреля 2025 г. в 14:00 часов на заседании диссертационного совета ДС.ТПУ.24 на базе ФГАОУ «Национальный исследовательский Томский политехнический университет по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 43а, корп.2, ауд. 117.



С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Томского политехнического университета и на сайте [dis.tpu.ru](http://dis.tpu.ru) при помощи QR-кода.

Автореферат разослан

«\_\_\_»\_\_\_\_\_ 2025 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета ДС.ТПУ.24  
Доктор технических наук, профессор



Вакалова Т.В.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### **Актуальность работы.**

Неорганические пигменты нашли широкое применение при декорировании изделий из фарфора, фаянса, стекла, пластмассы и т.д. Термостойкость, химическая и атмосферостойкость пигментов шпинельного типа позволяют отнести их в категорию лучших керамических пигментов. Традиционным считается метод термической обработки, характеризующийся длительной выдержкой исходных реагентов в высокотемпературных печах. Вопросы энергосбережения при производстве керамических пигментов в последнее время становятся актуальными. В этой связи метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), основанный на использовании тепла реакций экзотермического синтеза, позволяет значительно снизить энергозатраты при их производстве. Технология СВС обладает рядом преимуществ: высокой скоростью процесса синтеза, простотой оборудования и экологичностью.

Не менее важным являются вопросы, связанные с получением шпинельсодержащих пигментов методом СВС в мелкодисперсном состоянии, исключая трудоемкую стадию измельчения готового продукта. Перспективным в решении этой задачи является использование предварительной механоактивации шихты с последующим СВ-синтезом, а также проведение синтеза с применением газофицирующих компонентов, что позволит получить пигменты в мелкодисперсном состоянии с хорошими цветовыми характеристиками. Исследования по разработке эффективной технологии керамических пигментов на основе шпинели с использованием самораспространяющегося высокотемпературного синтеза являются актуальными.

Работа, положенная в основу диссертации, выполнена по планам НИР Научно-исследовательского Отдела структурной макрокинетики ТНЦ СО РАН в рамках государственных научных программ: Приоритетное направление V.45. «Научные основы создания новых материалов с заданными свойствами и функциями, в том числе высокочистых и наноматериалов» Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013–2020 годы; Приоритетное направление 1.4.2 «Научные основы создания новых материалов с заданными свойствами и функциями, в том числе высокочистых и наноматериалов» Программы фундаментальных научных исследований в Российской Федерации на долгосрочный период 2021–2030 годы.

**Степень разработанности темы.** Публикации по синтезу пигментов методом СВС были проведены в работах Гладун Г.Г., Искаковой А.З., Ксандопуло Г.И., где пигменты представляли собой продукт в виде слитков и спеков. Чапской А.Ю. были получены синтетические жаростойкие пигменты с дисперсностью менее 50 мкм. Исследований по снижению температуры синтеза шпинелей, полученных методом СВС дисперсностью менее 30 мкм, синтезу пигментов на основе титановых шпинелей и механоактивации исходных компонентов в научной литературе нет.

**Объект исследования:** Компоненты и продукты синтеза шпинелей, полученные методом СВС для керамических пигментов.

**Предмет исследования:** физико-химические процессы синтеза фаз и формирования структуры шпинелей, свойства пигментов, полученных методом СВС с применением механоактивации и с газофицирующими добавками в мелкодисперсном состоянии.

**Цель работы** заключается в разработке составов и технологии получения дисперсных пигментов в системах  $RO(RO_2)-Al_2O_3$ ,  $RO-Al_2O_3-Cr_2O_3$  на основе шпинелей методом СВС с использованием добавок и механоактивации компонентов.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Исследование процессов синтеза шпинелей методом СВС с использованием МА в системах  $ZnO-Co_2O_3-Al_2O_3$ ,  $MgO-ZnO-Co_3O_4-Al_2O_3$ ,  $ZnO-Ni_2O_3-Cr_2O_3-Al_2O_3$ .
2. Исследование структуры и фазового состава синтезированных шпинелей в системах  $ZnO-Co_2O_3-Al_2O_3$ ,  $MgO-ZnO-Co_3O_4-Al_2O_3$ ,  $ZnO-Ni_2O_3-Cr_2O_3-Al_2O_3$  и  $MgO-ZnO-Co_3O_4-TiO_2$ .
3. Исследование влияния газофицирующих добавок на структуру и свойства пигментов в процессе их синтеза методом СВС для композиций систем  $MgO-ZnO-Co_3O_4-Al_2O_3$ ,  $ZnO-Ni_2O_3-Cr_2O_3-Al_2O_3$  и  $MgO-ZnO-Co_3O_4-TiO_2$ .
4. Исследование процессов синтеза пигментов на основе системы  $MgO-ZnO-Co_3O_4-TiO_2$ .
5. Определение термической устойчивости и цветовых характеристик пигментов в системах  $ZnO-Co_2O_3-Al_2O_3$ ,  $MgO-ZnO-Co_3O_4-Al_2O_3$  и  $ZnO-Ni_2O_3-Cr_2O_3-Al_2O_3$ ,  $MgO-ZnO-Co_3O_4-TiO_2$ .

#### **Научная новизна:**

1. Установлено, что в процессе механоактивации шихт, содержащих компоненты смеси  $Al_2O_3$ ,  $Al$ ,  $Co_3O_4$ ,  $MgO$ ,  $ZnO$ ,  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  для кобальтсодержащего пигмента и  $ZnO$ ,  $Ni_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Al$  для никельсодержащего пигмента происходит образование зародышей шпинелей за счет локального давления и активации компонентов, что обеспечивает получение продукта с преимущественным содержанием шпинельной фазы до 96,5 масс. % в системе  $MgO-ZnO-Co_3O_4-Al_2O_3$  и 96 масс. % в системе  $ZnO-Ni_2O_3-Cr_2O_3-Al_2O_3$ .
2. Установлено, что введение гидроксида алюминия в процессе горения препятствует спеканию шпинелей за счет выделения газообразных продуктов, оптимальным является соотношение  $Al(OH)_3:Al \sim 9 \div 11$  в системе  $MgO-ZnO-Co_3O_4-Al_2O_3$  и  $(Al(OH)_3+Cr_2O_3):Al \sim 8,7 \div 10$  в системе  $ZnO-Ni_2O_3-Cr_2O_3-Al_2O_3$  при которых достигается температура 1100-1200 °С и образуются пигменты дисперсностью 1-2 мкм.
3. Установлено, что пигменты, синтезированные на основе титановых шпинелей дисперсностью до 5 мкм получены методом СВС при введении в состав шихты дополнительно инертных добавок  $MgO$  (30 мас.%) и  $MgO$  (30 мас.%) с  $Al(OH)_3$  (20 мас.%), уменьшающих максимальные температуры синтеза с 1900 °С до 1400 °С и 1100 °С соответственно.
4. Установлено, что в процессе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза шпинелей на воздухе окисление алюминия протекает через алюмотермические реакции с оксидами переходных металлов ( $Me=Co, Ni, Cr, Zn, Ti$ ) и прямое окисление алюминия. Установлено, что в результате алюмотермических реакций образуются небольшие металлические вкрапления  $Co$  и  $Ni$ , с другими переходными металлами реакции восстановления идут не до конца.

#### **Теоретическая значимость работы**

Получены новые данные о процессах синтеза шпинелей методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в части снижения температуры, получения пигментов на основе алюмошпинелей кобальта и никеля, а также титанатов магния и кобальта в дисперсном состоянии непосредственно в волне горения, влияние предварительной механоактивации и газофицирующих добавок на формирование структуры, фазового состава и цветности пигментов.

### **Практическая значимость заключается в следующем:**

1. Разработаны составы и технологические режимы получения методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза мелкодисперсных порошкообразных пигментов с максимальным выходом шпинельной фазы (96,5 мас. %) в продукте дисперсностью 1-9 мкм.
2. По разработанной технологии получена опытная партия пигментов в условиях опытно-промышленного производства на образцах диаметром 90 мм и весом до 1,5 кг.
3. Пигменты шпинельного типа, синтезированные в мелкодисперсном состоянии, по своей структуре и свойствам соответствуют требованиям, предъявляемым к керамическим пигментам и применены в керамических красках, цветных ангобных покрытиях для производства окрашенного керамического кирпича, а также хорошо показали себя в пластиках и полимерах для 3D-принтинга.
4. Керамические пигменты применены в качестве красителей в цветных ангобных покрытиях для декорирования лицевого кирпича ПК «Копыловская керамика» и в декоративной штукатурке ООО «Вектор Декор».

### **Методы исследования.**

Для изучения физико-химических процессов, протекающих при получении алюмошпинелей кобальта, никеля, титана, структурных и фазовых превращений были применены современные аналитические методы анализа: рентгенофазовый, ИК-спектроскопический, термический (ТГ, ДТГ, ДТА) анализ, оптическая и сканирующая растровая микроскопия, определение дисперсности динамическим светорассеиванием и др.

### **Методология исследования**

В основе методологии диссертационной работы лежит рабочая гипотеза, что при использовании механоактивации, введение в состав шихты оксида алюминия в виде гидроксида  $Al(OH)_3$ , газофицирующих компонентов, препятствующих спеканию и росту кристаллов шпинелей, можно получить пигменты в виде мелкодисперсных порошков непосредственно в волне горения, что исключает стадию измельчения пигментов.

### **Положения, выносимые на защиту**

1. Положение об активировании процесса начала образования шпинели на стадии механоактивации шихты, что обеспечивает увеличение полноты синтеза шпинели до 96,5 мас. % и достижения необходимой дисперсности (1-9 мкм).
2. Положение о последовательности протекания химических реакций при синтезе шпинельсодержащих пигментов с газофицирующей добавкой  $Al(OH)_3$  с ростом температуры: при  $300\div 600$  °С образование активного мелкодисперсного  $Al_2O_3$  с выделением паров воды, экзотермические алюмотермические реакции при  $\sim 912-930$  °С с оксидами переходных металлов (Co, Ni, Ti) и окисление алюминия при  $990\div 1000$  °С. Выше  $1100$  °С синтез шпинелей с образованием твердых растворов между ними.
3. Положение об оптимальном отношении  $Al(OH)_3:Al=9\div 11$  и  $(Al(OH)_3+Cr_2O_3):Al=8,7\div 10$  в системах  $MgO-ZnO-Co_3O_4-Al_2O_3$ ,  $ZnO-Ni_2O_3-Cr_2O_3-Al_2O_3$  и оптимальном сочетании пористости шихты и диаметра образцов, влияющих на механизм горения, при получении пигментов в мелкодисперсном состоянии.

**Степень достоверности результатов.** Достоверность результатов работы основывается на многочисленных экспериментальных данных с применением современных методов исследования РФА (ДРОН-2М), СЭМ (Camebax, Philips SEM 515), ДСК, ТГ( SDT Q-600), ИК (Nicolet 5700), дисперсность (Mastersizer-2000, Delsa Max Pro), оптическая спектроскопия (Evolution 600) и др.

**Апробация работы.** Материалы диссертационной работы докладывались и обсуждались: XIV Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых «ВНКСФ-24» (Томск, 2018), «ВНКСФ-25» (Крым, 2019); XXI Международной

научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Современные техника и технологии» (Томск, 2015); Всероссийской научной конференции молодых ученых с международным участием «Перспективные материалы в технике и строительстве» (Томск, 2013); XVI, XVII, XX Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени профессора Л.П. Кулёва «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2015, 2016, 2019); VII, XII, XIII, XVI Международной конференции студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (Томск, 2015, 2016, 2019); VI Всероссийской конференции молодых ученых «Материаловедение, технологии и экология в третьем тысячелетии» (Томск, 2016); IX всероссийская конференция «Фундаментальные и прикладные проблемы современной механики», посвященная 55-летию полета Ю. А. Гагарина (Томск, 2016); Международной научной конференции «Полифункциональные химические материалы и технологии» (Томск, 2015, 2019); 6<sup>th</sup>, 7<sup>th</sup>, 8<sup>th</sup> International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects (EFRE-2018, Tomsk, 2018), (EFRE-2020, Tomsk, 2020), (EFRE-2022, Tomsk, 2022).

**Личный вклад автора** состоит в совместной с научным руководителем постановке цели и задач исследования, разработке методологии работы и структурно-методологической схемы исследования, формулировке выводов и положений, выносимых на защиту, написание статей, а также самостоятельная подготовка составов, проведение механоактивации (МА) и синтеза в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза с записью термограмм, расшифровкой рентгенограмм.

**Публикации по работе.** По материалам диссертации опубликовано 25 работ в сборниках докладов, трудов, материалов и тезисов всероссийских и международных конференций, в том числе 15 статей в специализированных журналах рекомендуемых ВАК. Получено 2 патента на изобретение.

**Объем и структура диссертационной работы.** Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и выводов, списка литературы, насчитывающего 195 наименований, 4 приложений. Работа изложена на 185 страницах машинописного текста, содержит 81 рисунок и 32 таблицы.

## **СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** дано обоснование выбора темы, поставлены основные цели и определены задачи исследования, показана научная новизна и практическая ценность работы.

**В первой главе «Научные и практические результаты в области синтеза пигментов методом СВС»** рассматриваются физико-химические основы синтеза керамических пигментов шпинельного типа, их классификация, структура и свойства. Описаны технологические особенности получения керамических пигментов традиционными методами синтеза и метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, который позволяет значительно снизить энергозатраты при их производстве. Описано применение предварительной механоактивации шихты в шаровых мельницах.

**Во второй главе «Характеристика исходных материалов, методы исследования и методология работы»** приведены данные по характеристикам сырья, используемого для получения шпинелей методом СВС, применяемое оборудование для синтеза шпинелей, методы исследования и представлена структурно-методологическая схема исследования. Методология работы заключается в осуществлении синтеза шпинелей в мелкодисперсном состоянии в волне горения (на малых и больших образцах) методом СВС с использованием алюмотермических реакций, снижения максимальных температур синтеза за счет введения добавок и увеличение полноты

синтеза шпинелей до 96,5 мас. %. Представлена методика расчета характеристик цвета пигментов (метод взвешенных ординат).

В третьей главе «Физико-химические процессы СВ-синтеза пигментов шпинельного типа в мелкодисперсном состоянии» показана возможность получения шпинельсодержащих пигментов в мелкодисперсном состоянии (<10 мкм) в процессе СВС на малых и больших образцах насыпной плотности. Использовалась предварительная механоактивация исходных реагентов при СВ-синтезе кобальт- и никельсодержащих пигментов шпинельного типа.

Пигменты шпинельного типа были синтезированы в следующих системах ZnO-Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mg-ZnO-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO-Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Исходные компоненты шихт синтезируемых пигментов представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Компонентный состав шихт пигментов

Пигмент, цвет	Содержание, мас. %							Примечание
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al	ZnO	CoO	Ni <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
УКЦ-3, ультрамарин	53.03	9.09	13.13	24.75	-	-	-	Синтез из Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
УКЦМ-12, ультрамарин	64.81	11.11	3.09	19.14	-	1.85	-	Синтез из Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
ЗЦНХ-3(52), зеленый	39.19	9.04	13.07	-	19.10	-	19.6	Синтез из Ni <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

Исходную смесь обрабатывали в шаровой мельнице (60 об./мин) и в шаровой планетарной мельнице МЗ с ускорением 45g (таблица 2).

Таблица 2 – Условия загрузки в измельчаемые аппараты исходных компонентов синтезируемых пигментов шпинельного типа

№	Тип измельчителя	Объём барабана, л	Диаметр шаров, мм	Соотношение масс шары/смесь	Время активации, сек
1	Тихоходная шаровая мельница	10	20	5	(5.4–9) * 10 <sup>3</sup>
2	Планетарная мельница МЗ (45g)	1	4	4	30–210

Исследовалось изменение дисперсного состава пигмента системы ZnO-MgO-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> после механоактивации в планетарной мельнице МЗ в течение 5, 10, 20, 30 сек с последующим рассевом на ситах (50÷600 мкм). Повышение активности систем после МА объясняется наличием множества свободных связей, дефектов, поверхностной перестройкой атомов, увеличением удельной поверхности, возникновением на активных центрах зародышей, их последующим ростом и др.

Синтез в режиме теплового взрыва проводился только на малых образцах (15, 20 мм). На рисунках 1 (а, б) представлены термограммы СВС процесса синтеза пигмента УКЦМ-12, исходная шихта которого подвергалась механоактивации в планетарной мельнице МЗ в течение 60 сек и без нее. Как видно из приведенных термограмм, МА шихты существенно снижает температуру начала синтеза с 650 °С до 480 °С. При этом наблюдается увеличение  $\Delta T = (T_{\max} - T_0)$  с 1100 до 1250 °С, что связано с увеличением полноты превращения. Аналогичные результаты получены и при использовании оксида Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

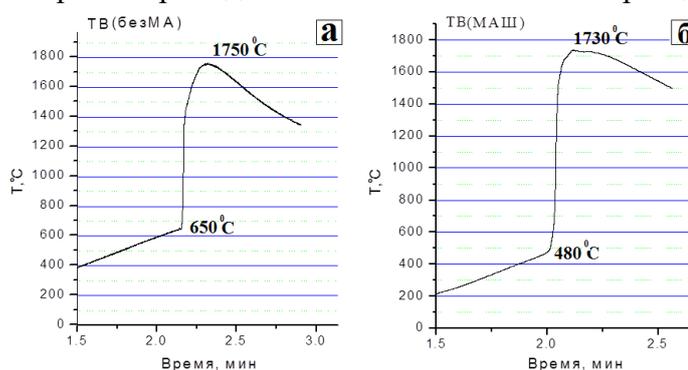


Рисунок 1 – Термограмма СВС-процесса получения пигмента УКЦМ-12 без применения механоактивации (а) и с применением механоактивации шихты в планетарной мельнице МЗ в течение 60 сек (б)

Комплексный термический анализ смеси пигмента УКЦМ-12 системы  $MgO-ZnO-Co_3O_4-Al_2O_3$ , показал на смещение в сторону понижения температур всех протекающих процессов после применения МА шихты в течение 60 сек (рис. 2 а, б).

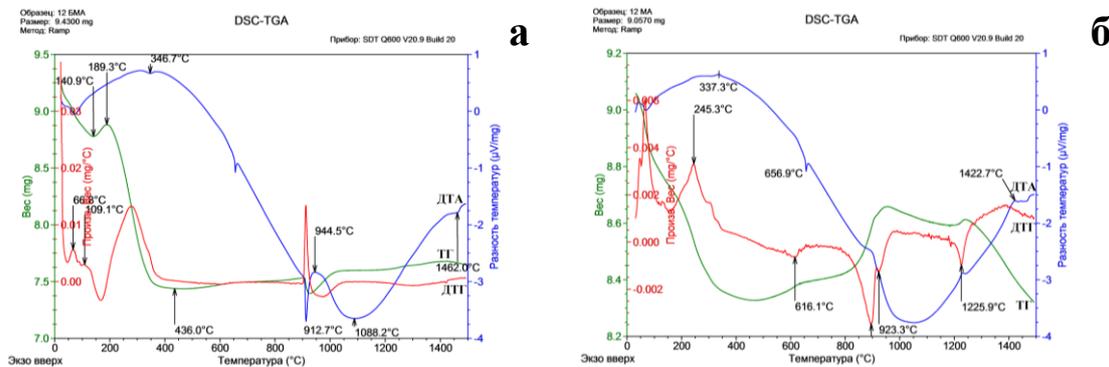
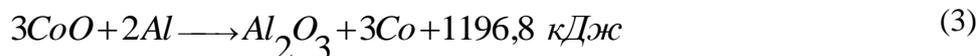
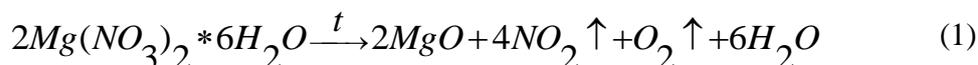


Рисунок 2 – Кривые ТГ, ДТГ, ДТА термического анализа шихты пигмента УКЦМ-12 системы  $MgO-ZnO-Co_3O_4-Al_2O_3$ , а) - без механоактивации шихты, б) - после механоактивации шихты

Удаление воды при нагреве на составе без МА протекает в два этапа – 66,8 °С (свободная вода) и 109,1 °С (связанная). После применения МА шихты, количество свободной воды возрастает за счет частичного ее выделения из нитрата магния. Разложение нитратов также смещается в сторону меньших температур, в интервале 155–350 °С с максимумом при 245,3 °С и в интервале 170–370 °С с максимумом при 275 °С без применения МА. Плавление алюминия в обоих случаях происходит при 656,9 °С. При синтезе пигментов ведущими реакциями являются реакции окисления алюминия (прямое окисление алюминия и алюмотермическая), протекающие практически параллельно.



Оксид  $Co_3O_4$  представляет собою шпинель  $Co^{2+}O \cdot Co_2^{3+}O_3$ . При 900 °С наблюдается эндоэффект, связанный с ее разложением на  $CoO$ . На кривой ДТА (рис. 2, б) с использованием МА, этот эндоэффект отсутствует, что указывает на разложение оксида  $Co_3O_4$  на  $CoO$  уже в процессе МА. Термитная реакция протекает с большим выделением тепла при ~ 900 °С. Окисление алюминия происходит при 923,5 °С. Термитная реакция без МА наблюдается при 944,5 °С, а окисление алюминия при ~ 960 °С. Большое количество тепла, выделяющееся при окислении алюминия по двум реакциям, нагревает компоненты шихты до температур, превышающих 1000 °С, при которых начинается синтез алюмокобальтовой шпинели  $CoAl_2O_4$ . Присутствующие в составе шихты добавки оксидов  $MgO$  и  $ZnO$  осветляют синтезированные пигменты за счет образования белых шпинелей  $MgAl_2O_4$  и  $ZnAl_2O_4$ . Синтез шпинелей начинается при ~ 1050 °С (с МА) и ~ 1080 °С (без МА). Близость параметров решетки шпинелей приводит к образованию твердых растворов между ними  $Mg_xZn_yCo_{1-x-y}Al_2O_4$ . При 1225,9 °С наблюдается окисление кобальта, выделившегося в процессе термитной реакции:



Протекание параллельных реакций окисления алюминия (термитной и прямого окисления) в процессе синтеза подтверждается продуктами, в первом случае, выделением кобальта (рис. 3, б), а во втором – образованием полых сфер  $Al_2O_3$  (рис. 3, с).

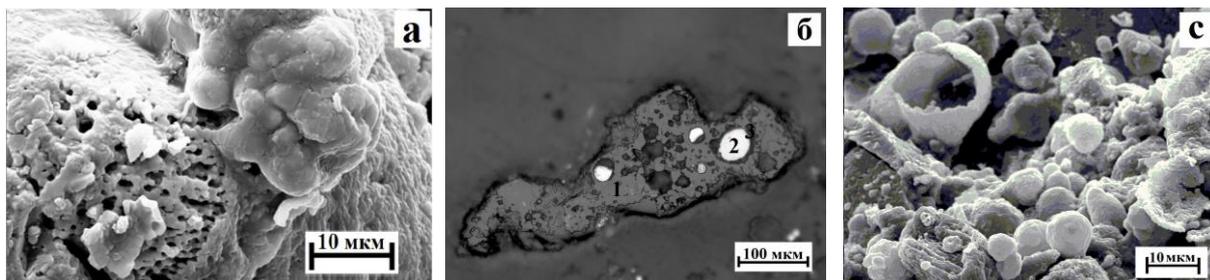


Рисунок 3 – Микрофотографии продуктов синтеза кобальтсодержащего пигмента УКЦМ-12 системы  $ZnO-MgO-Co_3O_4-Al_2O_3$ , где а) готовый пигмент; б) шлиф, где 1 – шпинель, 2 – кобальт, 3 – оксидная пленка; в) полые сферы из  $Al_2O_3$

С применением механоактивации шихты полые сферы, относящиеся к  $Al_2O_3$  в продуктах синтеза, не обнаруживаются. Состав подтвержден микрорентгеноспектральным анализом.

Исследование влияния продолжительности времени МА шихты кобальтсодержащего пигмента УКЦМ-12 системы  $MgO-ZnO-Co_3O_4-Al_2O_3$  на основные параметры СВС-процессов горения (режим послойного горения) показало, что с увеличением времени МА исходной шихты меняются не только максимальные температуры горения, но и начальные температуры воспламенения (рис. 4). Исходная шихта измельчалась в шаровой планетарной мельнице МЗ различное время (от 5 до 120 сек). Установлено, что при увеличении времени МА температура начала воспламенения уменьшается. Из графиков видно, что при увеличении времени МА исходных реагентов до 60 сек наблюдается уменьшение времени прогрева и понижение температуры воспламенения образцов с  $800\text{ }^{\circ}C$  до  $430\text{ }^{\circ}C$  (кривые 1-4). Самое быстрое воспламенение шихты происходит при (МА=60 сек.). Этому способствуют достижение хорошего контакта между частицами, разложение  $Co_3O_4$  на  $CoO$  и выделение кристаллогидратной воды из нитрата магния. В результате более продолжительной МА шихты (МА = 90 сек и МА = 120 сек) длительность прогрева образцов опять возрастает, однако при МА = 120 сек температура воспламенения шихты становится минимальной и составляет  $\sim 250\text{ }^{\circ}C$  (кривая 6, рис. 4). При МА = 120 сек наблюдается наибольшая разность между конечной и начальной температурами синтеза  $-\Delta T$ , что указывает на увеличение глубины превращения.

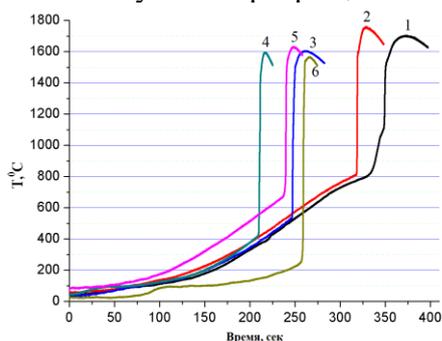


Рисунок 4 – Термограммы СВС процесса синтеза пигмента (послойное горение) на основе  $Co_3O_4$  исходная шихта которого подвергалась механоактивации: 1) без механоактивации, 2) 5 сек, 3) 30 сек, 4) 60 сек, 5) 90 сек, 6) 120 сек.

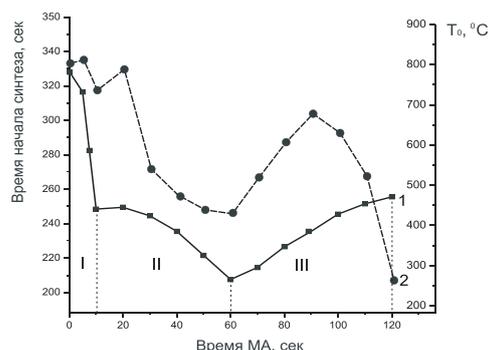


Рисунок 5 – Время начала синтеза (кривая 1) и начальная температура горения (кривая 2) шихты пигмента на основе  $Co_3O_4$  в зависимости от времени ее механоактивации в планетарной мельнице МЗ (соотношение масс шары : смесь = 4:1)

В зависимости от времени обработки шихты в планетарной мельнице МЗ на рис. 5 можно выделить 3 области.

I область: Увеличение дисперсности исходных порошков и контакта между частицами. Из-за плохого контакта исходных частиц между собой наблюдается задержка воспламенения.

II область: Происходит процесс образования фазы  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  из низкотемпературных модификаций  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , разложение нитрата магния и начинается процесс зародышеобразования шпинели. При МА 60 сек наблюдается самое быстрое воспламенение шихты. Это связано как с достижением хорошего контакта между частицами, так и с выделением  $\text{O}_2$ , образованием активного мелкодисперсного  $\text{CoO}$ .

III область: Увеличение времени механоактивации приводит к дальнейшему образованию  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  из  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и других полиморфных модификаций оксида алюминия, а также образование большого количества зародышей шпинельной фазы.

ИК-спектроскопический анализ, проведенный на ИК-Фурье спектрометре Nicolet 5700 подтвердил существенные изменения в структуре исходных компонентов в зависимости от времени МА шихты. Так, изменение ИК-спектра в области  $700\text{--}850\text{ см}^{-1}$  связано с формированием катионной подрешетки шпинели, т.е. с началом образования алюмокобальтовой шпинели (рис. 6).

Механоактивация исходной шихты приводит к уменьшению размера частиц примерно в  $\sim 10$  раз, кроме того, после МА в течение 90 сек в планетарной мельнице МЗ наблюдается появление большого числа зародышей новых фаз (рис. 7).

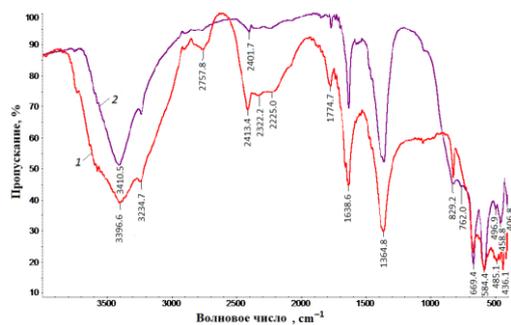


Рисунок 6 – ИК-спектры шихты кобальтсодержащего пигмента УКЦМ-12, 1) без механоактивации, 2) механоактивация 30 сек (Nicolet 5700)

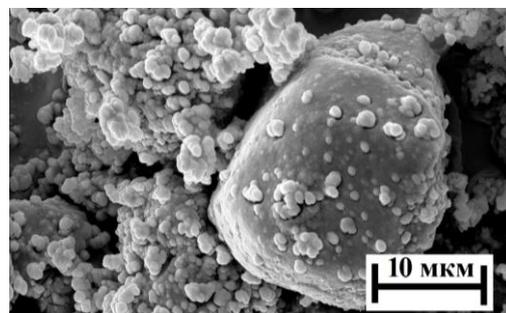


Рисунок 7 – Микрофотография шихты пигмента УКЦМ-12, где а) механоактивация 90 сек, б) механоактивация 120 сек (Philips SEM 515)

На рисунке 8 представлен рентгенофазовый анализ продуктов СВ-синтеза пигмента системы  $\text{ZnO-MgO-Co}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$  до и после МА шихты. Как видно, даже при малых временах МА шихты (МА=30 сек) значительно уменьшаются рентгеновские рефлексы  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}$  и  $\text{CoO}$ , что улучшает цветность пигментов.

Микроструктура продуктов синтеза с применением механоактивации и без нее была исследована с помощью растровой (Philips SEM 515) и оптической спектроскопии (Axiovert 200M). Как видно из рисунка 9, МА приводит к более полному реагированию исходных продуктов в процессе синтеза. На микрофотографии пигмента, где механоактивации шихты не проводилась, наблюдаются частично не взаимодействовавшие крупные частицы оксида алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Обнаруживаются выделения кобальта в виде частиц металла, окруженных оксидной оболочкой  $\text{CoO}$ .

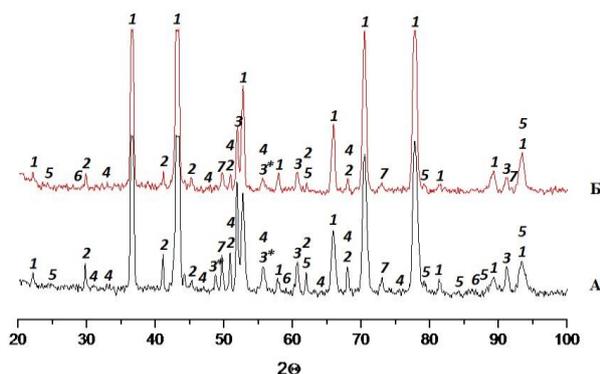


Рисунок 8 – Рентгеновские дифрактограммы пигмента УКЦМ-12 системы  $\text{ZnO-MgO-Co}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$  (продукт): А) без механоактивации шихты, Б) механоактивация 30 сек, где 1) шпинель, 2)  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 3)  $\text{Co}$  (Cubic), 3\*)  $\text{Co}$  (Hexagonal), 4)  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 5)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 6)  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 7)  $\text{CoO}$

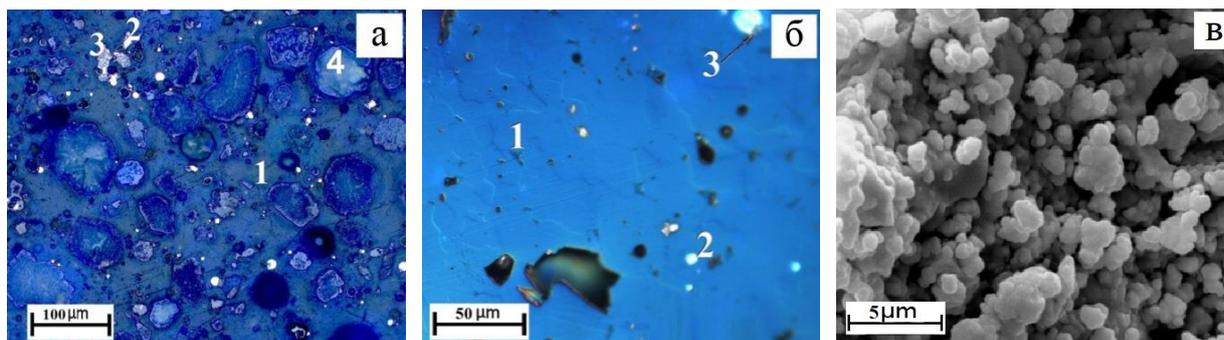


Рисунок 9 – Микрофотографии пигментов полученных методом СВС системы  $ZnO-MgO-Co_3O_4-Al_2O_3$ : а) без механоактивации шихты, Philips SEM 515, б) механоактивация 60 сек, Axiovert 200M, в) продукт синтеза с применением механоактивации, Philips SEM 515, 1) шпинель, 2) Co, 3) CoO, 4)  $\alpha-Al_2O_3$

Длительный помол шихты в планетарной мельнице МЗ вызывает намазывание исходных компонентов на рабочие поверхности барабана, что затрудняет ее извлечение, поэтому оптимальным временем измельчения выбрано 30-60 секунд. Количественный анализ, проведенный на программе Match с применением базы данных PDF-2 и Fityk, полученного кобальт содержащего пигмента с применением предварительной МА показал, что содержание шпинельной фазы  $CoAl_2O_4$  в пигменте составляет 96,5%, корунд ( $Al_2O_3$ ) - 3% и 0,5 % кобальт.

Продукты синтеза подвергались измельчению в тихоходной мельнице. Длительное измельчение (90 минут) приводит к потемнению готового пигмента за счет намолла железа и образования фаз FeO и  $Fe_3O_4$ . Хорошие результаты получены при измельчении продукта в течение 30 и 60 минут.

Методом динамического светорассеяния были проведены измерения по определению гранулометрического состава пигментов шпинельного типа (готового продукта). Как видно из графика (рис. 10) средний диаметр (СОД) частиц пигмента УКЦМ-12 составляет 5,33  $\mu m$  (измельчение 30 мин). Таким образом для получения пигментов с дисперсностью 4–9  $\mu m$  (до 30  $\mu m$ ) достаточно измельчать готовый продукт в шаровой мельнице в течение 30 мин. Цвет полученных пигментов синий.

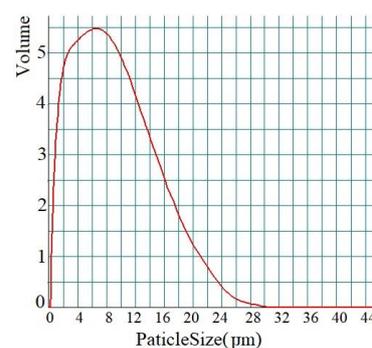


Рисунок 10 – Гранулометрический анализ пигмента УКЦМ-12 системы  $ZnO-MgO-Co_3O_4-Al_2O_3$ , измельчение продукта 30 мин

Аналогичные результаты по синтезу пигмента ЗЦНХ-3 методом СВС с применением механоактивации получены в  $Ni_2O_3-Cr_2O_3-Al_2O_3$ . Цвет полученных пигментов зеленый.

Оптимальными временами измельчения являются 30 сек и 60 сек. Количественный анализ полученного никельсодержащего пигмента показал содержание шпинельной фазы - 96 мас. %, корунд ( $Al_2O_3$ ) – 3 %, никель – 1 %.

Изучение морфологии поверхности никельсодержащего пигмента с помощью растровой электронной микроскопии показали, что после МА исходной шихты в шаровой и планетарной мельницах, размер и форма частиц пигмента примерно одинаковы и составляет ~ 1 мкм. При синтезе пигментов на основе кобальта- и никельсодержащих шпинелей оптимальным соотношением  $Al_2O_3$  к Al является 5,8÷6,5.

В четвертой главе «Влияние добавок оксидов (гидроксидов) трех- и четырехвалентных металлов на формирование фаз и структуры пигментов» показано влияние добавок гидроксида алюминия  $Al(OH)_3$  и  $TiO_2$  на СВ-синтез и структуру пигментов. Известно, что алюмошпинели имеют твердость 7–8 единиц, что

затрудняет их измельчение. Поэтому возможность получения пигментов с дисперсностью 1–5 мкм на стадии синтеза актуальна, что позволит расширить спектр их использования.

Влияние гидроксида алюминия  $Al(OH)_3$  на СВ-синтез и структуру пигментов изучалось на системах  $ZnO-MgO-Co_3O_4-Al_2O_3$ ,  $ZnO-Ni_2O_3-Cr_2O_3-Al_2O_3$  при частичной или полной замене оксида алюминия  $Al_2O_3$  на его гидроксид –  $Al(OH)_3$ . В таблице 3 представлен компонентный состав шихт кобальт- и никельсодержащих пигментов шпинельного типа с применением  $Al(OH)_3$ .

Таблица 3 – Компонентный состав шихт кобальт- и никельсодержащих пигментов шпинельного типа

Пигмент	Содержание, мас. %						
	$Ni_2O_3$	$Al(OH)_3$	Al	$Cr_2O_3$	ZnO	$Co_3O_4$	$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$
№ 13	-	56.27	5.79	-	1.61	29.90	6.43
№ 14	-	59.52	5.36	-	1.49	27.68	5.95
№ 52(OH)	29.12	41.76	6.32	13.68	9.12	-	-

Изучение термического разложения  $Al(OH)_3$  показало, что в процессе его нагрева образуются частицы преимущественно одного размера ~ 0,6 мкм.

Благодаря скоростным СВС процессам структура гидроксида быстро разрушается под действием высоких температур с выделением газообразных продуктов реакции (паров воды), при этом образуется субмикронный, активный оксид алюминия, вступающий в реакцию с оксидом кобальта, в результате чего образуется мелкодисперсная структура шпинели.

На рисунке 11 представлены термограммы СВ-синтеза кобальтсодержащих пигментов шпинельного типа на основе  $Al_2O_3$  (состав УКЦМ-12) и  $Al(OH)_3$  (состав №14). Синтез осуществлялся на образцах диаметром 40 мм. Скорость распространения волны горения 1÷2 мм/сек, максимальная температура синтеза 1180 °С (рис.11, б). Как видно из приведенных термограмм замена  $Al_2O_3$  на  $Al(OH)_3$  снижает максимальную температуру синтеза пигментов на ~ 470 °С.

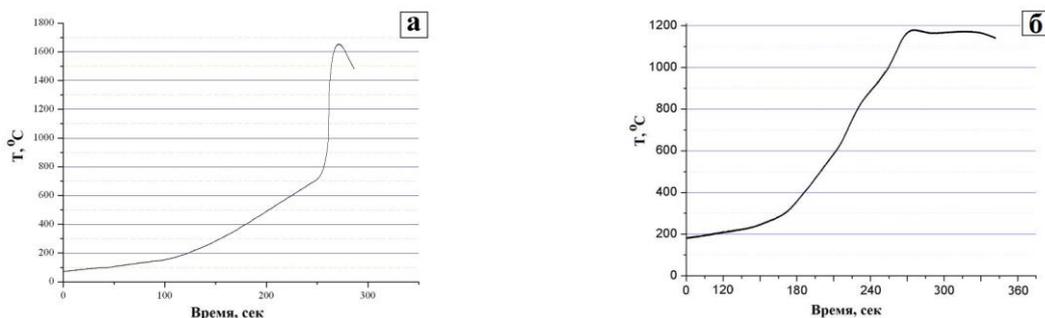


Рисунок 11 – Термограмма СВ-синтеза пигмента системы  $ZnO-MgO-Co_3O_4-Al_2O_3$ , где а) синтез на основе  $Al_2O_3$ ; б) на основе  $Al(OH)_3$

Для лучшего понимания процессов, протекающих в результате синтеза, был проведен термический анализ на термоанализаторе TGA/DSC Q600 STD. На рисунке 12 представлены кривые ТГ, ДТГ, ДТА, термического анализа пигмента №14.

Результаты РФА составов пигментов №13 и №14 (системы  $MgO-ZnO-Co_3O_4-Al_2O_3$  на основе  $Al(OH)_3$ ) показали, что они имеют один и тот же состав и состоят преимущественно из твердого раствора шпинелей  $Mg_xZn_yCo_{1-x-y}Al_2O_4$ . На уровне шумов определяются  $Co$ ,  $\theta-Al_2O_3$  и  $AlOOH$  (рис. 13).

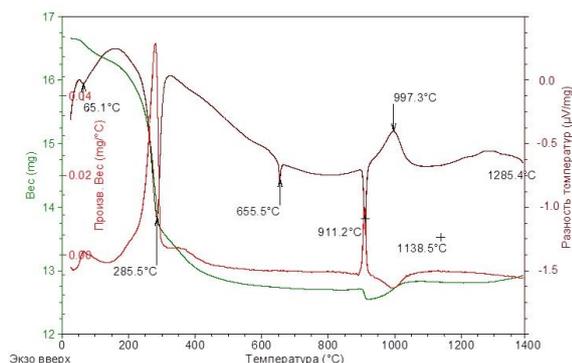


Рисунок 12 – Кривые ТГ, ДТГ, ДТА, термического анализа пигмента № 14 системы  $MgO-ZnO-Co_3O_4-Al_2O_3$  на основе  $Al(OH)_3$

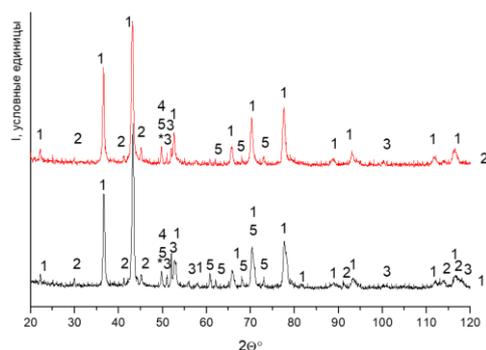


Рисунок 13 – Рентгеновские диффрактограммы пигментов №13 (кривая 1), №14 (кривая 2) системы  $MgO-ZnO-Co_3O_4-Al_2O_3$  с различным содержанием алюминия в составе шихты, 1)  $Mg_xZn_yCo_{1-x-y}Al_2O_4$ , 2)  $\alpha-Al_2O_3$ , 3) Co (Hexagonal), \*3) Co (Cubic), 4)  $AlOOH$ , 5)  $\theta-Al_2O_3$

Следует отметить, что в результате протекания скоростных СВС процессов формируются пигменты дисперсностью 1–2 мкм с качественными цветовыми характеристиками. На рисунке 14 представлена микроструктура пигмента №14, подтверждающая мелкодисперсную структуру СВС продукта (Philips SEM 515). Измерение распределения частиц по размерам в пигменте №14 системы  $MgO-ZnO-Co_3O_4-Al_2O_3$  на основе  $Al(OH)_3$ , показало, что максимум на гистограмме относится к частицам диаметром 0,9 мкм (рис. 15).

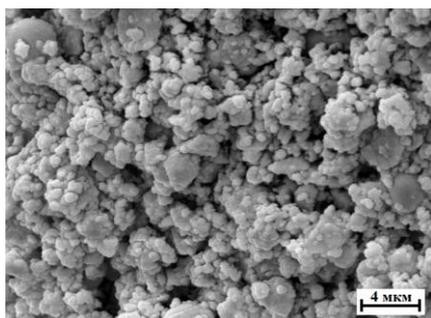


Рисунок 14 – Микрофотография пигмента №14 системы  $MgO-ZnO-Co_3O_4-Al_2O_3$  на основе  $Al(OH)_3$

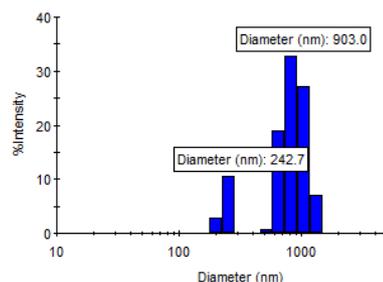


Рисунок 15 – Гистограмма распределения частиц пигмента №14 системы  $MgO-ZnO-Co_3O_4-Al_2O_3$  на основе  $Al(OH)_3$

Аналогичные результаты по получению мелкодисперсных пигментов в волне горения в процессе СВС были получены в системе  $ZnO-Ni_2O_3-Cr_2O_3-Al_2O_3$  при замене  $Al_2O_3$  на  $Al(OH)_3$  в никельсодержащем пигменте №52, при этом максимальная температура снизилась на ~ 500 °С.

Результаты РФА пигмента №52(OH) системы  $ZnO-Ni_2O_3-Cr_2O_3-Al_2O_3$  на основе  $Al(OH)_3$  показали, что он преимущественно состоит из твердых растворов алюмо- и хромошпинелей никеля и цинка. На уровне шумов определяются Ni и оксид  $Cr_2O_3$ ,  $\theta-Al_2O_3$  и  $\alpha-Al_2O_3$  (рис. 16).

Методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDS) было подтверждено наличие частиц никеля, покрытых оксидным слоем (рис. 17).

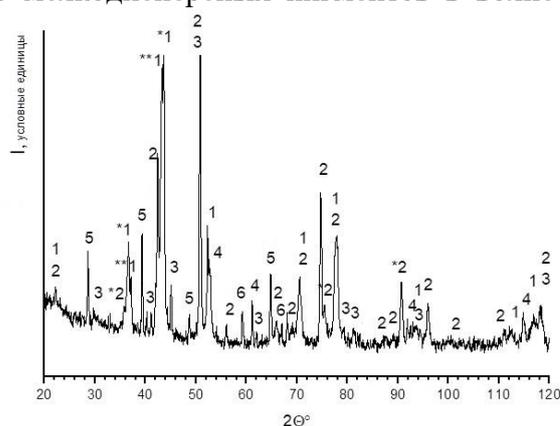


Рисунок 16 – Рентгеновская диффрактограмма пигмента 52(OH) системы  $ZnO-Ni_2O_3-Cr_2O_3-Al_2O_3$  на основе  $Al(OH)_3$ , 1 –  $Zn_xNi_{1-x}Al_2O_4$ , \*1 –  $ZnAl_2O_4$ , \*\*1 –  $NiAl_2O_4$ , 2 –  $Zn_xNi_{1-x}Cr_2O_4$ , \*2 –  $NiCr_2O_4$  (Tetragonal), 3 –  $\alpha-Al_2O_3$  (Rhombohedral), 4 – Ni, 5 –  $Cr_2O_3$ , 6 –  $\theta-Al_2O_3$

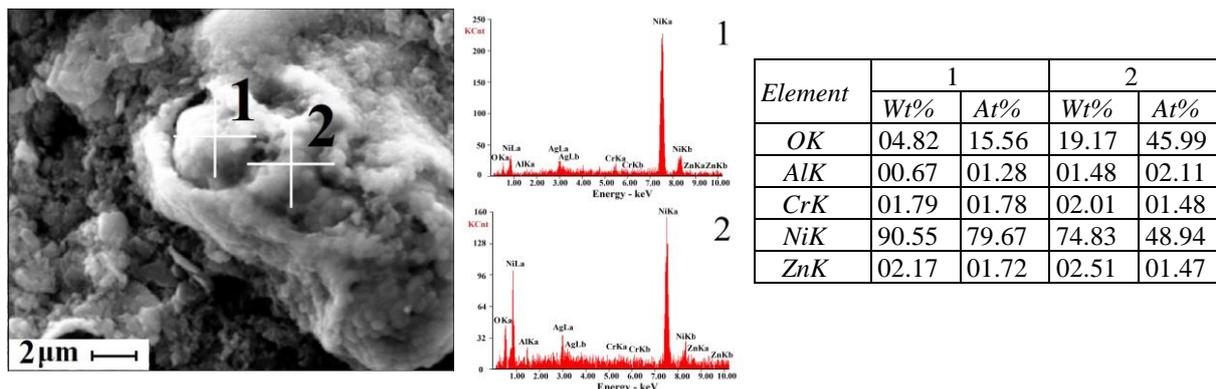


Рисунок 17 – SEM-микрофотография шлифа и EDS-анализ образца на основе  $\text{Al}(\text{OH})_3$  шпинели системы  $\text{ZnO-Ni}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ , где (1) – Ni, (2) – NiO (Philips SEM 515)

Следует отметить, что в процессе протекания скоростных СВС процессов в системе  $\text{ZnO-Ni}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  на основе  $\text{Al}(\text{OH})_3$  формируются пигменты дисперсностью 3–5 мкм. Таким образом в скоростных процессах СВС в системах  $\text{ZnO-MgO-Co}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO-Ni}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  быстрое разрушение структуры гидроксида алюминия  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , сопровождающееся выделением паров воды, препятствует спеканию шпинелей, формирующихся в ходе синтеза.

Проведенные исследования показали, что температура СВ-синтеза (при постоянном содержании других компонентов) определяется отношением гидроксида алюминия и алюминия в исходной смеси. При этом оптимальным является отношение  $\text{Al}(\text{OH})_3:\text{Al} \sim 9:11$ . В результате чего образуются мелкодисперсные порошкообразные пигменты. При соотношении  $\text{Al}(\text{OH})_3:\text{Al} > 11$  реакция СВС не инициируется, либо протекает в неустойчивых режимах горения, как правило в поверхностных слоях образца, где температура подогрева выше. Если  $\text{Al}(\text{OH})_3:\text{Al} < 9$ , то происходит спекание конечного продукта в результате высоких температур порядка 2000 °С и выше. В исходной шихте никельсодержащих пигментов мелкодисперсная структура образуется при соблюдении соотношения  $(\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3):\text{Al} \sim 8,7:10$ .

В четвертой главе также исследовано влияние оксида  $\text{TiO}_2$  на СВ-синтез пигментов в системе  $\text{MgO-ZnO-Co}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ , где  $\text{Al}_2\text{O}_3$  был заменен на  $\text{TiO}_2$  анатазной формы. Составы шихт пигментов приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Компонентный состав шихт пигментов в системе  $\text{MgO-ZnO-Co}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

Пигмент	Содержание, мас. %						Примечание
	Al	ZnO	$\text{Co}_3\text{O}_4$	$\text{TiO}_2$	MgO	$\text{Al}(\text{OH})_3$	
№10	6,1	2,2	43,6	45,9	2,2	0,0	Зеленый
№10+30%MgO	4,3	1,5	30,5	32,1	31,5	0,0	Ярко зеленый
№10+30%MgO+20% $\text{Al}(\text{OH})_3$	3,4	1,2	24,4	25,7	25,2	20,0	Бирюзовый

На рисунках 18 представлена термограмма СВС процесса синтеза пигмента №10 системы  $\text{MgO-ZnO-Co}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ . Полная замена оксида  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на  $\text{TiO}_2$  в составе шихты приводит к увеличению максимальной температуры синтеза пигментов с 1750 °С (состав УКЦМ-12) до ~ 1900 °С. По мере увеличения содержания оксида титана продукт приобретает более оплавленный вид. Это связано с тем, что к основным ведущим реакциям синтеза: алюмотермической реакции взаимодействия Al с  $\text{Co}_3\text{O}_4$  и прямому окислению алюминия, добавляется алюмотермическая реакция Al с  $\text{TiO}_2$ . Согласно РФА основными являются фазы  $\text{MgTi}_2\text{O}_4$ ,

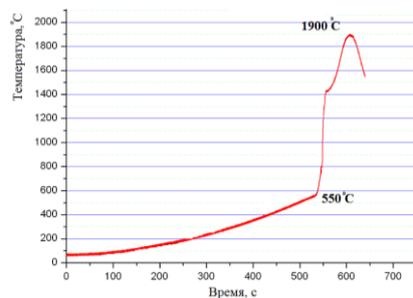


Рисунок 18 – Термограмма СВС-процесса получения пигмента №10 (система  $\text{MgO-ZnO-Co}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ )

CoTi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, MgTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, CoTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, при этом содержание фаз алюмошпинелей минимально и связано с окислением Al. Наблюдаются фазы Mg<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>, Co<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> и Zn<sub>x</sub>MgyCo<sub>1-x-y</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (рис. 19). Металлический титан не обнаружен, определяется только кобальт. Это указывает на то, что алюмотермическая реакция протекает не до конца.

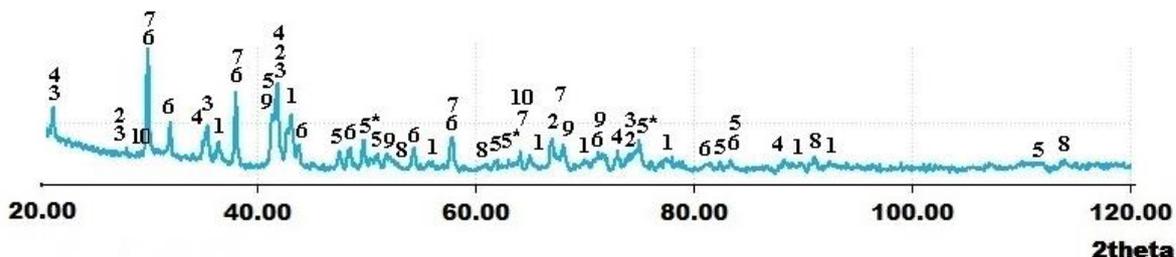


Рисунок 19 – Дифрактограмма продуктов синтеза пигмента системы MgO-ZnO-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с полной заменой Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на TiO<sub>2</sub> в исходной шихте, 1 – Mg<sub>x</sub>Co<sub>1-x</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 2 – Co<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>, 3 – Mg<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>, 4 – CoTi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 4\* – MgTi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 5 – CoTiO<sub>3</sub>, 5\* – MgTiO<sub>3</sub>, 6 – MgTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 7 – CoTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 8 – Co, 9 – α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Плавление продуктов связано не только с повышением максимальной температуры синтеза пигментов, но и с тем, что титансодержащие пигменты характеризуются более низкими температурами плавления шпинелей (1470-1740 °С) по сравнению с алюмошпинелями (1960-2135 °С).

Для получения пигментов в мелкодисперсном состоянии необходимо снизить максимальные температуры синтеза. Для этого в состав шихты вводился оксид магния MgO. При низких температурах синтеза он является инертном, а при высоких – компонентом шпинелей. Известно, что титанат магния Mg<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> имеет самую высокую температуру плавления среди других титанатов, присутствующих в синтезируемом пигменте. Он является пигментом белого цвета и способствует осветлению конечных СВС продуктов. Наилучшие результаты получены при добавлении в шихту пигмента системы MgO-ZnO-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub> дополнительно 30 мас. % MgO. Это позволило снизить максимальную температуру синтеза с 1900 °С до 1400 °С. Наблюдалось равномерное распределение частиц пигмента, спекшиеся участки в образцах не наблюдались. Цвет пигментов ярко зеленый.

Для получения пигментов в мелкодисперсном состоянии непосредственно в волне горения в шихту добавляли газофицирующую добавку в виде гидроксида алюминия Al(OH)<sub>3</sub>. При применении 20 мас. % Al(OH)<sub>3</sub> был получен мелкодисперсный и однородный продукт. На рисунке 20 показана термограмма СВ-синтеза пигментов состава № 10 + 30% MgO + 20% Al(OH)<sub>3</sub> системы MgO-ZnO-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Введение в состав шихты дополнительно 20 мас. % Al(OH)<sub>3</sub> способствует снижению максимальной температуры синтеза с 1400 °С до ~ 1000÷1100 °С. Эндоэффекты, связанные с разложением Al(OH)<sub>3</sub>, приводят к охлаждению горящего образца, поэтому максимальная температура синтеза внутри образца ниже чем снаружи.

На рисунке 21 представлена схема с использованием гидроксида алюминия Al(OH)<sub>3</sub> и без него. Разложение гидроксида алюминия Al(OH)<sub>3</sub> протекает с поглощением тепла и сопровождается выделением газообразных продуктов реакции (водяного пара), охлаждающих центральную часть образца, что также демонстрирует процесс синтеза пигмента, который предотвращает образование спекшихся продуктов.

Рентгенофазовый анализ пигмента с газофицирующей добавкой показал, что основными фазами являются твердые растворы алюмошпинелей CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, присутствуют твердые растворы на основе ортотитанатов и метатитанатов Co и Mg (рис. 22).

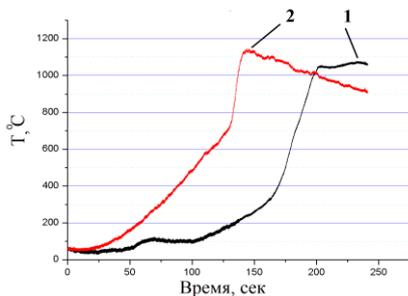


Рисунок 20 – Температурно-временные профили СВ-синтеза титансодержащей шпинели состава №10+30 мас.% MgO+20 мас.% Al(OH)<sub>3</sub>, 1 - термопара внутри образца, 2 - термопара снаружи образца

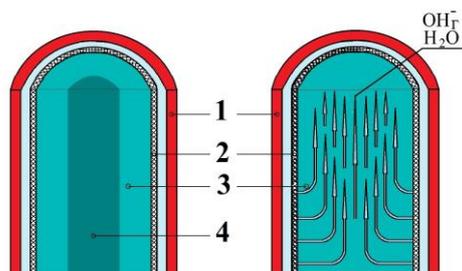


Рисунок 21 – Схема проведения синтеза с использованием гидроксида алюминия Al(OH)<sub>3</sub> и без него, 1 – печь сопротивления, 2 – стаканчик из сетки (нержавеющая сталь), 3 – синтезируемый образец, 4 – зона повышенных температур

Цвет полученных пигментов – бирюзовый. Бирюзовый цвет пигментов обусловлен присутствием значительного количества CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> образующегося из гидроксида алюминия, входящего в состав шихты.

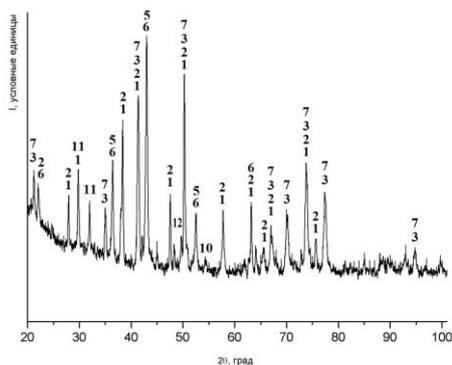


Рисунок 22 – Дифрактограмма продуктов синтеза пигмента системы MgO-ZnO-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на основе Al(OH)<sub>3</sub>, где в качестве инерта используется MgO в количестве 30 мас. % и Al(OH)<sub>3</sub> в количестве 20 %, где 1 – CoTiO<sub>3</sub>, 2 – MgTiO<sub>3</sub>, 3 – Mg<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>, 4 – Co<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>, 5 – CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 6 – MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 7 – MgTi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 8 – Co, 9-α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 10 – MgTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 11 – TiO<sub>2</sub>, 12 – CoO

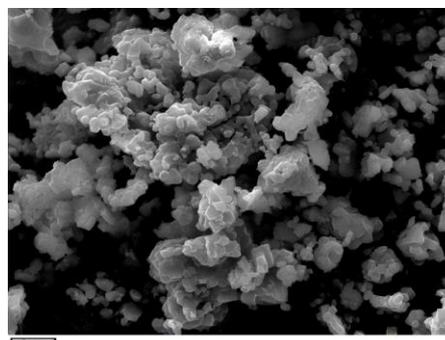


Рисунок 23 – Микрофотография структуры пигмента системы MgO-ZnO-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с газофицирующей добавкой (20 мас.% Al(OH)<sub>3</sub>) (Philips SEM 515)

На рисунке 23 представлена микрофотография структуры пигмента системы MgO-ZnO-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с газофицирующей добавкой (20 мас.% Al(OH)<sub>3</sub>). Видно, что пигмент имеет мелкодисперсную структуру с размером частиц ≤ 5 мкм.

При синтезе титансодержащих пигментов оптимальным соотношением TiO<sub>2</sub> к Al является ~7,45, а с применением Al(OH)<sub>3</sub> ~ 7,55.

В пятой главе «Факторы влияющие на процессы СВ-синтеза пигментов шпинельного типа в мелкодисперсном состоянии» показано влияние различных факторов на процессы СВ-синтеза пигментов шпинельного типа, исследована зависимость механизмов горения от диаметра образцов и пористости шихты, представлена технологическая схема производства пигментов на основе шпинелей методом СВС, описаны свойства и применение полученных пигментов.

Установлено, что при переходе от малых образцов (15-20 мм) к средним (40-60 мм), на пористых образцах стационарность процесса горения нарушается. Послойное горение протекает с искривлением фронта, что связано с затруднением процессов теплопередачи в высокопористой среде. На больших образцах (80-90 мм) механизм горения еще более усложняется. Так для кобальтсодержащих пигментов на образцах с диаметром более 80 мм на начальном этапе возможно многоочаговое горение, переходящее в дальнейшем в послойное, что связано с возникновением одновременно

нескольких очагов возгорания (рис. 24, а). Из-за сложности процесса на больших образцах могут возникать спиновые движения фронта реакций, когда очаг движется по винтовой траектории (рис. 24, б).

В результате частичного искривления фронта горения на образцах большого диаметра скорость распространения волны горения незначительно уменьшается (таблица 5).

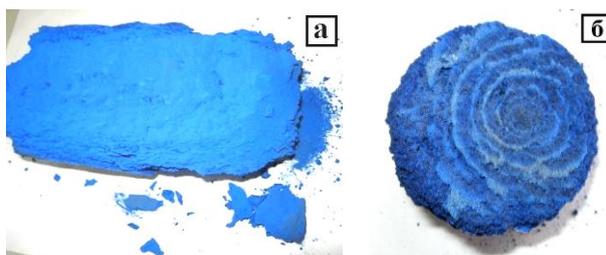


Рисунок 24 – Синтез пигмента системы  $MgO-Co_2O_3-Al_2O_3$ , а) в режиме послойного горения (диаметр 80 мм, продольный разрез) б) нестационарный режим горения, по винтообразной спиновой волне (диаметр 60 мм, поперечный разрез)

Проведенные исследования показали, что наибольшее влияние на скорость горения оказывает пористость исходных образцов. На рисунке 25 представлена зависимость скорости горения от пористости при диаметре образцов 20 мм. Как видно из рисунка, при малой пористости образца скорость горения затруднена из-за повышенных теплофизических характеристик (теплопроводности, температуропроводности).

Максимальные значения скорости наблюдаются при пористости 50–60 %. Наименьшая скорость горения проявляется в образцах пористостью выше 70 %. Для образцов среднего 40–60 мм и большого 80–90 мм диаметра исследования не проводились в виду сложности процессов горения. Вследствие частичной или полной потери устойчивости стационарного режима горения скорость распространения фронта реакции замедляется, а такие факторы как скорость нагрева, плотность образцов, время механоактивации исходной шихты, делают процесс сложным для воспроизведения.

Пористость образцов оказывает большое влияние и на температурные параметры при синтезе пигментов. В таблице 6 приведены характеристики горения для прессованных образцов и образцов с насыпной плотностью с применением МА и без нее. Установлено, что с увеличением пористости образцов (с МА и БМА) максимальные температуры синтеза возрастают, что связано с хорошей фильтрацией воздуха внутрь образца и увеличением полноты реакций окисления.

Таблица 6 – Температуры горения в зависимости от механоактивации и пористости исходной шихты пигмента системы  $ZnO-Ni_2O_3-Cr_2O_3-Al_2O_3$

Пигмент	Механоактивация	Диаметр образца, мм	Пористость, %	$T_o, ^\circ C$	$T_{max}, ^\circ C$	$\Delta T, ^\circ C$
№52	без МА	20	68,0	800	1980	1180
	МА	20	67,6	700	1900	1200
	без МА	20	51,0	800	1800	1000
	МА	20	53,0	750	1780	1030

Таблица 5 – Зависимость скорости горения от диаметра образцов пигмента системы  $ZnO-Co_2O_3-Al_2O_3$

№	$D_{обр}, M$	Пористость, %	$v_f, M/c$
1	$2 \cdot 10^{-2}$	65	$2 \cdot 10^{-3}$
2	$4 \cdot 10^{-2}$	65	$1.8 \cdot 10^{-3}$
3	$8 \cdot 10^{-2}$	60	$1.2 \cdot 10^{-3}$

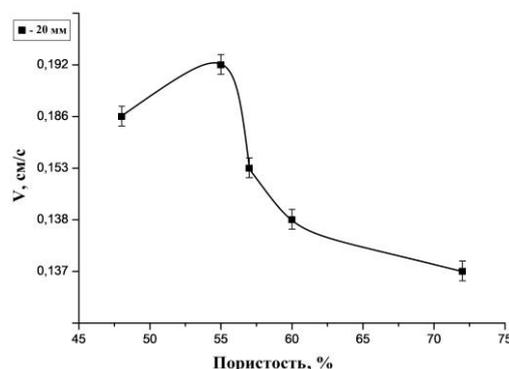


Рисунок 25 – Зависимость скорости горения от пористости образцов системы  $ZnO-Co_2O_3-Al_2O_3$ , исходная шихта которого состоит из  $Co_2O_3, Al_2O_3, ZnO, Al$ , диаметр образцов 20 мм

Аналогичные результаты были получены при синтезе пигментов УКЦМ-12 системы  $MgO-ZnO-Co_3O_4-Al_2O_3$  на образцах диаметром 20 мм. Максимальные температуры синтеза для свободно насыпных образцов выше, чем у прессованных.

Общая технологическая схема производства пигментов на основе шпинелей методом СВС имеет свои особенности и включает следующие технологические стадии (рис. 26): 1) получение шихтовых заготовок для СВС, включающая дозировку компонентов и смешивание; 2) синтез пигментов методом СВС, включающая загрузку и синтез в установке постоянного давления (рис. 27), охлаждение и выгрузка продуктов; 3) переработка продукта СВС в порошок. В большинстве случаев СВС-пигменты представляют собой мелкодисперсные легко измельчаемые порошки. Полученные пигменты подвергали дезагрегации перетиранием в ступке. Большие объемы измельчали в шаровой мельнице в течение 30 минут до дисперсности порядка ~ 10 мкм. При синтезе пигментов, в состав которого входил гидроксид алюминия  $Al(OH)_3$ , были получены мелкодисперсные порошки не требующие измельчения. Проводили только дезагрегацию.



Рисунок 26 – Общая технологическая схема получения пигментов шпинельного типа

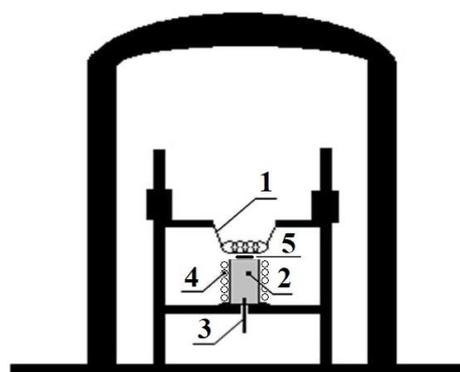


Рисунок 27 – Схема установки постоянного давления, где 1 – молибденовая спираль, инициирующая горение, 2 – образец, 3 – термопара, 4 – печь сопротивления, 5 – поджигающая таблетка

Количественный анализ, проведенный на программе Match с применением базы данных PDF-2 и Fityk, полученного кобальт содержащего пигмента с применением предварительной МА показал, что содержание шпинельной фазы  $CoAl_2O_4$  в пигменте составляет 96,5 мас. %, корунда ( $Al_2O_3$ ) – 3 % и 0,5 % кобальта. Для никельсодержащего пигмента содержание шпинельной фазы 96 %, корунда ( $Al_2O_3$ ) – 3 %, никеля – 1 %.

В отличие от других способов синтеза метод СВС прост и производителен. Достоинством данного метода является то, что пигменты на основе шпинелей получены в мелкодисперсном состоянии, поэтому в технологической схеме отсутствует трудоемкая стадия измельчения. Пигменты с хорошими цветовыми характеристиками были получены в атмосфере воздуха при нормальном давлении (рис. 28).



Рисунок 28 – Фотографии синтезируемых пигментов

На диаметрах 80-90 мм при пористости порядка 50-60 % горение вышеназванных систем стабильно, все образцы сгорают полностью, наблюдаются наиболее

воспроизводимые результаты, и пигменты, полученные в порошкообразном состоянии, имеют качественные цветовые характеристики, представленные в таблице 7.

Таблица 7 – Характеристики цвета пигментов (в системе МКО 1964)

Пигмент системы	На основе	Цвет	Координаты цветности		Тон, $\lambda_d$ нм	Чистота цвета, %
			$x_{10}$	$y_{10}$		
MgO-ZnO-Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ультрамарин	0,250	0,311	488	23
ZnO-Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ультрамарин	0,245	0,248	476	34
ZnO-Ni <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	травянисто-зеленый	0,221	0,387	496	32
MgO-ZnO-Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al(OH) <sub>3</sub>	бирюзовый	0,230	0,330	493	29
ZnO-MgO-Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al(OH) <sub>3</sub>	ярко голубой	0,239	0,258	479	33
ZnO-Ni <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al(OH) <sub>3</sub>	светло зеленый	0,317	0,370	551	13

Полученные методом СВС неорганические пигменты в системах ZnO-Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO-ZnO-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO-Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO-ZnO-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub> в мелкодисперсном состоянии (менее 10 мкм) можно применять в различных областях промышленности. Они свето- и химически стойки, температуро-устойчивы (1300–1500 °С), поэтому их можно применять не только в составе надглазурных и подглазурных красок, но и для керамических, фаянсовых и фарфоровых изделий. Их можно использовать в порошковом окрашивании металлических изделий. Пигменты хорошо показали себя в пластиках, полимерах для 3D-принтинга (основа – стирольный пластик высокого качества на основе сополимера стирола SBS (99 мас. %) и пигмента (1 мас. %). Использовали синий пигмент на основе алюмокобальтовой шпинели и зеленый пигмент на основе алюмоникелевой шпинели.

В ходе совместных работ с промышленным партнером (ПК «Копыловская керамика» п. Копылово, Томская обл.) были разработаны наиболее оптимальные составы высокотемпературных неорганических пигментов, используемые в цветных



Рис. 29 – Керамические кирпичи ПО «Копыловская керамика»

ангобных и торкретирующих покрытий на их основе для производства окрашенного керамического кирпича (рис. 29). Покрытия хорошо держатся на керамике, равномерно окрашены и устойчивы к повреждениям. Оптимальная толщина слоя — 100–200 мкм, что требует 5–6 г суспензии ангоба на кирпич. Испытания показали, что покрытие разных цветов и составов не ухудшает свойства керамики и выдерживают свыше 55 циклов испытаний на морозостойкость, проведенных в климатической камере.

Кроме того, пигменты могут использоваться в составе пожаробезопасных декоративных керамических покрытий на основе алюмофосфатных связок, акриловых лаков, что делает их пригодными для применения в различных дизайнерских решениях.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные результаты работы изложены в выводах:

1. Основными компонентами для синтеза пигментов на основе шпинелей методом СВС являются алюминий (~ 6÷11 мас. %), оксид алюминия (~ 39÷65 мас. %), оксид титана (~ 0÷46 мас. %), и оксиды хромофоров (до ~ 59 мас. %), при соотношении Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Al ~ =5,8÷6,5 и TiO<sub>2</sub>:Al ~ = 7,5.

2. Оксиды хрома в количествах ( $\sim 0\div 20$  мас. %) и титана ( $\sim 0\div 100$  мас. %) приводят к образованию, наряду с алюмомагнезиальной шпинелью, хромитов  $RO^*Cr_2O_3$  и титановых шпинелей  $RO^*Ti_2O_3$  соответственно.
3. Введение оксида цинка в количестве  $\sim 1,5\div 13$  мас. % способствует осветлению пигментов за счет образования шпинелей  $ZnAl_2O_4$  и  $ZnCr_2O_4$ . При этом в процессе мехактивации шихты никельсодержащих пигментов присутствие оксида цинка способствует образованию зародышей фазы  $ZnCr_2O_4$ .
4. Основными реакциями при СВС являются алюмотермические реакции взаимодействия оксидов переходных металлов ( $Me = Co, Ni, Cr, Ti, Zn$ ) с алюминием и прямое окисление алюминия, вызывающее разогрев исходных смесей до температур синтеза шпинелей ( $1200\text{--}1400$  °С). При этом в результате алюмотермических реакций с оксидами переходных металлов (где  $Me = Co, Ni, Cr, Ti, Zn$ ) происходит образование небольших металлических вкраплений только  $Co$  и  $Ni$ , которые окисляются в процессе использования пигментов. С другими переходными металлами реакции восстановления идут не до конца.
5. Применение механоактивации шихты снижает максимальные температуры синтеза пигментов в системе  $MgO\text{--}ZnO\text{--}Co_3O_4\text{--}Al_2O_3$  с  $1750$  °С до  $1600$  °С и в системе  $ZnO\text{--}Ni_2O_3\text{--}Cr_2O_3\text{--}Al_2O_3$  с  $1820$  °С до  $1620$  °С, что предотвращает спекание конечного продукта, увеличивает полноту превращения и значительно улучшает качество пигментов. Максимальное содержание шпинельной фазы до  $96,5$  мас. % в составе пигментов достигается при СВ-синтезе на воздухе и атмосферном давлении с использованием механоактивации шихты в течение  $30$  сек и выше в планетарной мельнице МЗ. Под воздействием сдвиговых и ударных напряжений при механоактивации шихты в исходных компонентах происходит разрыв химических связей, возникают структурные дефекты, протекают диссоциативные процессы и химические реакции. Все это приводит к выделению воды  $H_2O$  из кристаллогидрата  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , частичному или полному разложению  $Co_2O_3$ ,  $Co_3O_4$  на  $CoO$  и  $Ni_2O_3$  на  $NiO$ , полиморфному переходу низкотемпературных модификаций  $Al_2O_3$  в  $\alpha\text{-}Al_2O_3$  и появлению зародышей новой фазы – шпинели, что ускоряет процессы синтеза пигментов. В процессе синтеза с использованием механоактивации шихты достигается дисперсность пигментов, равная  $9$  мкм.
6. Введение оксида алюминия гидроксидом алюминия  $Al(OH)_3$  в процессе горения выделяется газообразные продукты препятствующие спеканию шпинелей, что обеспечивает получение пигментов дисперсностью  $1\text{--}2$  мкм.
7. Титансодержащие пигменты дисперсностью  $1\text{--}5$  мкм, получены в результате уменьшения максимальных температур синтеза с  $1900$  °С до  $1400$  °С и  $1100$  °С за счет введения в состав шихты инертных добавок  $MgO$  ( $30$  мас.%) и  $MgO$  ( $30$  мас.%) с  $Al(OH)_3$  ( $20$  мас.%) соответственно.
8. Температура процесса СВС при постоянном содержании других компонентов определяется отношением гидроксида алюминия и алюминия в исходной смеси. Оптимальным является отношение  $Al(OH)_3:Al \sim 9\div 11$ , при котором достигается температура  $1100\text{--}1200$  °С и образуются мелкодисперсные порошкообразные пигменты. При  $Al(OH)_3:Al > 11$  реакция СВС не инициируется, либо протекает в неустойчивых режимах горения. Если  $Al(OH)_3:Al < 9$ , то происходит спекание продукта за счет увеличения температуры синтеза до  $2000$ °С и выше. При частичной замене  $Al(OH)_3$  на  $Cr_2O_3$  в исходной шихте никельсодержащих пигментов мелкодисперсная структура образуется при соблюдении отношения  $(Al(OH)_3 + Cr_2O_3):Al \sim 8,7\div 10$ .
9. Увеличение диаметра образцов с  $20$  мм до  $40\div 60$  мм приводит к нарушению прямолинейности (искривлению) фронта горения, что связано с затруднением процесса теплопередачи в высокопористой среде, при больших диаметрах образцов ( $80\div 90$  мм) на

начальном этапе горения наблюдается образование нескольких очагов, переходящий в дальнейшем в послыйное горение.

10. Предложенная принципиальная технологическая схема обеспечивает получение пигментов на основе шпинелей методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в условиях опытного производства.
11. Разработанные способы позволяют получать высокотемпературные пигменты шпинельного типа методом СВС в мелкодисперсном состоянии (1-9 мкм) сине-голубой гаммы в системах  $ZnO-Co_2O_3-Al_2O_3$  (доминирующая длина волны  $\lambda_d=476$  нм),  $MgO-ZnO-Co_3O_4-Al_2O_3$  ( $\lambda_d=488$  нм),  $ZnO-MgO-Co_3O_4-Al_2O_3$  на основе  $Al(OH)_3$  ( $\lambda_d=479$  нм); зеленые в системах -  $ZnO-Ni_2O_3-Cr_2O_3-Al_2O_3$  ( $\lambda_d=496$  нм),  $ZnO-Ni_2O_3-Cr_2O_3-Al_2O_3$  на основе  $Al(OH)_3$  ( $\lambda_d=551$ ),  $MgO-ZnO-Co_3O_4-TiO_2$  ( $\lambda_d=560$  нм) и бирюзовые в системе  $MgO-ZnO-Co_3O_4-TiO_2-Al_2O_3$  на основе  $Al(OH)_3$  ( $\lambda_d=493$  нм).
12. Разработанные пигменты обеспечивают получение цветных надглазурных ( $T_{обжиг}=980$  °С) и подглазурных красок ( $T_{обжиг}=1030$  °С), глазури для керамического производства, окрашивание полимерных материалов для 3D-печати, ангобных покрытий для керамических изделий.

Перспективы дальнейшего исследования заключаются в использовании в качестве горючего композиции Al с Ti, а также получение пигментов на основе цветных корундов.

## СПИСОК ОСНОВНЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

### Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК:

1. Radishevskaya, N. Production of iron triad-based colored spinels by the self-propagating high-temperature synthesis / N. Radishevskaya, O. Lepakova, A. Nazarova, **O. Lvov**, V. Kitler, R. Minin // *Ceramics International*. – 2024. – Vol. 50. – No. 17. pp. 29966–29974. – DOI: 10.1016/j.ceramint.2024.05.292.
2. Radishevskaya, N. Formation of carbon with a diamond-like lattice during the production of spinel  $MgAl_2O_4$  by a combustion synthesis / N. Radishevskaya, O. Lepakova, A. Nazarova, **O. Lvov**, V. Kitler, R. Gabbasov, R. Minin // *Diamond and Related Materials*. – 2024. – Vol. 142. – P. 110807. – DOI: 10.1016/j.diamond.2024.110807.
3. Lvov, O.V. Influence of Mechanochemical Activation on the Combustion Parameters and Phase Composition of  $ZnO-Co_3O_4-Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O-Al_2O_3-Al$  Pigments/ **O.V. Lvov**, N.I. Radishevskaya, A.Yu. Nazarova // *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. – 2023. – Vol. 32. – No. 1. – P. 8-14. – DOI: 10.3103/S1061386223010053.
4. Radishevskaya, N.I. Characteristics of phase formation during combustion of the  $MgO-Al_2O_3-Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O-Al-B$  system / N.I. Radishevskaya, O.K. Lepakova, A. Yu Nazarova, **O.V. Lvov**, V.D. Kitler, R.M. Gabbasov, R.V. Minin // *Ceramics International* Volume (2022) 48. – Issue 10. – Pages 13948-13959. – DOI:10.1016/j.ceramint.2022.01.279.
5. Radishevskaya, N. I. Inorganic Mn-Based Core-Shell Pigments by Solution-Combustion Synthesis with Citric Acid as a Fuel / N. I. Radishevskaya, A. Yu. Nazarova, **O.V. Lvov** // *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. – 2021. – Vol. 30. – No. 3. – P. 139-144. DOI:10.3103/S1061386221030067.
6. Radishevskaya, N.I. Deposition of Vanadium-Containing Yellow Pigment onto Marshalite Particles through Solution-Combustion Reaction/ N.I. Radishevskaya, A.Y. Nazarova, **O.V. Lvov**, N.G. Kasatskii, R.V. Minin // *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. – 2021. – Vol. 30. – No. 2. – P. 81-86 10.3103/S1061386221020126.
7. Radishevskaya, N.I. Synthesis of Inorganic Cobalt-Containing Spinel-Type Pigments by Self-Propagating Synthesis / N.I. Radishevskaya, A.Yu. Nazarova, **O.V. Lvov**, and N.G. Kasatsky / *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. – 2020. – Vol. 61. – No. 6. – P. 680-685. – DOI: 10.3103/S1067821220060188.

8. Radishevskaya, N.I. Iron-Containing Pigments by SHS Method/ N.I. Radishevskaya, A.Yu. Nazarova, **O.V. Lvov**, N.G. Kasatskii / *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. – 2020. – Vol. 29. – No. 1. – P. 55-57. – DOI: 10.3103/S1061386220010094.
9. Radishevskaya, N.I. SELF-PROPAGATING HIGH-TEMPERATURE SYNTHESIS OF MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SPINEL / N.I. Radishevskaya, A.Y. Nazarova, **O.V. L'vov**, N.G. Kasatskii, V.G. Salamatov, I.V. Saikov, D.Y. Kovalev // *Inorganic Materials*. – 2020. – Т. 56. – № 2. – С. 142-150. – DOI: 10.1134/S0020168520010112.  
Радишевская, Н.И. СИНТЕЗ ШПИНЕЛИ MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> МЕТОДОМ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА / Н.И. Радишевская, А.Ю. Назарова, О.В. Львов, Н.Г. Касацкий, В.Г. Саламатов, И.В. Сайков, Д.Ю. Ковалев // *Неорганические материалы*, – 2020, – Т 56, – №2 – С. 151-159.
10. Радишевская, Н.И. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез шпинельсодержащих пигментов в системе ZnO-MgO-CoO-A<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / **О.В. Львов**, А.Ю. Назарова, Н.Г. Касацкий, Н.И. Радишевская // *Вестник Томского государственного университета. Химия*, 2016. – №1. – С. 35-44.
11. Радишевская, Н.И. Влияние механической активации на фазовый состав и структуру шпинельсодержащих СВС-пигментов / Н.И. Радишевская, Н.Г. Касацкий, **О.В. Львов**, А.Ю. Назарова // *Вестник Томского государственного университета. Химия*. – 2015. – №1. – С. 26-32.
12. Радишевская, Н.И. Использование механической активации при СВ-синтезе кобальтосодержащих пигментов шпинельного типа / Н.И. Радишевская, Н.Г. Касацкий, **О.В. Львов**, А.Ю. Назарова, В.Д. Китлер, О.К. Лепакова // *Физика и химия обработки материалов*. – Москва: изд-во Интерконтакт Наука. – 2015. – №3. – С. 94-98.
13. Радишевская, Н.И. Влияние механохимической активации на СВ-синтез и структуру никельсодержащих пигментов шпинельного типа / Н.И. Радишевская, **О.В. Львов**, А.Ю. Назарова, О.К. Лепакова, В.Д. Китлер, Н.Н. Голобоков, Н.Г. Касацкий // *Физика и химия обработки материалов*. – Москва: изд-во Интерконтакт наука, 2013. – №5. – С. 66-69.
14. Радишевская, Н.И. Особенности самораспространяющегося высокотемпературного синтеза пигментов шпинельного типа / Н.И. Радишевская, **О.В. Львов**, Н.Г. Касацкий, А.Ю. Чапская, О.К. Лепакова, В.Д. Китлер, Ю.С. Найбороденко // *Физика горения и взрыва*. – Новосибирск: изд-во СО РАН, 2012. – Т.48, №1. – С. 64-70.
15. Радишевская, Н.И. Состав и структура защитной оксидно-гидроксидной оболочки на частицах нанопорошка алюминия / Н.И. Радишевская, А.Ю. Чапская, **О.В. Львов**, В.И. Верещагин, А.В. Коршунов // *Известия ТПУ, Химия*. – Томск: изд-во Томского политехнического университета, 2011. – Т.318. – С. 19-23.

#### Патенты:

16. Пат. 2580343 Российская федерация МПК<sup>51</sup> C03C1/04, C04B35/443, C01F7/16. Способ получения керамических пигментов на основе алюмомагнезиальной шпинели / Радишевская Н.И., Касацкий Н.Г., Назарова А.Ю., **Львов О.В.**, Максимов Ю.М.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное учреждение науки Томский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук (ТНЦ СО РАН). - № 2015105472/03; заявл. 17.02.15, опубл. 10.04.2016.
17. Пат. 2580542 Российская федерация МПК<sup>51</sup> C03C1/04. Способ получения керамических пигментов шпинельного типа / Радишевская Н.И., Касацкий Н.Г., Назарова А.Ю., **Львов О.В.**, Верещагин В.И., Максимов Ю.М.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное учреждение науки Томский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук (ТНЦ СО РАН). - № 2015108488/03; заявл. 10.03.15, опубл. 10.04.2016.

### Прочие публикации:

18. Lvov O.V. Synthesis of Pigments Based on Cobalt Titanates / N.I. Radishevskaya, **O.V. Lvov**, A.Yu. Nazarova // Proceedings of 9th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects (EFRE–2024) (Tomsk, 2024), P. 1432-1436. – DOI: 10.56761/EFRE2024.N2-O-003401.
19. Львов, О.В. Синтез пигментов на основе соединений марганца методом горения растворов / **О.В. Львов**, Н.И. Радишевская, А.Ю. Назарова, Р.В. Минин// Proceedings of 8th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects (EFRE–2022) (Tomsk, 2022). – С. 1351-1358. – DOI: 10.56761/EFRE2022.N1-P-010801.
20. Львов, О.В. Влияние механохимической активации на высокотемпературный синтез и фазообразование в системе  $ZnO-Co_3O_4-Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O-Al_2O_3-Al$  / **О.В. Львов**, Н.И. Радишевская, А.Ю. Назарова // Proceedings of 8th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects (EFRE–2022) (Tomsk, 2022). – С. 1249-1256. – DOI: 10.56761/EFRE2022.N1-O-010802.
21. Radishevskaya, N.I. High-temperature synthesis of inorganic pigments in the  $ZnO-MgO-CoO-Al(OH)_3-Al$  system / N.I. Radishevskaya, N.G. Kasatskii, **O.V. Lvov**, A.Yu. Nazarova/ Book Series: 7th International Congress “Energy Fluxes and Radiation Effects” (EFRE). – 2020. – P. 1249-1253. – DOI: 10.1109/EFRE47760.2020.9242185.
22. Radishevskaya, N.I. Inorganic pigments based on complex oxides for protective decorative aluminophosphate-bonded-coatings / N.I. Radishevskaya, A.Yu. Nazarova, **O.V. Lvov**, N.G. Kasatskii // Book Series: 7th International Congress “Energy Fluxes and Radiation Effects” (EFRE). – 2020. – P. 1244-1248. – DOI:10.1109/EFRE47760.2020.9241956.
23. Radishevskaya, N. I. Synthesis of magnesium aluminate spinel in the  $MgO-Al_2O_3-Al$  system using the SHS method/ N.I. Radishevskaya, A.Yu. Nazarova, **O.V. Lvov**, N.G. Kasatsky and V.D. Kitler // IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series 1214 (2019) 012019 IOP Publishing. – DOI: 10.1088/1742-6596/1214/1/012019.
24. Kasatsky, N. G. The use of mechanochemical activation for the synthesis of garnet-based pigments/ N. G. Kasatsky, A. Yu. Nazarova, N. I. Radishevskaya, **O.V. Lvov**, N. N. Goloboko // 2018 J. Phys.: Conf. Ser. 1115 042050. – DOI: 10.1088/1742-6596/1115/4/042050.
25. Radishevskaya, N. I. Study of the formation of the phase composition and structure of magnesium-aluminate spinel obtained by the SHS method / N. I. Radishevskaya, A. Yu. Nazarova, **O.V. Lvov**, N. N. Golobokov, N. G. Kasatsky // 2018 J. Phys.: Conf. Ser. 1115 042058. – DOI: 10.1088/1742-6596/1115/4/042058.