

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ТОМСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
(ТНЦ СО РАН)

На правах рукописи

ЛЬВОВ ОЛЕГ ВЛАДИМИРОВИЧ

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ПИГМЕНТОВ В СИСТЕМАХ
 $RO(RO_2)-Al_2O_3$, $RO-Al_2O_3-Cr_2O_3$ НА ОСНОВЕ ШПИНЕЛЕЙ МЕТОДОМ СВС
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДОБАВОК**

Специальность 2.6.14 - Технология силикатных и тугоплавких неметаллических
материалов

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
кандидат технических наук
Радишевская Нина Ивановна

Томск – 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. НАУЧНЫЕ И ПРАКТИЧЕСКИЕ РЕЗУЛЬТАТЫ В ОБЛАСТИ СИНТЕЗА ПИГМЕНТОВ МЕТОДОМ СВС	12
1.1. Классификация керамических пигментов	12
1.2. Пигменты на основе шпинелей, структура и свойства	13
1.3. Способы получения керамических пигментов.....	18
1.3.1. Способ термической обработки смеси	20
1.3.2. Золь-гель метод.....	21
1.3.3. Плазмохимический способ получения пигментов.....	22
1.3.4. Метод горения органических растворов	24
1.3.5. Механоактивация исходных смесей.....	24
1.4. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез пигментов на основе шпинелей, преимущества и проблемы.....	27
1.5. Постановка цели и задачи диссертационного исследования.....	31
Выводы к главе 1	33
ГЛАВА 2. ХАРАКТЕРИСТИКА ИСХОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ, МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И МЕТОДОЛОГИЯ РАБОТЫ.....	34
2.1. Исходные вещества и реактивы	34
2.2. Методика проведения механоактивации исходных шихт пигментов	35
2.3. Методы исследования	36
2.3.1. Рентгенографический анализ	38
2.3.2. Комплексный термический анализ.....	39
2.3.3. Оптическая микроскопия.....	41
2.3.4. Растровая электронная микроскопия.....	41

2.3.5. Микрорентгеноспектральный анализ.....	42
2.3.6. Инфракрасная спектроскопия	43
2.3.7. Цветность пигментов	45
2.3.8. Методика определения доминирующей длины волны и чистоты цвета	46
2.3.9. Дисперсный анализ.....	48
2.4. Методология диссертационного исследования.....	52
ГЛАВА 3. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ СВ-СИНТЕЗА ПИГМЕНТОВ ШПИНЕЛЬНОГО ТИПА В МЕЛКОДИСПЕРСНОМ СОСТОЯНИИ	54
3.1. Синтез пигментов шпинельного типа с использованием МА шихты	55
3.1.1 Влияние механоактивации шихты на СВ-синтез кобальтсодержащих пигментов.....	58
3.1.2 Влияние механоактивации шихты на СВ-синтез никельсодержащих пигментов.....	78
Выводы к главе 3.....	91
ГЛАВА 4. ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ОКСИДОВ (ГИДРОКСИДОВ) ТРЕХ- И ЧЕТЫРЕХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ФОРМИРОВАНИЕ ФАЗ И СТРУКТУРЫ ПИГМЕНТОВ.....	93
4.1 Влияние гидроксида алюминия $Al(OH)_3$ на СВ-синтез и структуру пигментов.....	93
4.2 Влияние оксида TiO_2 на СВ-синтез пигментов	112
Выводы к главе 4.....	132
ГЛАВА 5. ФАКТРЫ ВЛИЯЮЩИЕ НА ПРОЦЕССЫ СВ-СИНТЕЗА ПИГМЕНТОВ ШПИНЕЛЬНОГО ТИПА В МЕЛКОДИСПЕРСНОМ СОСТОЯНИИ.....	134

5.1. Зависимость механизмов горения от диаметра образцов и пористости шихты	134
5.2. Технологическая схема СВ-синтеза пигментов шпинельного типа	140
5.3. Свойства и применение полученных пигментов	148
Выводы к главе 5.....	152
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	153
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	156
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	157
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	180
ПРИЛОЖЕНИЕ А. ПАТЕНТ 1 – СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ ПИГМЕНТОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМОМАГНЕЗИАЛЬНОЙ ШПИНЕЛИ.....	180
ПРИЛОЖЕНИЕ Б. ПАТЕНТ 2 – СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ ПИГМЕНТОВ ШПИНЕЛЬНОГО ТИПА.....	182
ПРИЛОЖЕНИЕ В. ТАБЛИЦА 1 – РЕЗУЛЬТАТЫ МИКРОАНАЛИЗА ПРОДУКТОВ СИНТЕЗА ПИГМЕНТА №52 СИСТЕМЫ $\text{ZnO-Ni}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$	184
ПРИЛОЖЕНИЕ Г. АКТ ВНЕДРЕНИЯ СИНЕГО ПИГМЕНТА УКЦМ-12 НА ООО «КОПЫЛОВСКИЙ КИРПИЧНЫЙ ЗАВОД»	185

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. 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 научно-исследовательской работы ФГБУН ТНЦ СО РАН в рамках государственной программы фундаментальных научных исследований в Российской Федерации на долгосрочный период (2021–2030 годы) - приоритетное направление 1.4.2 «Научные основы

создания новых материалов с заданными свойствами и функциями, в том числе высокочистых и наноматериалов».

Степень разработанности темы. Первые работы по синтезу пигментов методом СВС были проведены в работах Гладун Г.Г., Исаковой А.З., Ксандопуло Г.И. [1], где пигменты представляли собой продукт в виде слитков и спеков. В Научно-исследовательском Отделе структурной макрокинетики Томского научного центра Сибирского отделения Российской академии наук (НИ ОСМ ТНЦ СО РАН) Радищевской Н.И., Чапской А.Ю. [6] были получены в лабораторных условиях синтетические жаростойкие пигменты с дисперсностью менее 50 мкм. Исследований по снижению температуры синтеза шпинелей, полученных методом СВС дисперсностью менее 30 мкм, синтеза 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 формирования фаз, структуры и свойств пигментов, полученных методом СВС с применением механоактивации и с газофицирующими добавками в мелкодисперсном состоянии.

Цель работы заключается в разработке технологии получения дисперсных пигментов в системах $RO(RO_2)-Al_2O_3$, $RO-Al_2O_3-Cr_2O_3$ на основе шпинели 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 $\text{MgO-ZnO-Co}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$.
5. Определение термической устойчивости и цветовых характеристик пигментов в системах $\text{ZnO-Co}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{MgO-ZnO-Co}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{ZnO-Ni}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{MgO-ZnO-Co}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$.

Научная новизна:

1. Установлено, что в процессе механоактивации шихт, содержащих компоненты смеси Al_2O_3 , Al , Co_3O_4 , MgO , ZnO , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 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 $\text{MgO-ZnO-Co}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ и 96 масс. % в системе $\text{ZnO-Ni}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$.
2. Установлено, что введение гидроксида алюминия в процессе горения препятствует спеканию шпинелей за счет выделения газообразных продуктов, оптимальным является соотношение $\text{Al}(\text{OH})_3:\text{Al} \sim 9:11$ в системе $\text{MgO-ZnO-Co}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $(\text{Al}(\text{OH})_3+\text{Cr}_2\text{O}_3):\text{Al} \sim 8,7:10$ в системе $\text{ZnO-Ni}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 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 $\text{Al}(\text{OH})_3$ (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 ($\text{Me}=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Cr}, \text{Zn}, \text{Ti}$) 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 заключается в получении новых данных 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».

Методология

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

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.

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 $\text{Al}(\text{OH})_3$ с ростом температуры: при $300\div 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ образование активного мелкодисперсного Al_2O_3 с выделением паров воды, экзотермические алюмотермические реакции при $\sim 912\text{-}930\text{ }^{\circ}\text{C}$ с оксидами переходных металлов (Co, Ni, Ti) и окисление алюминия при

990÷1000 °С. Свыше 1100 °С синтез шпинелей с образованием твердых растворов между ними.

3. Положение об оптимальном отношении $\text{Al}(\text{OH})_3:\text{Al}=9\div 11$ и $(\text{Al}(\text{OH})_3+\text{Cr}_2\text{O}_3):\text{Al}=8,7\div 10$ в системах $\text{MgO-ZnO-Co}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{ZnO-Ni}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ и оптимальном сочетании пористости шихты и диаметра образцов, влияющих на механизм горения, при получении пигментов в мелкодисперсном состоянии.

Степень достоверности 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-15» (Кемерово, 2009), «ВНКСФ-24» (Томск, 2018), «ВНКСФ-25» (Крым, 2019); XV, XXI Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Современные техника и технологии» (Томск, 2009, 2015); V Всероссийской конференции молодых ученых «Физика и химия высокоэнергетических систем» (Томск, 2009); VII Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (Москва, 2010); Всероссийской научной конференции молодых ученых с международным участием «Перспективные материалы в технике и строительстве» (Томск, 2013); IV International Conference «Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies» (Novosibirsk, 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); Международной конференции студентов и молодых учёных «Перспективы развития фундаментальных наук» (Томск, 2010); VII, XII, XIII, XVI Международной конференции студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (Томск, 2010, 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); 6th, 7th, 8th 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 53 работы 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. Перечень основных публикаций приведен в библиографическом списке [140–194].

Объем и структура диссертационной работы

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и выводов, списка литературы, насчитывающего 194 наименований, 4 приложений. Работа изложена на 185 страницах машинописного текста, содержит 81 рисунок и 32 таблицы.

ГЛАВА 1. НАУЧНЫЕ И ПРАКТИЧЕСКИЕ РЕЗУЛЬТАТЫ В ОБЛАСТИ СИНТЕЗА ПИГМЕНТОВ МЕТОДОМ СВС

1.1. Классификация керамических пигментов

В настоящее время для изготовления керамических красок применяют жаростойкие синтетические пигменты – окрашенные простые и сложные оксиды металлов, такие как корунды, шпинели, гранаты, силлиманиты, цирконы и другие [6, 7, 8, 12].

Пигментами называются высокодисперсные вещества, нерастворимые в дисперсных средах (воде, органических растворителях, лаках и т.д.) и обладающие комплексом химических, физических и технологических свойств, позволяющих использовать их для получения защитных и декоративных покрытий различного назначения [9]. Как правило, большинство пигментов остаются устойчивыми только до определённых температур, после превышения которых происходит изменение цвета или их разложение. Лишь некоторые из них при охлаждении возвращаются к исходному оттенку, среди таких – пигменты, содержащие шпинель.

Все неорганические пигменты классифицируются по следующим основным признакам [10, 142]:

1. По назначению: защитные, декоративные или их комбинирование.
2. По происхождению: получаемые путем термической обработки в том числе при размоле горных пород, цветных глин, минералов и синтетические, производимые химическими способами. Искусственные неорганические пигменты образуются в ходе сложных физико-химических процессов с использованием оксидов и солей металлов. Чаще всего хромофоры при их синтезе — это переходные и редкоземельные элементы.
3. По цвету: хроматические (цветные) и ахроматические (белые, черные, серые).

Цвет пигмента определяется его способностью избирательно отражать лучи

дневного света. Когда на пигмент попадает свет, часть его энергии поглощается, а оставшаяся отражается, придавая пигменту цвет этих отражённых лучей. Пигмент, который отражает большую часть падающего света, выглядит белым, тогда как тот, который поглощает практически весь свет, кажется чёрным. Все пигменты делятся на ахроматические и хроматические. Белые, черные и серые пигменты относятся к ахроматическим, а хроматическим - цветные, которые в свою очередь делятся на теплые (желтые, оранжевые, красные) и холодные (зеленые, голубые, синие, фиолетовые). Правильно подобранный химический состав пигмента обуславливает его главные свойства, такие как термостойкость, коррозионную и химическую устойчивость, светостойкость.

Керамические краски состоят из смесей жаростойких минеральных пигментов с различными связующими веществами: легкоплавкими стеклами (для надглазурных красок), керамическими массами и глазуриями (для подглазурных красок) либо специальными составами окрашенного стекла (например, для некоторых видов майолики, красок для стекла и ювелирных изделий) [8, 11].

Для окраски изделий из керамики и фарфора требуются пигменты стойкие при температурах 800–1400 °С [8]. Шпинельно-содержащие пигменты соответствуют этим требованиям: термостойкость, стойкость к УФ излучению и агрессивным средам, поэтому их можно использовать в керамической промышленности.

1.2. Пигменты на основе шпинелей, структура и свойства

В производстве керамических красок наиболее востребованы пигменты шпинельного типа, которые отличаются стабильностью своих характеристик при различных воздействиях, а именно:

- Свето-, влаго- и химическая стойкость.
- Устойчивость к повышенным температурам (свыше 1000 °С).
- Экологическая безопасность.

В этой связи пигменты шпинельного типа так же используются для окрашивания различных полимерных материалов и эмалей. [29, 30].

Шпинели представляют собой сложные химические соединения, формирующиеся при взаимодействии оксидов двухвалентных металлов с амфотерными оксидами трёх- и четырёхвалентных металлов. Свое название они получили благодаря минералу магнезиевого алюмината, имеющему состав $MgO \cdot Al_2O_3$ или $MgAl_2O_4$. Среди наиболее известных природных шпинелей выделяются благородная шпинель ($MgAl_2O_4$), хромовая шпинель ($FeCr_2O_4$) и цинковая шпинель ($ZnAl_2O_4$).

К семейству шпинелей принадлежат соединения с общей формулой $A^{2+}B^{3+}O_4$, где А и В обозначают катионы с степенями окисления +2 и +3 соответственно. В роли двухвалентных металлов могут выступать такие элементы, как кобальт (CoO), цинк (ZnO), магний (MgO), железо (FeO), никель (NiO) и другие. Трёхвалентные металлы представлены такими соединениями, как оксид хрома (Cr_2O_3), оксид алюминия (Al_2O_3), оксид железа (Fe_2O_3) и другими.

Практически все шпинели образуют кристаллическую решётку в кубической системе, которая изображена на рисунке 1.1.

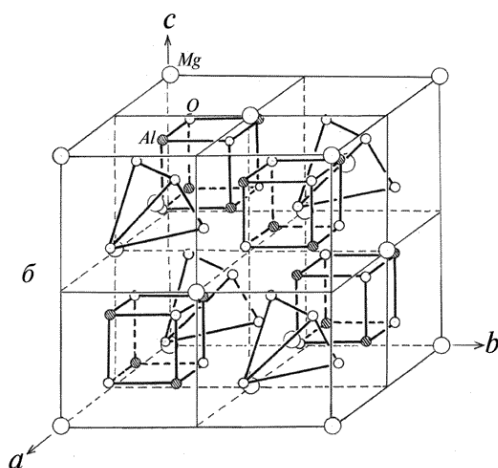


Рисунок 1.1 – Кристаллическая структура шпинели $MgAl_2O_4$ (общий вид)

Их структура отличается расположением катионов в кубической решетке, занимающих две различные типы пустот — октаэдры и тетраэдры. Элементарная ячейка включает 64 тетраэдрические пустоты (узлы А) и 32 октаэдрические

пустоты (узлы В). Восемь узлов А и шестнадцать узлов В заняты катионами, выстроенными так, что ряды заполненных октаэдров, связанных рёбрами, проходят вдоль одной из диагоналей куба, объединяясь в цепочки благодаря занятому положению тетраэдров.

Таким образом формируется один слой (рис. 1.2). Тетраэдры связывают этот слой с октаэдрами следующего слоя, расположенного вдоль другой диагонали куба. Четыре таких слоя составляют элементарную ячейку. Каждый атом кислорода одновременно принадлежит двум октаэдрам и одному тетраэдру. Катионы представлены двумя видами: A^{2+} и B^{3+} . В обычной шпинели катионы A^{2+} расположены в узлах А, а B^{3+} — в узлах В. Однако существует обратная шпинель, в которой 8 катионов B^{3+} занимают узлы А, а оставшиеся ($8A^{2+} + 8B^{3+}$) распределяются случайным образом по узлам В. Способ размещения атомов зависит от энергии ионов, участвующих в формировании структуры, которая стабилизирует кристаллическую решетку.

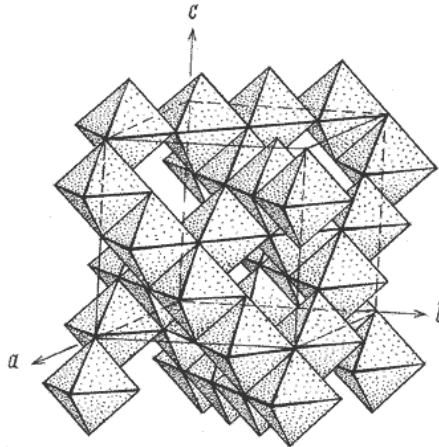


Рисунок 1.2 – Идеализированная постройка из Al-октаэдров в структурном типе шпинели

Второй вариант возможен, когда больший из двух катионов занимает тетраэдрические узлы, отклоняясь от обычного правила. В обеих разновидностях шпинелей — как в обычных, так и в обращённых — остаются пустоты, не занятые катионами. Также существуют шпинели, являющиеся промежуточными между нормальными и обращёнными, которые называются частично обращёнными (смешанными).

Тип шпинели характеризуется параметром λ , который равен доле атомов В, находящихся в тетраэдрических пустотах; для обычной шпинели $\lambda=0$, для обращенной $\lambda=1$. Параметр λ может иметь и промежуточные значения, и для данной шпинели не обязательно постоянен, а в некоторых случаях может меняться при соответствующей термической обработке.

В зависимости от того, какой катион занимает октаэдрическое положение в структуре шпинели, выделяют различные типы соединений: алюмошпинели, феррошпинели, хромошпинели, титаношпинели, ванадошпинели и так далее [13].

Шпинели распространены в природе. Окраска естественных минералов группы шпинелей самая разнообразная — от черного до зеленовато-синего, встречаются прозрачные, в частности благородная шпинель MgAl_2O_4 . Природные шпинели формируются при температурах 1750–1850 °С и вызывают интерес у множества учёных благодаря своим выдающимся характеристикам, таким как высокая твёрдость, отличная химическая стабильность и высокая температура плавления [14, 15, 16, 17, 18]. Изучению термодинамики процессов образования шпинелей посвящено много работ [19, 20, 21, 22, 23, 24].

В таблице 1.1 приведены основные физические характеристики кислородных шпинелей [7].

Таблица 1.1 – Основные физические характеристики шпинелей

Показатели	Физические характеристики
Твердость по Моосу	7–8 (нормальные шпинели)
	5–6 (обращенные шпинели)
Плотность, г/см ³	3,5–6
Диэлектрическая постоянная	8–9
Отношение к растворителям	Инертны к действию кислот и щелочей
Показатель преломления	~1,72
ТКЛР при 40°С, град ⁻¹	$5,9 \cdot 10^{-6}$
Магнитные свойства	Пара-, ферро-, антиферромагнетики
Пропускание в ИК-области	85 % при толщине монокристалла 5 мм

Из таблицы видно, что прямые шпинели обладают высокой твердостью (7÷8

по шкале Мооса). Твердость — это сопротивление материала пластической деформации при вдавливании в него более прочного материала [26]. Твердость пигментов принято оценивать по десятибалльной шкале Мооса. За единицу в этой шкале принята твердость талька, за десять — твердость алмаза [27].

Твердость пигментов зависит от их кристаллического строения, т.е. чем больше плотность, тем выше твердость вещества. Поэтому измельчение твердых пигментов является трудоемкой технологической операцией. Получение пигментов методом СВС в мелкодисперсном состоянии на стадии синтеза является актуальной задачей.

Шпинели могут быть получены искусственно путём нагревания смеси соответствующих окислов с выдержкой при высоких температурах. Свойства некоторых шпинелей представлены в таблице 1.2.

Таблица 1.2 – Свойства пигментов со структурой шпинелей

Химическая формула	Тип решетки	$-\Delta H^{\circ}_{298}$, ккал/моль	Плотность, кг/м ³	Температура плавления, °С	Цвет
1	2	3	4	5	6
CoAl ₂ O ₄	Тетрагональная		4,45	2020	Синий
CoAl ₂ O ₄	Кубическая	1987,4	4,37	1960	Синий
ZnAl ₂ O ₄	Кубическая	2067,31	4,58	1930	Белый
MgAl ₂ O ₄	Кубическая	2306,22	3,58	2135	Белый
ZnCr ₂ O ₄	Кубическая	1520,47	5,4	900÷1000	Зелено-серый
ZnCo ₂ O ₄	Кубическая	-	4,5–4,6	900–1000 диссоциация	Зеленовато-черный
NiAl ₂ O ₄	Кубическая	1915,44	4,45	2020	Бирюзовый
FeAl ₂ O ₄	Кубическая	-	4,39	1780	Черный
FeAl ₂ O ₄	Кубическая	-	4,37	1960	Черный
ZnFe ₂ O ₄	Кубическая	-	-	-	Коричневый
MgFe ₂ O ₄	Кубическая	-	4,5	-	Черный
NiCr ₂ O ₄	Кубическая	1431,10	5,16	-	зеленый
CoCr ₂ O ₄	Кубическая	1468,58	5,58	-	сине-зеленый
Mg ₂ TiO ₄	Кубическая	-2161,1	3,52	1732	белый
Co ₂ TiO ₄	Кубическая	-1444,3	5,1	1574	зеленый
MgTiO ₃	Кубическая	-1569,6	3,85	1565 (1630)	белый
CoTiO ₃	Кубическая	-1205,9	5,0	1470	темно-зеленый
MgTi ₂ O ₅	Кубическая	-2511,2	3,58	1652	белый

Сходство параметров решетки и структуры шпинелей позволяет формировать твердые растворы замещения (шпинелиды). В керамической технологии наиболее востребованными являются шпинельные пигменты в виде твердых растворов $(\text{Zn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mg})(\text{Al}, \text{Cr}, \text{Ti}, \text{Fe})_2\text{O}_4$ [34, 35].

Для подглазурных красок используют шпинели, такие как алюминаты, например, CoAl_2O_4 (синий цвет), ZnAl_2O_4 (белый), $(\text{Co}, \text{Ni})\text{Al}_2\text{O}_4$ (бирюзовый цвет); хроматы, такие как FeCr_2O_4 (чёрно-коричневый цвет); ферриты, такие как MgFe_2O_4 (красный) и другие.

Например, в хромовых пигментах на основе шпинели $(\text{Zn}, \text{Co})\text{Cr}_2\text{O}_4$ (бирюзовый цвет), где ZnO замещен на CoO . Известно, что соединение ZnCo_2O_4 зеленовато-черного цвета, при нагревании которого до 900–1000 °С происходит его диссоциация с образованием твердых растворов $\text{CoO} \cdot \text{ZnO}$ зеленого цвета [7, 28].

Шпинели обладают высокой тугоплавкостью, химической стойкостью, хорошей механической прочностью [31].

1.3. Способы получения керамических пигментов

Разнообразие ряда ценных физических, химических и технологических свойств пигментов используются для получения декоративных и защитных покрытий самого разного назначения. Цветные неорганические пигменты разделяются на природные и искусственные. Природные пигменты получают путём механической переработки ярких руд, цветных глин и прочих натуральных пород. Искусственные неорганические пигменты производятся посредством сложных физико-химических процессов, где ключевыми компонентами служат оксиды и соли металлов. Хромофорами при синтезе пигментов чаще всего выступают переходные и редкоземельные элементы. Правильный подбор химического состава пигмента определяет его ключевые характеристики, такие как термостойкость, устойчивость к коррозии и химическому воздействию, а также цветостойкость.

Керамические пигменты выделяются в отдельную группу. К ним относятся шпинели, виллемиты, гранаты, корунды, кордиериты, цирконаты и др. Они способны выдерживать температуры свыше 1000 °С, сохраняя при этом свои цветовые характеристики.

Традиционным материалом в производстве керамических пигментов являются шпинели. Способность образовывать твердые растворы с широким цветовым спектром, чистота окраски позволяют применить их для производства надглазурных и подглазурных красок.

В химической технологии получения пигментов шпинельного типа можно выделить следующие основные способы:

1. Методы прокалки (печной синтез) основаны на применении высоких температур и продолжительного нагревания в специальных высокотемпературных печах. В ходе этого процесса происходят сложные физико-химические преобразования, такие как окисление или восстановление веществ, протекающие преимущественно в твердой фазе либо на границах раздела фаз. Кроме того, важную роль играют процессы полиморфных превращений, когда вещество меняет свою кристаллическую структуру под воздействием температуры.
2. Осаждение из водного раствора основано на использовании разнообразных химических реакций, таких как гидролиз, замещение и окислительно-восстановительные процессы, происходящие между двумя или несколькими реагентами. Эти взаимодействия приводят к формированию нерастворимых в воде продуктов, обычно обладающих высокой степенью дисперсности.
3. Плазмохимический метод синтеза – получение ультрадисперсных частиц в результате химических реакций в потоке термической плазмы.
4. Метод горения растворов основан на самоподдерживающихся экзотермических реакциях, при которых происходит горение между окислителями (нитраты) и восстановителями (такими как водорастворимые амины, кислоты или аминокислоты). Реакция стремительно распространяется по всему объему

раствора, образуя конечный продукт. При этом интенсивное выделение газов способствует созданию нанопорошков с требуемыми характеристиками [32, 33].

5. Механохимический метод – при измельчении материалов разрушаются химические связи, что создаёт условия для формирования новых связей, иными словами, для протекания механохимических реакций [36].

6. Метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза использует тепло, которое выделяется в результате экзотермических реакций между различными элементами. После инициирования реакции в тонком слое исходных компонентов, фронт горения постепенно продвигается через весь образец, передавая тепло от уже нагретых продуктов к еще не вступившим в реакцию веществам. Этот процесс обеспечивает непрерывность химической реакции. Данный метод особенно актуален благодаря своей эффективности и простоте используемого оборудования, что делает его привлекательным для синтеза широкого спектра материалов.

1.3.1. Способ термической обработки смеси

В химической технологии пигментов шпинельного типа способ термической обработки смеси реагентов является одним из основных способов синтеза и основан на спекании в печах и выдержке смесей оксидов металлов и (или) их солей при достаточно высоких температурах (свыше 1000 °C). Как правило, процесс характеризуется большими временами синтеза, и в большинстве случаев синтезированные шпинели представляют собой спеченную массу различной механической прочности, которую приходится измельчать в порошок [36].

Термическая обработка включает реакции термического разложения, окисления-восстановления, полиморфные превращения, а также синтез шпинелей и образование между ними твердых растворов замещения. Важно подчеркнуть, что измельчение спекшихся образцов и приведение их к мелкодисперсному состоянию представляет сложную технологическую задачу. Из-за высокой твердости (по шкале

Мооса около 7–8 единиц) не всегда удается достичь равномерного и тонкого помола материала [37].

В качестве исходных материалов используют смеси оксидов или солей (карбонатов, нитратов, сульфатов, оксалатов, двойных сульфатов).

Методом термической обработки получают например алюмокобальтовую шпинель $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (пигмент синий кобальт) [38, 39, 40].

Метод термической обработки применяется также для других жаростойких пигментов, применяемых в керамические краски на основе кристаллических структур типа муллита, граната, циркон и др. [41].

1.3.2. Золь-гель метод

Золь-гель технология подходит для получения тугоплавких веществ, включая соединения шпинельного типа [42, 43, 44, 45, 47] и включает следующие технологические операции осаждение малорастворимых осадков, отделение осадка от маточного раствора, промывка, сушка, прокалка в печах и помол до требуемой дисперсности. Реакции замещения, гидролиз, окислительно-восстановительные другие между двумя или несколькими соединениями играют здесь основную роль, в результате которых формируется продукт. Например, взаимодействие гидроксидов в водном растворе может привести к образованию гидроксокомплексов, которые становятся «предшественниками» пигментов. В сравнении с традиционной керамической технологией, окончательный кристаллический продукт после прокали, полученный с использованием золь-гель метода, формируется при более низкой температуре, что снижает затраты тепла и энергии [49].

Методом осаждения получают кобальтсодержащую шпинель с применением аммиака, водных растворов нитратов магния, кобальта и алюминия. В процессе совместного осаждения формируется гидроксидный комплекс, который служит основой для последующего образования пигмента [48, 46].

Изделия, раскрашенные красками на основе синтезированных шпинелей и обожжённые в камерной печи при температурах 1320–1350 °С, демонстрировали ровное окрашивание и плотный красочный слой, что делает их пригодными для использования в керамических красках для фарфора.

1.3.3. Плазмохимический способ получения пигментов

В технологии пигментов плазмохимический способ получения пигментов вызывает интерес у многих исследователей. Это окислительно-восстановительные реакции или реакции гидролиза, протекающие в газовой фазе. Исходные компоненты попадают в низкотемпературную плазму, где активно происходят химические реакции. Затем, после охлаждения продуктов реакции, выделяются наночастицы размером менее 10–30 нм [50, 51].

Формирование наношпинелей щелочноземельных и переходных металлов (MgAl_2O_4 , CoAl_2O_4 , CuAl_2O_4) в струе термической плазмы происходит по коагуляционному механизму, размер формирующихся частиц составляет порядка 7–100 нм.

Ультрадисперсные частицы шпинелей применяются для создания полимерных нанокомпозитов с улучшенными эксплуатационными свойствами [52].

Изменяя скорость и давление плазмообразующего газа, температуру плазмы и интенсивность охлаждения, можно контролировать процесс получения порошка с требуемым составом, формой и размером частиц, что является преимуществом этого метода. На формирование наночастиц также значительно влияют геометрия камеры и электродов, продолжительность процесса. Однако этот метод является дорогостоящим и применяется для специальных целей. Так, ювелирные разновидности шпинелей в виде монокристаллов получают методом Вернейля и методом Чохральского.

Метод Вернейля относится к плазмохимическим методам и широко используется при производстве искусственных камней на основе корунда и

шпинелей [53]. Он является бестигельным и позволяет выращивать монокристаллы больших размеров по длине и по диаметру. Метод основан на плавлении тугоплавких веществ в кислород-водородном пламени, где шихта в виде порошка диаметром через газовую горелку попадает на верхнюю часть затравочного монокристалла, находящегося на керамическом штifte - «свече», где происходит процесс кристаллизации. По мере подачи материала кристалл «растет» в вертикальном направлении. Время синтеза составляет от 5 до 10 часов. Например, красные рубины выращивают из глинозема, полученного разложением аммониевых квасцов, содержащих 2,5 мас. % примеси хромовых квасцов. Этот метод относится к методам с ограниченным объемом расплава, является универсальным и позволяет выращивать множество монокристаллов шпинелей, , например гранатов и др. При плазменном нагреве этим методом можно получать монокристаллы высокотугоплавких материалов, например ZrO_2 (бадделит) и $(MgO$ периклаз). Размер полученных кристаллов (булей) обычно составляет в длину $5\div 10$ см при диаметре 2 см. Современные технологии позволяют получать кристаллы в длину до $60\div 70$ см и более.

Метод Чохральского (тигельный метод) позволяет получать кристаллы очень высокого качества, используемых в ювелирном деле. Навеска шихты расплавляется в контейнере из материала, устойчивого к расплаву и атмосфере установки (платина или иридий). Используется подвеска с затравочным кристаллом необходимой структуры и ориентации, имеющим контакт с поверхностью расплава. По мере роста кристалла его вращают и вытягивают вверх в холодную зону со скоростью $5\div 30$ мм/час, где формируется цилиндр определенного диаметра. Таким способом можно выращивать кристаллы в виде стержней диаметром $2,5\div 6$ см и длиной $20\div 25$ см [54].

1.3.4. Метод горения органических растворов

Метод беспламенного горения для синтеза материалов, известный как синтез при горении растворов (СГР), является универсальным, простым и быстрым процессом, позволяющим получать разнообразные виды дисперсных (включая наноразмерные) материалов на основе оксидов [55, 56, 191]. Процесс включает само поддерживаемую реакцию в гомогенном растворе различных окислителей и органических восстановителей. В качестве окислителей могут использоваться нитраты металлов, а в качестве восстановителей — мочевины, глицин или гидразин и т.п. Важно отметить, что окисление происходит без участия кислорода из окружающей среды, но за счет топлива в самом растворе. Этот метод позволяет получать не только наноразмерные оксидные материалы, но и осуществлять однородное легирование таких материалов небольшими количествами примесей (например, редкоземельных металлов) в один этап, что дает возможность создавать эффективные катализаторы для значимых химических процессов [57]. Например, порошки оксидных кубических ферритмагнетиков со структурой шпинели, полученные методом СГР, представляют значительный интерес для разработки магнитных жидкостей, поглотителей электромагнитного излучения и других приложений [58].

1.3.5. Механоактивация исходных смесей

Проведение механоактивации в мельницах является самой распространённой процедурой в механохимии. Простота выполнения экспериментов и доступность измельчительного оборудования, а также высокий интерес к процессам измельчения объясняют широкую применимость механохимии в технологических процессах.

Дисперсность является важнейшей характеристикой пигментов [9]. Однако большинство систем полидисперсны и состоят из частичек, заметно различающихся по размерам. Размеры частиц пигментов определяются условиями синтеза и степенью измельчения исходных и конечных продуктов реакции.

С механоактивацией связаны процессы разложения и синтеза веществ, ускорение химических реакций, увеличение физико-химических и каталитических свойств, образование твердых растворов и изменение структуры, а так же снижение температур реагирования т.д. [73, 74, 75].

Наиболее распространенным способом измельчения является проведение механической активации в мельницах (струйные, планетарные). Во многом это связано с относительной простотой проведения эксперимента и конструктивными решениями аппаратов, позволяющих объединить ударное и истирающее воздействие на реакционную среду. Изменения в кристаллической структуре, дефектность, накопленная в процессе механической обработки, приводит к повышению реакционной способности твердых тел с другими веществами. При интенсивном механическом воздействии в мельницах кроме активации реагентов, происходит измельчение веществ и создание межфазовой поверхности для химического взаимодействия, в результате намазывания одного из реагентов (обычно металлов) на другой в точках их физического контакта. На стадии активации может происходить частичное или полное растворение одного реагента в другом (механосплавление) или же компоненты смеси вступают в химическую реакцию с образованием нового соединения (механосинтез). В процессе механического воздействия непрерывно измельчаются слоистые образования, и из них формируются новые структуры, включающие продукты реакции.

Современные измельчительные аппараты находят широкое применение в механохимии и, как правило, включают в себя несколько видов механического воздействия (удар, раскалывание, истирание, раздавливание). Так наиболее распространенная шаровая мельница относится к аппаратам комбинированного действия, где мелющими телами преимущественно являются шары, которые при вращении барабанов измельчают материал ударом, раздавливанием и истиранием. Обычно активация в шаровой мельнице принимается за эталон, и другие аппараты-активаторы сравниваются с ней [76].

Интенсивное механическое воздействие мелющих тел на рабочей поверхности барабанов может приводить к нагреву измельчаемого вещества. Тепло от химических преобразований и дополнительная энергия, возникающая из-за образовавшихся дефектов, способствуют ускорению химических реакций [77].

Процессы активации зависят от таких факторов, как температура, первоначальный размер частиц, тип мельниц, время активации, размер и форма мелющих тел, соотношение массы мелющих тел к массе смеси, окружающая среда (воздух, инертный газ, вакуум, жидкость) и множество других параметров. Обычно, это приводит к тому, что эксперимент невозможно повторить (сложности описания механизмов и кинетики процессов, происходящих при МА), а тем более сравнивать результаты экспериментов различных авторов (опытов), когда меняются исходные компоненты, влажность порошков, скорость нагрева и т.д.

Однако кроме положительного влияния МА на процессы синтеза, она может оказывать и обратный эффект, когда в результате намола может происходить уменьшение реакционной поверхности и следствием ухудшаться качество синтезируемых продуктов в процессе СВС. Так же может происходить налипание измельчаемого материала на внутреннюю поверхность барабана мельницы и мелющих тел. Это приводит к тому, что большая часть материала будет находиться в образовавшихся слоях, что создает дополнительные трудности при извлечении вещества и очистки рабочих поверхностей [77].

Использование механохимической активации с последующим СВ-синтезом приводит к расширению возможностей осуществления СВС, позволяет менять скорость горения, температуру и т.д., меняя структуры и свойств конечного продукта. В общем случае продукты СВ-синтеза с использованием предварительной активации имеют более тонкую и гомогенную структуру. При этом в зависимости от типа активатора и режимов механообработки можно существенно менять как механизм процесса, так и фазовый состав получаемого продукта [78]. Неоспоримым преимуществом механических методов является экологическая чистота (отсутствие различного рода кислот, ускоряющих процессы

синтеза), относительная простота, возможность структурных и химических изменений продуктов.

1.4. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез пигментов на основе шпинелей, преимущества и проблемы

Метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, использующий тепло экзотермических реакций, существенно сокращает энергетические затраты при производстве керамических пигментов. Технология СВС может служить альтернативой традиционным методам синтеза материалов, например, печной синтез, поскольку простота оборудования, высокая скорость процесса синтеза и экологичность. Одним из основных достоинств данного метода является также получение пигментов в мелкодисперсном состоянии в процессе синтеза.

Инициировать процесс СВС достаточно просто. Смесь исходных реагентов и раскалённый продукт разделяет фронт химической реакции, который распространяется по исходной смеси, превращая её в конечный продукт. Запуск горения осуществляется кратковременным тепловым импульсом, подводимым к поверхности образца. Вырабатываемое тепло прогревает соседние слои и запускает в них СВС-реакцию. После завершения реакции продукт остывает, образуя массу разной пористости в виде слитка, спека или порошка, который затем может быть использован на практике [59].

Первые работы синтеза пигментов методом СВС принадлежат Г.Г. Гладун [1, 60, 61]. Полученные пигменты представляли собой плотные спеки и слитки, работы по изучению закономерностей процесса СВ-синтеза шпинелей не проводились. Мелкодисперсные пигменты шпинельного типа (дисперсность < 50 мкм) в волне горения на малых образцах были получены А.Ю. Чапской [6]. В настоящее время представляет интерес получить пигменты микронной дисперсностью в волне горения на больших образцах в условиях опытно -

промышленного производства.

В современном представлении СВС это метод или разновидность горения, посредством которого синтезированы более тысячи веществ и материалов. СВС отличается высокими температурами синтеза (1400 – 3800 °С) и значительной скоростью распространения фронта горения (0,5 – 15 см/с). Особенностью этого процесса является отсутствие пламени, то есть газообразных продуктов горения. В его основе лежат реакции экзотермического взаимодействия, протекающие в режиме направленного горения [62]. В ряде случаев, благодаря таким особенностям, как высокая температура и скорость СВ-синтеза, кратковременность физико-химических процессов удается получить материалы с уникальными свойствами и зачастую получить такой продукт, который другими известными способами синтезировать невозможно, либо требует значительных энергетических затрат и сложных установок. В этой связи СВ-синтез, благодаря способности высокоэнергетических реакций к протеканию в режиме самораспространения и выделению энергии в процессе реакций, является привлекательным методом получения таких материалов как керамика, композиты, интерметаллиды, неорганические пигменты и т.д. [59].

В общем виде схему процесса СВС можно описать в следующем виде:



где $a(m)$ – металл в тв. состоянии (Al, Mg, Ti, Ni, Cr, и др.), $b(k)$ – металл или неметалл в жидком, твердом или газообразном состоянии (C, B, Si, N₂ и др.), $c(n)$ – продукты: оксиды, твердые растворы, бориды, карбиды, сульфиды, нитриды и др. Локальное инициирование тепловой реакции между твердыми или твердыми и жидкими реагентами вызывает сильное тепловыделение, достаточное для распространения фронта горения через всю смесь, что приводит к образованию синтезированного продукта. Высокие температуры, достигнутые во фронте горения, могут во много раз превосходить температуры кипения примесей, которые улетучиваясь, улучшают качество продуктов (по сравнению с традиционными методами), а также расплавлять продукты реакции. В волне горения происходят

разные процессы и можно выделить следующие зоны:

- Зона прогрева, где происходит передача тепла и нагрев шихты.
- Зона реакций: основные реакции горения, обеспечивающие тепловыделение.
- Зона догорания: характеризуется значительной глубиной химических превращений.
- Зона вторичных физико-химических превращений: формирование конечного состава и структуры продуктов.
- Зона остывания: в этой зоне окончательно формируются продукты СВС.

Скорость протекания процесса синтеза и температура зависит от физико-химических параметров, таких как:

- Термодинамические параметры (начальная температура процесса, состав исходной смеси и др.).
- Физические параметры (плотность образца, теплопроводность исходной смеси, форма и размер исходных порошков, дефекты структуры частиц компонентов).
- Технологические параметры (степень активации порошков и однородность перемешивания смеси).
- Химические параметры (влажность порошков, примесный состав порошков, окислительно-восстановительные условия).

Меняя эти параметры, можно получить конечный продукт с предсказуемыми свойствами за оптимальное время синтеза. Основные достоинства метода в следующем, достигаются высокие скорости нагрева, температура горения в волне достигает 3600 °С, равномерный нагрев образца за счет тепла, выделяемого в результате химической реакции. Так же можно отметить экологическую чистоту процесса СВС, где не требующего очистки стоков, как например, при золь-гель технологии.

В общем виде все системы можно разделить на следующие основные классы:

- Безгазовые системы, где исходные реагенты находятся в конденсированной фазе (твердая или жидкая).
- Фильтрационные или газопоглощающие системы, в которых один из реагентов

находится в твердом состоянии, а второй — в газообразном.

- Газовыделяющие системы, обычно это смеси металлических порошков с высоколетучими компонентами или сжиженными газами.
- Системы металлотермического типа.

Меняя условия СВС можно инициировать следующие режимы горения: тепловой взрыв или послойное горение. При тепловом взрыве химическая реакция распространяется сразу во всем реакционном объеме. Достигается это путем нагрева системы до температуры самовоспламенения. Режим характеризуется быстрым ростом температуры во всем объеме, что делает процесс синтеза быстротечным (быстропротекающим). Данный режим, как правило, используется для систем с небольшим экзотермическим эффектом (смеси порошков) или систем, разбавленных конечным продуктом [62].

В режиме послойного горения химическая реакция начинается с локального нагрева торца образца и распространяется в виде волны горения. Источниками тепла здесь служит - электрическая спираль, электродуговой разряд или от вспомогательной смеси). Локально подведённое тепло прогревает тонкий поверхностный слой и запускает экзотермическую реакцию, которая самостоятельно распространяется по образцу. Важным параметром здесь является время задержки зажигания, то есть время, после которого внешний подвод тепла не нужен. Значение температур, достигаемых в волне горения, в значительной степени определяет состав и структуру конечного продукта.

Распространение фронта в волне горения при стационарном режиме характеризуется равномерностью распространения всех точек фронта с постоянной скоростью. Когда такой режим нарушается, могут возникнуть неустойчивые режимы горения. При потере устойчивости фронта меняется и скорость его распространения [70]. Автоколебательный фронт характеризуется горением с резкими пульсациями температуры и скорости горения. Может также реализовываться спиновое горение, при котором реакция локализуется в небольших областях, движущихся по спирали поперек основного направления

распространения фронта. Иногда наблюдаются несколько пятен,двигающихся в одном направлении или навстречу друг другу, исчезающих и возникающих вновь. Существует так же беспорядочное движение множества очагов горения, движущихся хаотически без видимого взаимного влияния друг на друга.

Наиболее распространенным способом осуществления синтеза является линейный нагрев с постоянной скоростью нагрева, когда успевает прогреться вся реакционная система. Данным способом успешно синтезируются интерметаллиды, нитриды, силициды и другие тугоплавкие соединения [65, 66, 67, 68, 69].

1.5. Постановка цели и задачи диссертационного исследования

Современная керамическая промышленность заинтересована в создании энергоэффективных технологий производства тугоплавких керамических пигментов. Метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, основанный на использовании тепла экзотермических реакций, позволяет существенно сократить энергозатраты при производстве керамических пигментов. Технология СВС не только заменяет традиционные методы получения материалов и изделий, основанные на внешних источниках тепла (например, термическое воздействие на смеси), но также предоставляет дополнительные преимущества: высокую скорость синтеза, простое оборудование и экологичность. Сложности здесь возникают при необходимости подбора реагентов, обеспечивающих экзотермичность процесса.

Анализ научных работ по синтезу пигментов показал, что СВС методом можно получать пигменты шпинельного типа. Обязательным компонентом, выделяющим энергию, как правило является горючий компонент, в виде металла (Mg, Al, Ti, Cr, Ni и др.) или неметалла в твердом или газообразном состоянии (C, B, Si, Se, N₂, H₂). Однако в настоящее время недостаточно исследованы физико-химические процессы синтеза мелкодисперсных шпинелей этим методом. Изучение механизмов и закономерностей горения в многокомпонентных системах,

а также структурообразование в конечных продуктах позволит получить продукты с заданными свойствами. Информация по масштабированию пигментов полученных методом СВС отсутствует. Решение этих задач позволит создать технологию СВ-синтеза шпинелей, где правильно подобранный состав, обеспечивающий экзотермические металлотермические процессы с использованием горючих и газофицирующих компонентов, обеспечит получение мелкодисперсных пигментов в волне горения в промышленных масштабах. Использование этого метода значительно упростит технологическую цепочку получения пигментов требуемой дисперсности, исключая энергозатратную для этих материалов стадию измельчения.

В этой связи представляет интерес получение пигментов на основе шпинелей методом СВС с использованием механоактивации и газофицирующих добавок в мелкодисперсном состоянии непосредственно в волне горения.

Таким образом цель диссертационного исследования заключается в разработке технологии получения дисперсных пигментов в системах $RO(RO_2)-Al_2O_3$, $RO-Al_2O_3-Cr_2O_3$ на основе шпинели методом СВС с использованием добавок и механоактивации компонентов.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

6. Исследование процессов синтеза шпинелей методом СВС с использованием МА в системах $ZnO-Co_2O_3-Al_2O_3$, $MgO-ZnO-Co_3O_4-Al_2O_3$, $ZnO-Ni_2O_3-Cr_2O_3-Al_2O_3$.
7. 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 $MgO-ZnO-Co_3O_4-TiO_2$.
8. 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 $MgO-ZnO-Co_3O_4-TiO_2$.
9. Исследование процессов синтеза пигментов на основе системы $MgO-ZnO-Co_3O_4-TiO_2$.

10. Определение термической устойчивости и цветовых характеристик пигментов в системах $\text{ZnO-Co}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{MgO-ZnO-Co}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{ZnO-Ni}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{MgO-ZnO-Co}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$.

Выводы к главе 1

- Работ связанных с получением пигментов шпинельного типа методом СВС очень мало. Поэтому представляется интерес детального изучения фазового состава и структуры синтезируемых пигментов.
- Метод СВС достаточно прост, производителен и экономически выгоден, по сравнению с традиционными методами синтеза.
- Использование предварительной механической активации (МА) шихты открывает дополнительные возможности при СВ-синтезе, а именно синтез мелкодисперсных пигментов непосредственно в волне горения.

ГЛАВА 2. ХАРАКТЕРИСТИКА ИСХОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ, МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И МЕТОДОЛОГИЯ РАБОТЫ

2.1. Исходные вещества и реактивы

В качестве способа синтеза пигментов в работе используется самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), поскольку он выступает в качестве альтернативы существующим методам получения неорганических пигментов (таким как золь-гель и керамический), отличаясь быстротечностью процесса и сравнительно простым оборудованием. Для получения пигментов необходимой дисперсности и однородных по составу использовалась предварительную механоактивацию (МА) исходных реагентов. В работе использовались порошки оксидов металлов квалификации «ч», «хч», «чда» и порошок алюминия АСД-4 (Таблица 2.1).

Таблица 2.1 – Исходные вещества и реактивы

Формула	Название	ГОСТ	Марка
1	2	3	4
MgO	Оксид магния	4526-75	Ч
ZnO	Оксид цинка	10262-73	Ч
Ni ₂ O ₃	Оксид никеля	4331-73	Ч
Cr ₂ O ₃	Окись хрома (III)	ТУ-6-09-4272-76	ЧДА
Al ₂ O ₃	Оксид алюминия	ТУ-6-09-426-75	Ч
Al(OH) ₃	Гидроокись алюминия	11841-76	Ч, ЧДА
Co ₂ O ₃	Оксид кобальта	4467-48	ЧДА
Co ₃ O ₄	Закись-окись кобальта	4467-70	Ч
Mg(NO ₃)·6H ₂ O	Магний азотнокислый	11088-75	Ч
TiO ₂	Оксид титана	9808-84	ЧДА
Al	Алюминий	ТУ 17-91-99-019-98 ТУ 1791-007-49421776-2011	АСД-4

Компоненты шихты дозировали весовым способом и тщательно перемешивали в фарфоровой ступке для дальнейшего СВ-синтеза или МА с последующим СВ-синтезом.

2.2. Методика проведения механоактивации исходных шихт пигментов

Механоактивация (МА) смесей заключается в обработке в шаровых мельницах, где частицы смеси подвергаются механическим ударам шаров с такой силой, чтобы происходило разрушение хрупких компонентов и деформация вязких компонентов. В процессе механической обработки не только уменьшается размер частиц реагентов, но также увеличивается площадь их соприкосновения друг с другом, накапливаются дефекты в кристаллической структуре, что в итоге увеличивает химическую активность реакционной смеси [78, 80, 82].

Подготовка шихты для механоактивации проводилась следующим образом. Исходные компоненты взвешивались и дозировались в нужном соотношении. Шихту перемешивали сухим способом в фарфоровой ступке и загружали в помольные барабаны шаровой мельницы в требуемом соотношении массы размольных шаров к массе смеси.

Механическую активацию проводили на воздухе в планетарной мельнице МЗ с ускорением 45g (рис. 2.1, а). В стальные цилиндрические барабаны объемом 1000 см³ помещали стальные шары диаметром 5–7 мм массой 200 г и смеси порошков массой 50 г, время активации 30–210 с. Соотношение загружаемой смеси к массе шаров здесь 1÷4, что было подобрано экспериментально. При большем соотношении, а именно 1÷6 и более происходит разогрев смеси в процессе механического смешения, так же наблюдается значительное намазывание шихты на стенки барабана и поверхность шаров. Использование меньшего соотношения не приводит к желаемому результату, поскольку происходит лишь перемешивание шихты и не наблюдаются предпосылки к образованию зародышей новых фаз и образования новых поверхностей. Для полупромышленного производства пигментов использовали шаровую мельницу с фарфоровыми барабанами объемом 8000 см³, в качестве мелющих шаров использовали фарфоровые шары d=20 мм, соотношение загружаемой смеси к массе шаров 1:4, время активации составляло 30–180 мин (рис. 2.1, б).

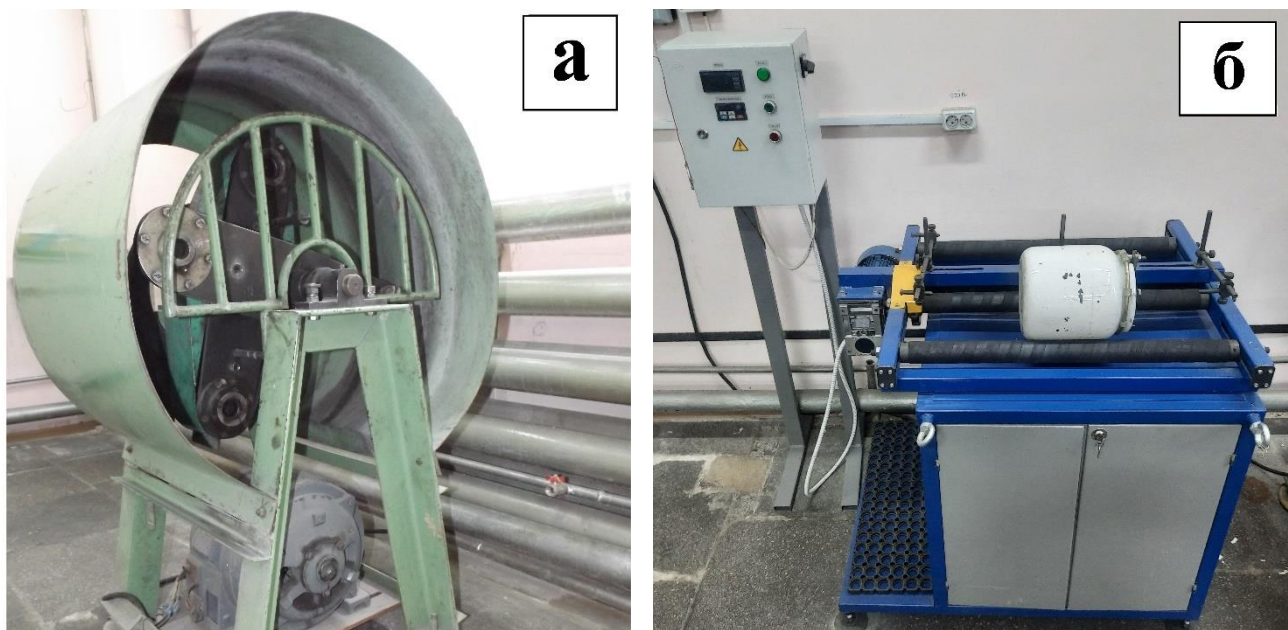


Рисунок 2.1 – Шаровая мельница: а) планетарная МЗ, б) тихоходная

2.3. Методы исследования

Эксплуатационные требования к материалам постоянно повышаются, что стимулирует разработку новых или модернизацию существующих материалов с улучшенными функциональными характеристиками. Установлено, что макропараметры материала, определяющие его поведение под влиянием внешних воздействий, зависят от его микроструктуры, то есть от микроскопических характеристик. К числу важнейших микроскопических характеристик относятся:

- химический и фазовый состав;
- форма, размер частиц и агломератов;
- кристаллическая структура вещества.

Физико-химические методы исследования полученных образцов, необходимы для установления структуры, строения и свойств материалов. Для обоснования оптимальных параметров процесса, требуется проведение исследований с применением комплексных аналитических методов [83]. В работе были использованы следующие методы анализа:

- Термическое окисление веществ изучали на термоанализаторе SDT Q-600 в интервале температур 25–1000 °C на воздухе со скоростью нагрева 10 град/мин.
- Механохимическую активацию исходных шихт проводили в шаровой планетарной мельнице M3 с ускорением 45g и в шаровой тихоходной мельнице.
- Максимальная температура взаимодействия измерялась вольфрам-рениевыми термопарами BP5-BP20 диаметром 100 мкм, помещенных на поверхности и в центре образцов.
- Микроструктуру полученных образцов исследовали с помощью оптической микроскопии (МИМ-8, Unimet, Axiovert 200M) и растровой электронной микроскопии – Camebax Micro-Beam.
- Идентификацию полученных пигментов проводили при помощи рентгенофазового анализа на дифрактометре – ДРОН-2М (фильтрованное Co K α -излучение) и инфракрасной спектроскопии в области 4000–400 см⁻¹ на ИК-Фурье спектрометре Nicolet 5700 на приставке диффузного отражения в KBr.
- Дисперсный состав смесей определяли на Аналитической просеивающей машине RETSCH серии AS 200 Control для механического рассева на фракции в диапазоне 20 мкм–25 мм. Продолжительность разделения составляла 10–15 минут.
- Методом динамического светорассеяния на приборе ZETASIZER NANO ZS (Malvern «Mastersizer-2000») были проведены измерения по определению гранулометрического состава пигментов шпинельного типа.
- Дисперсный состав определяли на анализаторе размера частиц анализаторе Delsa Max Pro.
- Спектры отражения пигментов были сняты на спектрофотометре Evolution 600 (фирмы Thermo Electron Corporation, США) в диапазоне длин волн 380–780 нм, по которым, используя метод взвешенных ординат, были рассчитаны характеристики цвета пигментов [4].
- Определение намола железа выполнено на энергодисперсионном рентгенофлюоресцентном спектрометре Quant'x фирмы Thermo Electron (США).

2.3.1. Рентгенографический анализ

Рентгенографический анализ является одним из методов исследования состава и структуры соединений, где информация о фазовом составе и строении веществ не может быть получена с помощью других аналитических методов [84, 85, 86]. Метод уникальный и позволяющего осуществлять такие виды исследований:

- определение фазового состава веществ, путем идентификации рентгенограммы изучаемой смеси по картотеке стандартных рентгенограмм;
- определение параметров кристаллической решетки;
- количественный рентгенофазовый анализ, включающий вычисление концентраций, составляющих исследуемый образец фаз;
- определение напряжений первого рода по сдвигу рентгеновских линий;
- определение параметров субструктуры – областей когерентного рассеяния и напряжений второго рода, которое производится путем анализа уширений профилей рентгеновских линий;
- текстурный анализ – изучение анизотропии кристаллитов, возникающей в поликристаллических объектах (металлы, сплавы, горные породы) в процессе их деформации, термообработки, фазовых превращений и т. п., по характеру распределения интенсивности в дифракционных линиях рентгенограммы;
- полно профильный анализ, используемый для получения информации об атомной структуре соединений.

Современные дифрактометры позволяют получить рентгенограммы в диапазоне углов 2θ от $5-8^\circ$ до $140-160^\circ$ с шагом $0,01-0,005^\circ$. Величины межплоскостных расстояний d определяются из уравнения Вульфа - Брэгга:

$$d = \lambda / 2 \sin \theta \quad (2.2)$$

где λ – длина волны используемого характеристического излучения, θ – угол скольжения.

Определение фазового состава образцов является одной из самых распространенных задач рентгеновского фазового анализа. Каждая фаза обладает своей

уникальной кристаллической решеткой, а следовательно, характеризуется специфическим набором межплоскостных расстояний. Для определения фазы, присутствующей в образце, достаточно снять рентгенограмму или дифрактограмму методом поликристалла (порошка), а затем сравнить полученные значения межплоскостных расстояний и относительной интенсивности линий с табличными данными. Совпадение экспериментальных данных с табличными значениями d/n и I позволяет точно установить фазу, присутствующую в образце. Фазы, содержащиеся в небольших количествах, будут отображены на рентгенограмме малым числом наиболее интенсивных линий [87].

Сравнение с табличными результатами начинают с наиболее интенсивных линий. Межплоскостные расстояния для различных неорганических фаз имеются в ряде справочников. Наиболее полный и постоянно обновляемый определитель фаз картотека PDF2 ICDD (ранее – PDF JCPDS, еще ранее – ASTM) [84].

Когда образец содержит несколько фаз, рентгенограмма представляет собой сумму дифракционных картин всех этих фаз, где интенсивность линий каждой фазы зависит от её объёмной доли. Это означает, что нужно проверить множество линий на рентгенограмме, относящихся к различным фазам. В таких ситуациях знание химического состава образца значительно упрощает идентификацию фаз. Одним из ключевых вопросов является чувствительность качественного анализа, то есть минимально возможное количество фазы, которую можно обнаружить в многофазных системах. Чувствительность определяется отношением интенсивности самой яркой линии на рентгенограмме фазы к интенсивности фона.

Для проведения рентгеноструктурного анализа в работе использовали дифрактометр – ДРОН-2М (фильтрованное Co K_α -излучением).

2.3.2. Комплексный термический анализ

Термоанализ — это группа неизотермических методов изучения распада твердых веществ, где физические свойства вещества или продуктов его

преобразования определяются как функция от температуры. Химические реакции в образце вызывают изменения температуры, которые фиксируются. Дифференциальный термический анализ (ДТА), анализирует термические свойства изучаемого вещества и эталона, при этом регистрируется разница температур между ними, измеряемая при нагреве или охлаждении образца. ДТА позволяет исследовать испарение, плавление, кипение, изменение кристаллической структуры, реакции разложения, фазовые переходы и другие процессы, сопровождающиеся выделением тепла или поглощением.

Комбинированные методы термического анализа, позволяют одновременно отслеживать изменение массы образца (ТГ), скорость этого изменения (ДТГ), температуру образца (Т) и разницу температур между образцом и эталоном (ДТА) в зависимости от температуры окружающей среды. Измерения фиксируются специальными устройствами (дериватографы или термоанализаторы). Регистрация ведется в виде кривых температуры, изменение массы образца, скорость изменения массы и разницу температур между образцом и эталоном [83, 88].

Современные приборы способны проводить исследования обширного круга материалов. Различие методов термического анализа позволяет решать различные задачи при исследовании химии твердого тела, таких как исследование термического разложения и фазовых превращений веществ, твердофазных реакций, построение фазовых диаграмм. Твердые вещества способны менять свои свойства с изменением температуры, что дает возможность их исследования методами термического анализа. Метод ДТА нашел широкое распространение при исследовании металлических, силикатных и прочих систем. Однако область применения не ограничивается построением диаграмм состояния, он широко используется при исследовании тепловых эффектов химических реакций, процессов диссоциации, для количественного и качественного определения фазового состава смесей и определения тепло фазовых переходов и т.д.

В работе для изучения термического окисления веществ использовали термоанализатор SDT Q600 фирмы "TA-Instruments" (США) в интервале

температур 25–1000 °С на воздухе, скорость нагрева составляла 10 град/мин. Температурные изменения в процессе СВ-синтеза фиксировали вольфрам-рениевой термопарой, которую помещали в середину или у поверхности исследуемого образца.

2.3.3. Оптическая микроскопия

Структуру малых образцов можно исследовать с помощью оптической микроскопии, поскольку их размеры ограничивают возможности других методов. Для подготовки образца его заливают эпоксидной смолой, затем производят шлифовку (полировку), чтобы изучить структуру в одной плоскости среза. Микроскопия требует сильного увеличения и четкого воспроизведения мельчайших деталей. Оптическая система микроскопа включает объектив, источник света и окуляр. Увеличение достигается за счет когерентного света, проходящего через объектив, который формирует дифракционную картину на задней фокальной плоскости. Эта картина, отражённая объектом, интерферируется в промежуточной плоскости и видима в окуляре. Качество изображения зависит от разрешения микроскопа, которое определяет, насколько четко передаются мелкие детали [89]. В данном исследовании использовались микроскопы MIM-8, Unimet и Axiovert 200M.

2.3.4. Растровая электронная микроскопия

Количество исследований, в которых используется электронная микроскопия высокого разрешения, в последние время возросло, что во многом связано возможностью исследования явлений, происходящих на микронном и субмикронном уровне [90, 91]. Такие исследования выполняются с использованием растровых электронных микроскопов (РЭМ), где исследуется и фиксируется топография поверхности с высоким разрешением, а также количественные данные о составе исследуемого объекта.

Среди ключевых преимуществ применения растрового электронного микроскопа (РЭМ) можно выделить:

- Возможность исследования поверхности объектов без предварительной подготовки.
- Качественный анализ структуры больших областей поверхности на массивных образцах при небольшом увеличении, а также детальное изучение малых участков поверхности при высоком увеличении (от $\times 10$ до $\sim \times 200000$).

Эти особенности делают РЭМ мощным инструментом для исследования широкого спектра материалов и поверхностей. Разрешающая способность РЭМ составляет примерно $100 \text{ \AA}$. Глубина фокуса позволяет наблюдать объемное изображение структуры с возможностью ее количественной и качественной оценки. Многие РЭМ имеют микроанализатор химического состава для получения информации о поверхности исследуемого образца.

Широкий спектр применения растрового электронного микроскопа (РЭМ) в научных исследованиях и промышленных лабораториях объясняется разнообразием механизмов формирования контраста, а также огромной глубиной резкости изображений и высоким пространственным разрешением.

В данной работе использовали растровый электронный микроскоп марки Philips SEM 515.

2.3.5. Микрорентгеноспектральный анализ

Микрорентгеноспектральный анализ является одним из наиболее популярных методов количественного и полуколичественного элементного анализа. Свойства и структура исследуемых материалов, как правило, зависят от их химического состава и характера распределения компонентов внутри образца. Микрорентгеновская спектроскопия способна с высокой точностью определять состав исследуемых образцов [92, 93].

Микрорентгеновская спектрометрия стала стандартным методом для решения разнообразных задач, таких как определение состава материалов и контроль качества продукции. Его также широко используют в научно-исследовательских проектах для разработки новых материалов. Помимо прямого применения в производственных процессах, данный метод получил распространение в таких сферах, как металлургия, геология, биология и другие области. Хорошие результаты при проведении анализов достигаются благодаря тщательной подготовке образцов. Исследуемая поверхность должна быть идеально ровной, часто её полируют алмазной пастой. Образцы должны иметь хорошие электрические и термические свойства, чтобы избежать накопления статических зарядов и тепла.

Микрорентгеноспектральный анализ в работе проводился микроанализаторе Camebax-Microbeam.

2.3.6. Инфракрасная спектроскопия

В настоящее время большую научную и практическую значимость приобрел метод инфракрасной спектроскопии. ИК-спектр химического соединения может использоваться для этого вещества в исследуемом образце. Важным преимуществом метода является не только быстрота и надежность полученных результатов, но и весьма малые количества исследуемого вещества, необходимые для анализа. ИК- спектры веществ позволяют получить сведения об их внутренней структуре [94, 95, 96, 97, 98, 99].

Исследования ИК-спектров поглощения, возникающих при прохождении инфракрасного излучения через вещество наиболее востребованно. Каждый материал обладает уникальным колебательным спектром, где количество полос поглощения зависит от химического состава и структуры вещества. Что позволяет получать информацию о структуре вещества, кристаллической решетке, а также проводить качественный и количественный анализ исследуемых смесей [100].

Метод основан на анализе колебательно-вращательных спектров молекул. Инфракрасные лучи, проходя через вещество, возбуждают колебательные уровни молекул. При совпадении частот инфракрасного излучения с колебаниями молекулы, происходит резонансное поглощение энергии и фиксируется полоса поглощения. Важными характеристиками здесь являются частота колебаний и длина волны, а также форма и интенсивность. Колебательные движения атомов в молекуле приближенно можно разделить на два класса:

1. Валентные колебания (ν) – движение происходит вдоль валентной связи.
2. Деформационные колебания (δ) – движение происходит с изменением величины угла между двумя связями.

Первые проявляются в более высоких областях, нежели вторые, и наиболее интенсивны.

Современные инфракрасные спектрометры состоят из источника излучения монохроматора, приемника инфракрасного излучения, усилителя, записывающего устройства. Принцип работы инфракрасного спектрометра, следующий: инфракрасное излучение поступает от источника и проходит через исследуемое вещество, после чего оно разделяется на отдельные участки спектра с помощью дифракционных решеток или специальных призм. Участки инфракрасного излучения направляются на приёмники излучения, усиливая их и фиксируя специальным записывающим устройством. Это позволяет создавать графики, отображающие зависимость степени поглощения инфракрасного излучения от длины волны [97, 100].

Ик-спектроскопические исследования были проведены на ИК-Фурье спектрометре Nicolet 5700 на приставке диффузного отражения в КВг, в области $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$.

2.3.7. Цветность пигментов

На спектрофотометре Evolution 600 (фирмы Thermo Electron Corporation, США) в работе были сняты спектры отражения, в диапазоне 380–780 нм. Координаты цвета и цветности, чистота цвета и доминирующая длина были рассчитаны по полученным спектрам отражения. В роли рабочего эталона выступал оксид магния (MgO), который, согласно литературным данным, обладал коэффициентом отражения β_{MgO} равным 100 % [101, 103].

Известно, что цвет определяется сочетанием процессов рассеяния и поглощения света частицами пигментов, при этом видимая часть спектра охватывает диапазон частот электромагнитных колебаний длин волн 760–380 нм. Соответственно объекты, которые отражают или поглощают свет во всём видимом диапазоне - белые, серые или чёрные. Дополнительными являются цвета способные при смешении давать белый оттенок.

Для определения коэффициента отражения порошковых проб они помещаются в специальные кюветы для измерения. Важно, чтобы исследуемая поверхность была гладкой.

Спектральные коэффициенты пропускания $\beta(\lambda)$ объектов (непрозрачных) являются основными, определяющими цвет. Координаты цвета образца можно записать следующим образом:

$$X = \int \beta(\lambda) I(\lambda) X(\lambda) d\lambda \quad (2.3)$$

$$Y = \int \beta(\lambda) I(\lambda) Y(\lambda) d\lambda \quad (2.4)$$

$$Z = \int \beta(\lambda) I(\lambda) Z(\lambda) d\lambda \quad (2.5)$$

где $\beta(\lambda)$ – коэффициент отражения образца; $I(\lambda)$ – интенсивность излучения; $X(\lambda)$, $Y(\lambda)$, $Z(\lambda)$ – координаты цвета при длине волны λ излучения источника света.

Расчёт данных интегралов (2.3–2.5) проводили по методу взвешенных ординат. для Непрозрачных объектов интенсивность светового потока определяется:

$$\varphi(\lambda) \Delta\lambda = \beta(\lambda) S \lambda \Delta\lambda \quad (2.6)$$

где $\phi(\lambda)\Delta\lambda$ – относительное спектральное распределение энергии (определяет цвет несамосветящегося предмета).

Координаты цвета монохроматических излучений задаются относительно дополнительного стандарта (МКО 1964 года) X_{10}, Y_{10}, Z_{10} цветового стимула $\phi(\lambda)d\lambda$ и определяются следующими уравнениями:

$$X_{10} = k_{10} \sum_{\lambda} \phi(\lambda) \bar{x}_{10}(\lambda) \Delta\lambda \text{ или } X_{10} = k_{10} \sum_{\lambda} \beta(\lambda) S(\lambda) \bar{x}_{10}(\lambda) \quad (2.7)$$

$$Y_{10} = k_{10} \sum_{\lambda} \phi(\lambda) \bar{y}_{10}(\lambda) \Delta\lambda \text{ или } Y_{10} = k_{10} \sum_{\lambda} \beta(\lambda) S(\lambda) \bar{y}_{10}(\lambda) \quad (2.8)$$

$$Z_{10} = k_{10} \sum_{\lambda} \phi(\lambda) \bar{z}_{10}(\lambda) \Delta\lambda \text{ или } Z_{10} = k_{10} \sum_{\lambda} \beta(\lambda) S(\lambda) \bar{z}_{10}(\lambda) \quad (2.9)$$

$$\text{где } k_{10} = \frac{100}{\sum_{\lambda} S(\lambda) \bar{y}_{10}(\lambda)} \quad (2.10)$$

где $S(\lambda)$ – относительное спектральное распределение энергий стандартного излучения;

X_{10}, Y_{10}, Z_{10} – координаты цвета;

$\bar{x}_{10}(\lambda), \bar{y}_{10}(\lambda), \bar{z}_{10}(\lambda)$ – удельные координаты цвета;

k_{10} – коэффициент нормирования.

Метод расчёта координат цвета иначе называется методом взвешенных ординат [105]. Рассчитав координаты цвета цветового стимула, можно без труда вычислить координаты цветности: x_{10}, y_{10}, z_{10} .

$$x_{10} = \frac{X_{10}}{X_{10}+Y_{10}+Z_{10}}, \quad y_{10} = \frac{Y_{10}}{X_{10}+Y_{10}+Z_{10}} \quad (2.11)$$

$$x_{10} + y_{10} + z_{10} = 1 \quad (2.12)$$

2.3.8. Методика определения доминирующей длины волны и чистоты цвета

Доминирующая длина волны, определяется длиной волны, соответствующей пику на спектре отражения или пропускания образца, т.е. длина волны в спектре, которая ближе всего соответствует цвету данного пигмента. Каждый пигмент обладает своим диапазоном длин волн (по закону Осборна). Максимальный пик на графике отражения или пропускания определяет, какую часть спектра нужно смешать с определённым ахроматичным стандартом (например, освещением D65), чтобы добиться цветовой эквивалентности с данным

цветом. Ахроматический стандарт в данном случае представлен освещением D65, это ахроматический стимул, не имеющий при нормальном восприятии собственного цвета (точка "белого" цвета), координаты которого в системе МКО составляют $x_{10} = 0,3138$ и $y_{10} = 0,3310$.

Хроматический оттенок (тон или окраску) можно определить на цветовом графике (рисунок 2.2) проводя прямую линию через точку, соответствующую ахроматическому стандарту D_{65} , и точку заданного цветового стимула с цветностью $S_1(x, y)$ до пересечения с линией спектральных цветностей. Место пересечения отмечается как искомая длина волны λ_d , соответствующая доминирующей длине волны данного цветового стимула. Для стимула S_1 такое пересечение происходит в точке $\lambda_d = 583$ нм, а для $S_2(x, y)$, находящихся в треугольнике цветового графика с вершиной в точке D65 и основаниями в точках 380 и 770 нм. Дополнительная длина волны находится там, где прямая линия, проведённая через S_2 , пересекает линию спектральных цветностей. Чтобы отличия дополнительной длины волны от доминирующей ей присваивают отрицательную метку или букву «с»., например, для стимула S_2 выглядит так: $\lambda_d = -530$ нм или $\lambda_c = 530с$ нм [105].

Чистоту или насыщенность p цвета S_1 и S_2 для данного стимула можно рассчитать по уравнению:

$$p = \frac{x-x_w}{x_b-x_w} = \frac{y-y_w}{y_b-y_w} \quad (2.13)$$

где цветности x, y представляют собой координаты цветности стимула (S_1 или S_2); x_w, y_w – координаты цветности ахроматического стандарта D_{65} ; x_b, y_b – координаты спектрального стимула λ_d (для S_1) или чистого пурпурного стимула p (для S_2).

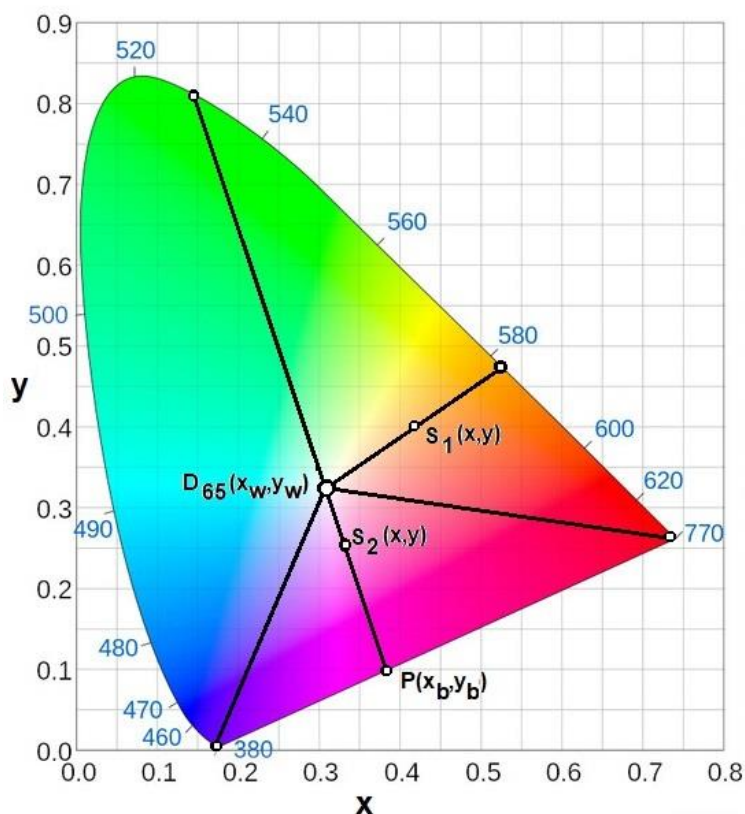


Рисунок 2.2 – График цветности в системе МКО

Зная отрезок прямой b от центра “белого” цвета до S и всю прямую a , можно определить чистота цвета p по соотношению b/a [106]. При этом у чисто спектрального цвета $p = 1(100\%)$, а белого $p = 0(0\%)$. Таким образом, p лежит в пределах от 0 до 1. Если $p = 0$ (ахроматический), $p > 0$ (хроматическим).

2.3.9. Дисперсный анализ

В современном представлении дисперсный анализ, объединяет совокупность методов измерений размеров частиц. Существующие методы можно разделить на три класса:

- методы, основанные на механическом разделении дисперсной системы на несколько групп по крупности частиц, используя набор сит (с разделением частиц от 20 мкм до нескольких мм) или разделение в потоке жидкости или газа (размеры частиц от 0,1 до нескольких мм);

- методы измерений отдельных параметров частиц (размеров, масс и т.д.) с последующей обработкой результатов измерений, как правило, с помощью оптического (предел измерений от 1 мкм до нескольких мм) или электронного микроскопа (предел измерений от 1 нм до нескольких мкм);
- методы, основанные на определении удельной поверхности, так называемые адсорбционные методы.

2.3.9.1. Ситовый анализ

Во основе ситового анализа лежит прием разделения частиц по размеру. Анализ проводится путём просеивания порции материала через наборы сит, состоящих из разных по размеру ячеек. Разделение на фракции, соответствующие размерам частиц, достигается вибрационными, толчными ударами и другими методами воздействия. Использование ситов разного размера позволяет разделить материал на несколько фракций, каждая из которых ограничена размером частиц, участвующих в анализе сит. В данной работе для определения зернового состава шихты пигментов анализ проводился на аналитической просеивающей машине RETSCH серии AS 200 Control для механического рассева на фракции в диапазоне 20 мк – 25 мм. Создание трёхмерного движения, комбинацию вертикальных колебаний и вращения в горизонтальной плоскости, позволяет просеиваемому материалу равномерно распределяться по всей поверхности сит. Анализируемая проба была размещена на сито с наибольшей доступной ячейкой среди используемых. Просеивание продолжалось через ситы с меньшими размерами, постепенно переходя к более тонким ситам. Применение последовательного разделения за одну сессию значительно уменьшает время, необходимое для анализа взятого образца. Процесс можно считать завершённым, когда через сито начинает проходить малый объём материала, а именно если остаток на сите снижается не более чем на 0,2 % в течении 2 минут.

Во многих случаях время рассева зависит от следующих факторов, таких как форма и размер зерен, их плотность, объем самого порошка, интенсивность просеивания, размеры и площади ячеек сита, влажности воздуха, и как правило для каждой смеси определяется экспериментально. В нашем случае время просеивания составляло 10–15 минут. По результатам рассева каждую фракцию взвешивали. Суммарная масса всех фракций не должна отличаться от массы исходной смеси ($\leq 2\%$) [104].

2.3.9.2. Определение удельной поверхности (Метод адсорбции)

Керамические пигменты, независимо от способа их получения, обладают большими значениями удельной поверхности раздела фаз. Это объясняет появление поверхностных явлений, таких как адсорбция, которая играет важную роль в поведении таких систем. Адсорбция бывает двух видов: физическая, которая всегда обратима, и химическая, которая всего необратима. В оценке удельной поверхности образцов используют полученные данные физической адсорбции.

Для высокоэнергетических порошковых материалов, таких как пигменты, адсорбция носит полимолекулярный характер. Ее закономерности подробно описаны в теории Брунауэма-Эммета-Теллера (теория БЭТ). Где адсорбированные частицы представляют собой комплексы из одной или нескольких молекул вещества, связанных с поверхностью адсорбента через одиночный центр адсорбции.

Уравнение полимолекулярной адсорбции (уравнение БЭТ) для случая газовой фазы имеет вид:

$$A = \frac{A_{\infty} C (p/p_s)}{[1 - (p/p_s)][1 + (C - 1)(p/p_s)]} \quad (2.15)$$

где A – величина адсорбции, при определенном давлении газа p ; A_{∞} – емкость адсорбционного слоя, приходящаяся на ед. площади поверхности или на ед. массы адсорбента; p_s – давление насыщенного пара; C – константа.

Сущность метода основана на том, что через испытуемый образец пропускается аргоногелиевая смесь известной концентрации (6–8 % аргона в гелии) при температуре жидкого азота до установления адсорбционного равновесия. При повышении температуры адсорбента до комнатной аргон десорбируется, при этом повышается концентрация аргона в смеси. Изменения концентрации аргона в смеси, а также начало и окончание процессов адсорбции и десорбции обнаруживаются детектором по теплопроводности и регистрируются подключенным к нему автоматическим потенциометром.

Объем адсорбируемого газа определяется путем измерения пропорциональной ему площади адсорбционного «пика» по диаграмме потенциометра или с применением автоматического интегратора [108].

Дисперсность порошков определяли на двух приборах:

Метод динамического светорассеяния – один из наиболее популярных методов для определения размеров частиц порошков. Диапазон измерений размеа частиц, проведенный на приборе «Mastersizer-2000», составляет 0,2–2000 мкм. Измерения дисперсности порошков пигментов проводилось в среде этиленгликоля. Сочетание функциональности метода лазерной дифракции, использование системы стандартных протоколов измерений (Standart Operation Procedure (SOP) – все это обеспечивает надежность получаемых результатов.

Дисперсный состав определяли на анализаторе размера частиц Delsa Max Pro в диапазоне от 0,4 до 10 000 нм ($0,4 \cdot 10^{-3} \div 10$ мкм). В основе метода лежит измерение интенсивности рассеянного света при прохождении лазерного луча через образец. Диспергирование образцов осуществлялось в ультразвуковой ванне в среде 2 % раствора поливинилового спирта. Полученные результаты (размер и распределение частиц исследуемой суспензии) усреднялись по десяти измерениям. Результаты анализа получены в виде зависимости весовой доли частиц от их диаметра и представлены в виде гистограмм.

2.4. Методология диссертационного исследования

Целью настоящей работы являлось получение мелкодисперсных порошков шпинельсодержащих пигментов в волне горения. Проанализировав результаты работы Чапской А.Ю. [6], было решено продолжить проведенные исследований в области синтеза кобальт- и никельсодержащих пигментов и достичь дисперсности менее 10 мкм уже в волне горения по средствам ввода различных добавок и проведения предварительной механохимической активации шихты. Также ставилась задача масштабирования полученных результатов на более крупных образцах (80–90 мм) в условиях опытно-промышленного производства.

Последовательность этапов исследований заключается в следующем: синтез пигментов с использованием МА, синтез пигментов с применением добаок на основе шпинелей переходных элементов ($Me = Co, Ni, Cr, Zn, Ti$), определение фазового состава продуктов, характеристик цветности, масштабирование процессов синтеза методом СВС в условиях опытного производства.

Исследования проведены в соответствии со структурно-методологической схемой рис. 2.3.



Рисунок 2.3 – Структурно-методологическая схема исследований

ГЛАВА 3. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ СВ-СИНТЕЗА ПИГМЕНТОВ ШПИНЕЛЬНОГО ТИПА В МЕЛКОДИСПЕРСНОМ СОСТОЯНИИ

Задача энергосбережения в последнее время определяет многие новые направления технологических разработок. Актуальность работ по синтезу керамических пигментов методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза во многом связана именно с этим, так как использование тепла экзотермических реакций значительно удешевляет процесс синтеза веществ. Однако при СВ-синтезе керамических пигментов, как правило, получались продукты в виде плотных спеков или слитков, в результате чего возникали сложности при их измельчении [1]. Не многим исследователям удалось получить СВС-пигменты в процессе синтеза в мелкодисперсном состоянии. Работ, связанных с изучением закономерностей структуро- и фазообразования СВС-пигментов очень мало. Лучшие результаты в области синтеза мелкодисперсных шпинелей методом СВС, были получены и описаны в работах [2, 3, 4, 5]. Размер частиц составлял менее 50 мкм без стадии измельчения конечного продукта, однако синтез проводился на малых прессованных в виде таблеток образцах диаметром 15–20 мм [6].

В настоящей работе стояла задача получения шпинельсодержащих пигментов в мелкодисперсном состоянии (<10 мкм) в процессе СВС на больших свободнонасыпных образцах в условиях опытно-промышленного производства.

Для получения пигментов необходимой дисперсности и однородных по составу в настоящей работе использовалась предварительная механоактивация (МА) исходных реагентов. Ее применение позволило получить пигменты в мелкодисперсном состоянии в волне горения при СВ-синтезе кобальт- и никельсодержащих пигментов шпинельного типа.

3.1. Синтез пигментов шпинельного типа с использованием МА шихты

Последнее время все чаще в технологических процессах СВ-синтеза тугоплавких материалов, используют механохимическую активацию (МА) [109, 110, 111, 112, 113, 114]. Совместное использование СВС и МА значительно снижает температуру инициирования реакций и расширяет концентрационные пределы горения, что связано с повышением реакционной способности смесей за счет накопления различного рода дефектов, увеличения поверхности контакта реагентов смеси, а также образования новых фаз [74, 78, 115].

Для получения однородных по составу продуктов проводили предварительную МА шихты с последующим СВ-синтезом. Пигменты шпинельного типа были синтезированы на следующих системах $\text{ZnO-Co}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{MgO-ZnO-Co}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{ZnO-Ni}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$. Исходные компоненты шихт для синтезируемых пигментов представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Компонентный состав синтезируемых шихт пигментов

Пигмент, система, цвет	Содержание, мас. %							Примечание
	Al_2O_3	Al	ZnO	CoO	Ni_2O_3	MgO	Cr_2O_3	
УКЦ-3 $\text{ZnO-Co}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ ультрамарин	53,03	9,09	13,13	24,75	-	-	-	Синтез из Co_2O_3
УКЦМ (12) $\text{ZnO-MgO-Co}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ ультрамарин	64,81	11,11	3,09	19,14	-	1,85	-	Синтез из Co_3O_4
ЗЦНХ-3 (52) $\text{ZnO-Ni}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ зеленый	39,19	9,04	13,07	-	19,10	-	19,6	Синтез из Ni_2O_3

Синтез проводили при атмосферном давлении на воздухе в установке постоянного давления, с использованием образцов различного диаметра: малых – 15, 20 мм, средних – 40 мм, 60 мм и больших – 80, 90 мм. Применялись свободно насыпные (60–80 %) и прессованные образцы пористостью (45–47 %). Температурные измерения проводили

с помощью вольфрам рениевых термопар, помещенных в центр образцов. СВ-синтез проводили как в режиме теплового взрыва (ТВ), так и в режиме послойного горения (ПГ). Подогрев образцов осуществляли в печи сопротивления с силой тока 10 А.

При изучении влияния механоактивации исходных компонентов на СВ-синтез, состав, структуру и цветность пигментов шпинельного типа были выбраны для изучения составы сине-зеленой гаммы, полученные в работе Чапской А.Ю. [6]. Смесь исходных компонентов подвергалась механохимической обработке МА в шаровой мельнице (60 об. /мин) и в шаровой планетарной мельнице МЗ с ускорением 45g (таблица 3.2).

Таблица 3.2 – 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	$(5.4-9) \cdot 10^3$
2	Планетарная мельница МЗ (45g)	1	4	4	30–210

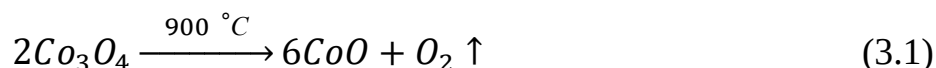
В первом случае объем барабанов составлял 8 л, использовались фарфоровые шары $d=20$ мм, соотношение шаров к загружаемой смеси равнялось 5:1. Смеси подвергали измельчению в течение 1,5–3 часов. Во втором случае – при объеме барабанов 1 л применялись стальные шары $d=4$ мм, соотношение шаров к смеси менялось от 4:1 до 6:1, где время активации составляло 30–210 сек.

Для синтеза кобальтсодержащих пигментов применялись оксиды кобальта Co_2O_3 и Co_3O_4 , магния MgO , цинка ZnO , а для зелёного пигмента – оксиды никеля Ni_2O_3 и хрома Cr_2O_3 . В таблице 3.3 представлены физико-химические свойства оксидов.

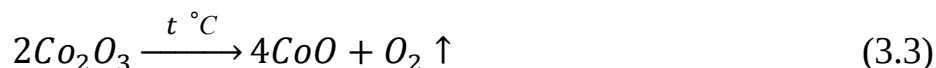
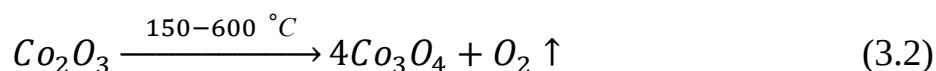
Таблица 3.3 – Физико-химические свойства оксидов кобальта, никеля, хрома, цинка и магния

Оксид	Степень окисления	ρ , г/см ³	$T_{пл}$, °C	Цвет	Примечание
CoO	2 ⁺	6,45÷ 6,47	1935	темно зеленый	При 2800 °C начинает разлагаться, теряя кислород
Co ₃ O ₄	2 ⁺ , 3 ⁺	6,073	~900 с разложением	серовато- черный	При прокаливании теряет кислород и при ~900 °C превращается в CoO
Co ₂ O ₃	3 ⁺	5,18÷ 5,34	~300 с разложением	черный	Термически не устойчив, в безводном состоянии не существует, воду теряет при 300 °C с одновременным и частичным выделением кислорода
NiO	2 ⁺	6,67÷ 7,45	1955	темно зеленый, черный	При температуре более 250 °C переходит из тригональной в кубическую сингонию
Ni ₂ O ₃	3 ⁺	5,18	600 разлагается	темно- серый	Термически не устойчив
Cr ₂ O ₃	3 ⁺	5,21	2435	зеленый	Используется как компонент шихт для получения шпинелей и искусственных драгоценных камней
ZnO	2 ⁺	5,61	1975	белый	Применяют при производстве стекла и керамики, желтеющий при нагревании и сублимирующийся при 1800 °C
MgO	2 ⁺	3,58	2825	белый	Может применяться как доступный эталон белого цвета.

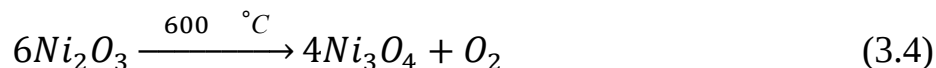
Надо отметить, что среди оксидов кобальта, самым устойчивым является CoO , оксид кобальта (II, III) – Co_3O_4 может рассматриваться как смешанный оксид со структурой шпинели $\text{CoO} \cdot \text{Co}_2\text{O}_3$ или $\text{Co}^{2+}[\text{Co}_2^{3+}\text{O}_4]$. В результате нагрева при температуре близкой к 900°C он разлагается с образованием оксида CoO с выделением кислорода.



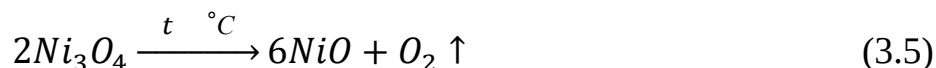
Самым неустойчивым среди оксидов кобальта является $\text{Co}^{3+}_2\text{O}_3$, он стабилен только 300°C , при дальнейшем нагревании он теряет кислород.



Конечным продуктом разложения при нагревании является CoO . Оксид NiO термически устойчив, а Ni_2O_3 неустойчив и при нагревании разлагается до оксида никеля (II, III) Ni_3O_4 . В безводном состоянии Ni_2O_3 не существует, воду теряет при нагревании до 300°C , одновременно с выделением кислорода.



Оксид никеля Ni_3O_4 темно серого или черного цвета, образует гидраты нестехиометрического состава $\text{Ni}_3\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, из которых удалось выделить кристаллы $\text{Ni}_3\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ плотностью $3,33 \text{ г/см}^3$. Дальнейший нагрев приводит к образованию NiO :



3.1.1 Влияние механоактивации шихты на СВ-синтез кобальтсодержащих пигментов

В качестве пигментов для декорирования керамических и фарфоровых изделий используют порошки дисперсностью менее 10 мкм . В связи с этим в

данной работе было исследовано влияние предварительной механоактивации шихты при различных временах активации и измельчения конечного продукта на качество пигментов.

Снижение энергии активации химического превращения после процесса МА, достижение хорошего контакта между частицами, увеличение площади соприкосновения между реагирующими веществами – все это способствует быстрому протеканию химических реакций и увеличению полноты реагирования веществ [78].

Однако образовавшиеся частицы, стремясь понизить эту энергию за счет взаимодействия с окружающей средой, в том числе и с соседними частицами, вызывают диссипацию (рассеивание) энергии за счет выделения тепла, агрегации частиц и изменения их кристаллической структуры.

Это можно проследить на рисунке 3.1, где видно, что основной фракцией исходного кобальтсодержащего пигмента системы ($\text{ZnO-MgO-Co}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$), состоящего из оксидов Al_2O_3 , Co_3O_4 , ZnO , порошка алюминия марки АСД-4 и соли $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, является фракция с размером частиц 60–160 мкм. После механоактивации исходной смеси в планетарной мельнице МЗ в течение 5, 10, 20, 30 сек и отсева ее на ситах в диапазоне 50÷600 мкм на просеивающей машине RETSCH серии AS 200 Control для механического отсева на фракции, дисперсный состав шихты меняется.

В течение первых 10 сек, механическая активация приводит к исчезновению крупной фракции (>600 мкм), обусловленной преимущественно наличием в смеси $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

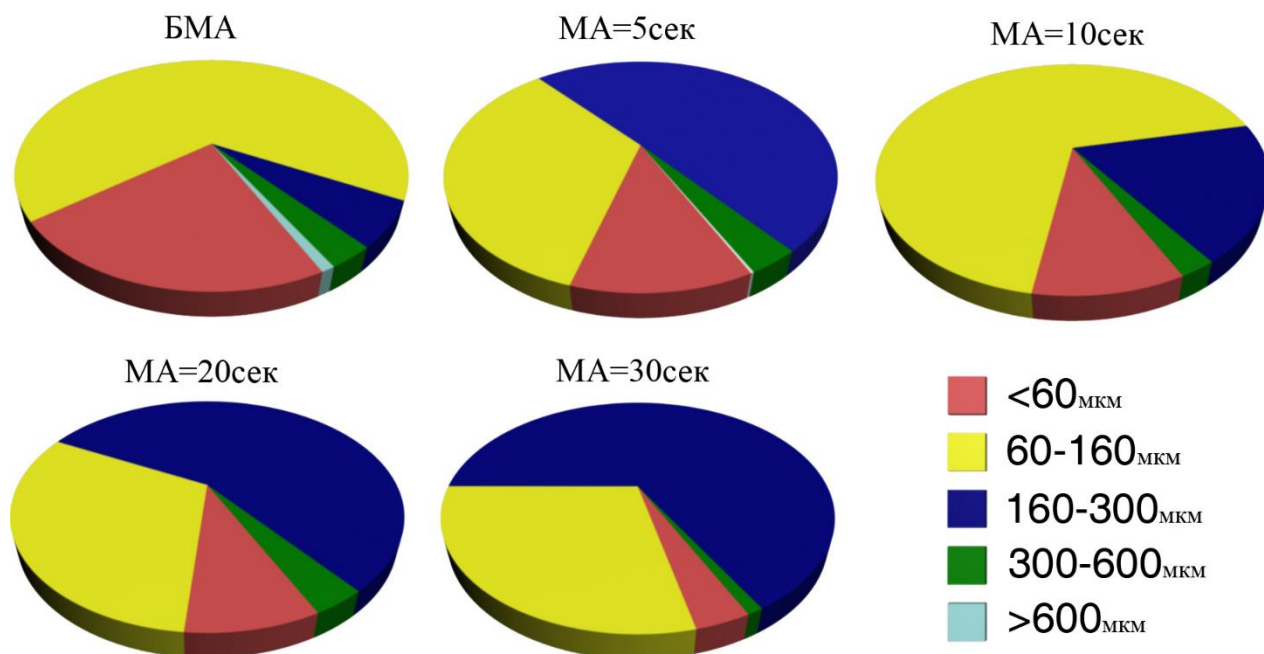


Рисунок 3.1 – Гистограммы дисперсионного распределения компонентов шихты пигмента на основе Al₂O₃, Co₃O₄, ZnO, Al, Mg(NO₃)₂·6H₂O в зависимости от времени механоактивации по результатам ситового анализа, где МА –механоактивация исходных компонентов (соотношение масс шары:смесь=4:1), БМА – без механоактивации

Дальнейшее измельчение сопровождается уменьшением и самой мелкой фракции (<60 мкм), связанное с «намазыванием» алюминия на частицы оксидов металлов. Преобладающей фракцией при этом становится фракция с размером частиц 160–300 мкм. МА приводит к распределению частиц алюминия по поверхности оксидов, что создает, в случае оксида алюминия, координационно-ненасыщенные атомы алюминия, активные при адсорбции кислорода.

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. [74].

Синтез пигментов шпинельного типа в системах ZnO-Co₂O₃-Al₂O₃ и MgO-ZnO-Co₃O₄-Al₂O₃ проводили методом СВС в режимах теплового взрыва и послойного горения. Составы шихт пигментов приведены в таблице 3.1.

В режиме теплового взрыва синтез проводился только на малых образцах (15, 20 мм). Нагрев образцов, осуществлялся во всем объеме до протекания реакции СВС. На рисунках 3.2 (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.

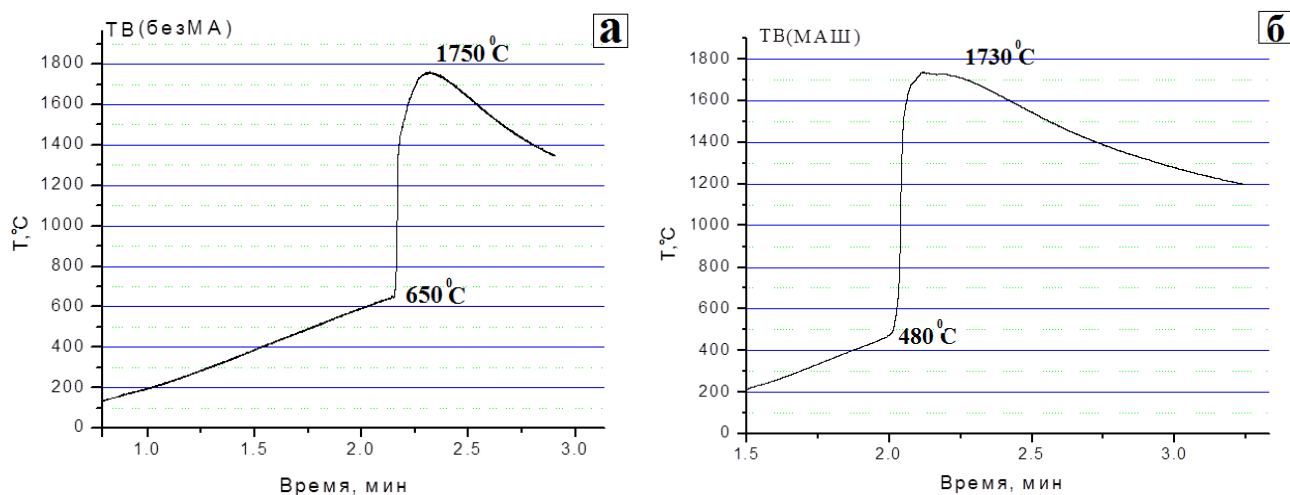


Рисунок 3.2 – Термограмма СВС-процесса получения пигмента УКЦМ-12 (режим ТВ), а) без применения механоактивации, б) применение механоактивации шихты в планетарной мельнице МЗ в течение 60 сек

Как видно из приведенных термограмм, механоактивация шихты существенно снижает температуру начала синтеза с 650 °C до 480 °C. Однако при этом наблюдается увеличение $\Delta T = (T_{\text{max}} - T_0)$ с 1100 до 1250 °C, что связано с увеличением полноты превращения. Синтез проводили на образцах диаметром 20 мм в режиме теплового взрыва. Аналогичные результаты получены и при использовании оксида Co_2O_3 .

В таблице 3.4 приведены температуры начала горения и максимальные температуры синтеза при режиме теплового взрыва для образцов диаметром 20 мм пигмента УКЦМ-12 при различных способах механического воздействия.

Таблица 3.4 – Зависимость температур горения от состава шихты и механообработки исходных компонентов пигментов на основе алюмокобальтовой шпинели

Пигмент	Оксид кобальта	Механоактивация	Насыпная плотность, %	Температура		
				T _о , °C	T _{max} , °C	ΔT, °C
УКЦМ-12	На основе Co ₃ O ₄	без МА	73,0	650	1750	1100
		МА = 60 сек	77,0	480	1730	1250
УКЦ-3	На основе Co ₂ O ₃	без МА	79,7	630	1750	1120
		МА = 640 сек	76,0	470	1710	1240

Для понимания процессов, протекающих в системе системы MgO-ZnO-Co₃O₄-Al₂O₃, состоящей из смеси Al₂O₃, Co₃O₄, MgO, ZnO, Mg(NO₃)₂·6H₂O, Al при синтезе до и после проведения механохимической активации шихты был проведен комплексный термический анализ смесей.

Комплексный термический анализ пигмент УКЦМ-12 состоящего из смеси Al₂O₃, Co₃O₄, MgO, ZnO, Mg(NO₃)₂·6H₂O, Al системы MgO-ZnO-Co₃O₄-Al₂O₃, проведенный на термоанализаторе SDT Q600 фирмы “TA-Instruments”, указывает на смещение в сторону понижения температур всех протекающих процессов после применения механоактивации шихты (рис. 3.3 и 3.4).

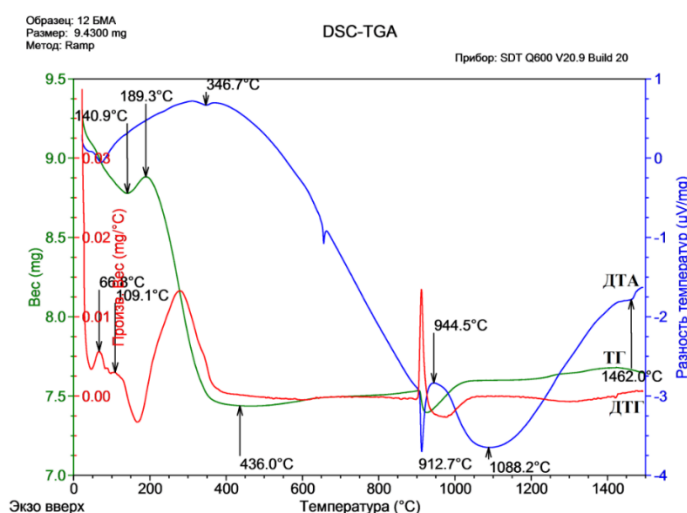
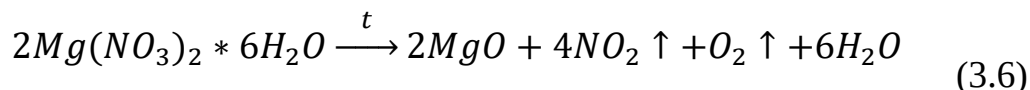
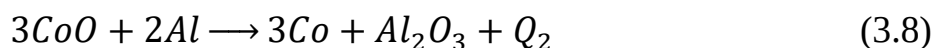
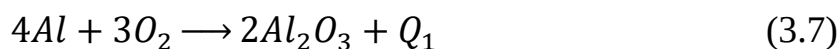


Рисунок 3.3 – Кривые ТГ, ДТГ, ДТА термического анализа шихты пигмента УКЦМ-12 системы MgO-ZnO-Co₃O₄-Al₂O₃-Al, состоящей из смеси Al₂O₃, Co₃O₄, MgO, ZnO, Mg(NO₃)₂·6H₂O, Al, без механоактивации шихты (пики потери массы на кривой ДТГ направлены вверх)

Выделение воды на составе без МА протекает в два этапа – 66,8 °С (адсорбированная вода) и 109,1 °С (связанная). После применения МА шихты, количество свободной (адсорбированной) воды возрастает. Разложение нитратов также смещается в сторону меньших температур, в интервале 155–350 °С с максимум 245,3 °С и в интервале 170–370 °С с максимум 275 °С без применения МА.



Плавнение алюминия в обоих случаях происходит при 656, 9 °С. При синтезе пигментов ведущими реакциями являются реакции окисления алюминия, протекающие практически параллельно [6]:



где Q_1 – тепловой эффект реакции (3.7), Q_2 – тепловой эффект реакции (3.8).

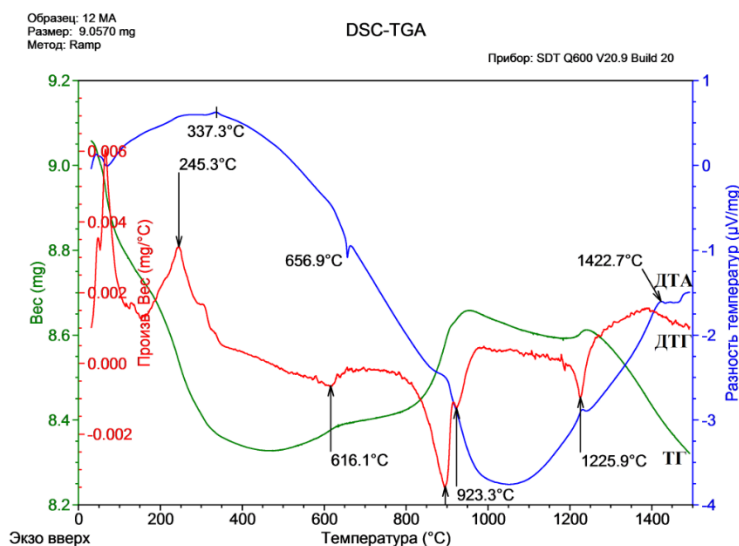


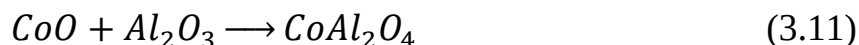
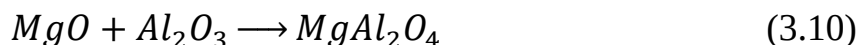
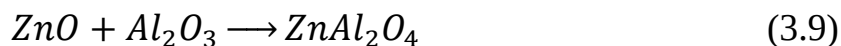
Рисунок 3.4 – Кривые ТГ, ДТГ, ДТА термического анализа шихты пигмента УКЦМ-12 системы $MgO-ZnO-Co_3O_4-Al_2O_3$, состоящей из смеси Al_2O_3 , Co_3O_4 , MgO , ZnO , $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, Al , с применением механоактивации шихты 60 сек (пики потери массы на кривой ДТГ направлены вверх)

Окисление алюминия протекает в два этапа: алюмотермическая реакция (уравнение 3.8) и прямое окисление алюминия (уравнение 3.7), при этом

фиксируется выделение тепла и увеличение массы. С тепловыми эффектами соответственно $Q_1 = 3353,6$ кДж и $Q_2 = 1196,8$ кДж ($\Delta H_{298}^\circ \text{Al}_2\text{O}_3 = -1676,8$ кДж/моль).

Оксид Co_3O_4 представляет собою шпинель $\text{Co}^{2+}\text{O} \cdot \text{Co}_2^{3+}\text{O}$. При 900°C наблюдается эндоэффект, связанный с ее разложением на CoO (реакция 3.1).

На кривой ДТА (рис. 3.4) с использованием МА, этот эндоэффект отсутствует, что указывает на разложение оксида Co_3O_4 на CoO уже в процессе механоактивации. Термитная реакция протекает с большим выделением тепла при $\sim 900^\circ\text{C}$. Окисление алюминия происходит при $\sim 923^\circ\text{C}$. Термитная реакция (без МА) проходит при $\sim 945^\circ\text{C}$, а окисление Al при $\sim 960^\circ\text{C}$. Выделяемое тепло, нагревает компоненты смеси до температур начала синтеза алюмокобальтовой шпинели CoAl_2O_4 синего цвета (свыше 1000°C). Присутствующие в составе добавки оксидов MgO и ZnO осветляют синтезированные пигменты за счет образования белых шпинелей MgAl_2O_4 и ZnAl_2O_4 [6]. Синтез шпинелей начинается при $\sim 1050^\circ\text{C}$ (с МА) и $\sim 1080^\circ\text{C}$ (БМА).



В таблице 3.5 приведены значения параметров a элементарных ячеек для различных шпинелей.

Таблица 3.5 – Зависимость параметра a элементарной ячейки шпинели от катиона металла в ее структуре

Шпинель	Сингония	Катион металла	Радиус катиона, $\text{\AA}$	a , $\text{\AA}$
CoAl_2O_4	кубическая	Co^{2+}	0,72	8,1030
MgAl_2O_4	кубическая	Mg^{2+}	0,65	8,0831
ZnAl_2O_4	кубическая	Zn^{2+}	0,74	8,0848

Близость параметров решетки данных шпинелей приводит к образованию твердых растворов между ними:



В таблице 3.6 приведены физико-химические свойства синтезированных алюмошпинелей. Все они относятся к тугоплавким соединениям. В зависимости от их количественного содержания, цвет алюмокобальтового пигмента меняется от голубого до синего.

Таблица 3.6 – Свойства шпинелей

Шпинель	ΔH_{298}° , кДж/моль	ρ , кг/см ³	$T_{пл}$, °C	Цвет
$CoAl_2O_4$	1988,73	4,37	1960	синий
$MgAl_2O_4$	2307,76	3,58	2135	белый
$ZnAl_2O_4$	2068,70	4,58	1930	белый

При 1225,9 °C наблюдается окисление кобальта, выделившегося в процессе термитной реакции:



Протекание параллельных реакций окисления алюминия (термитной и прямого окисления) в процессе синтеза подтверждается, в первом случае (рис. 3.5 б.), выделением кобальта (рис. 3.9, б), а во втором – образованием полых сфер (рис. 3.5, с) [79].

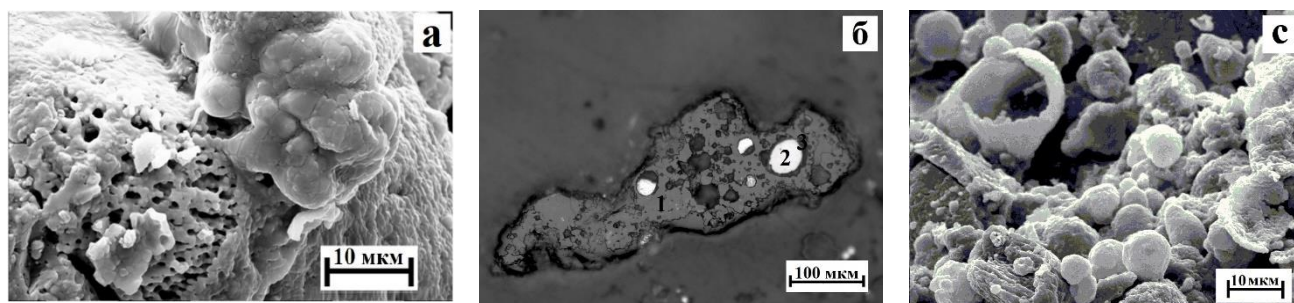


Рисунок 3.5 – Микрофотография продуктов синтеза кобальтсодержащего пигмента УКЦМ-12 системы $ZnO-MgO-Co_3O_4-Al_2O_3$ без использования механоактивации, а) готовый пигмент (Philips SEM515); б) шлиф, 1 – шпинель, 2 – кобальт, 3 – пленка оксида кобальта (Axiovert 200M); с) Al_2O_3 в виде полых сфер (Philips SEM515)

С применением механоактивации шихты полые сферы, относящиеся к Al_2O_3 в продуктах синтеза, не обнаруживаются.

Для реализации послойного горения использовали градиентную печь, в отличие от экспериментов с тепловым взрывом (ТВ), где нагрев печи проходил равномерно по всему объему образца.

Термопарные измерения показали изменения ключевых параметров процесса СВС, где было проанализировано влияния длительности времени механоактивации (МА) исходной шихты кобальтсодержащего пигмента УКЦМ-12. Установлено, что увеличение времени МА влияет на максимальную температуру горения и начальную температуру зажигания. Это хорошо согласуется с литературными данными и связано с качеством перемешивания, изменениями структуры на поверхности исходных компонентов и размером частиц. Как видно из рисунка 3.6 и таблицы 3.7 для пигмента системы $\text{ZnO-MgO-Co}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Al}$, исходная шихта подвергалась измельчению от 5 до 120 сек в шаровой планетарной мельнице МЗ и воспламенение начинается при более низких температурах (режим послойного горения).

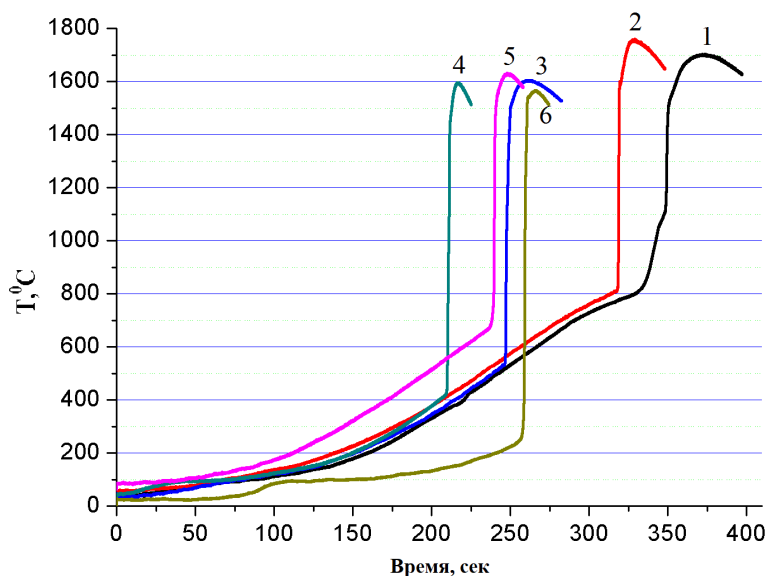
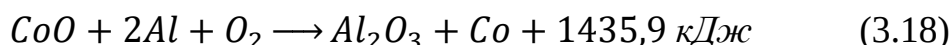
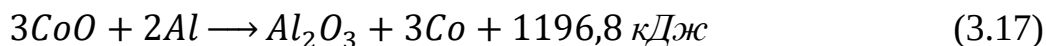
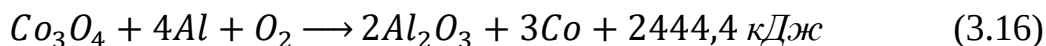
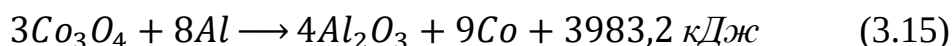


Рисунок 3.6 – Термограммы СВС процесса синтеза пигмента на основе Co_3O_4 с применением механоактивации исходной шихты:

1) без механоактивации, 2) 5 сек, 3) 30 сек, 4) 60 сек, 5) 90 сек, 6) 120 сек

Синтез на образцах диаметром 20 мм в режиме послойного горения

Основные процессы, отвечающие за протекание СВС в режиме послойного горения, являются параллельные процессы такие как окисление алюминия и металлотермические реакции с выделением тепла:



Синтез шпинелей сопровождается также выделением тепла (таблица 3.7):

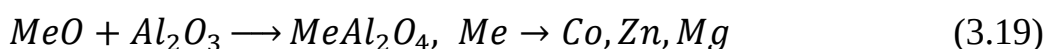


Таблица 3.7 – Тепловые эффекты реакций образования шпинелей, энтальпии образования и температуры плавления

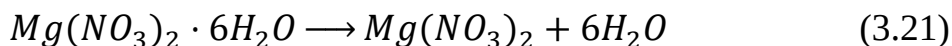
Соединение	ΔH°_{298} , кДж/моль	Уравнение реакции	Q, кДж	$T_{пл}$, °C
$CoAl_2O_4$	1988,73	$CoO + Al_2O_3 = CoAl_2O_4$	74,6	2135
$MgAl_2O_4$	2307,76	$MgO + Al_2O_3 = MgAl_2O_4$	31,2	1960
$ZnAl_2O_4$	2068,70	$ZnO + Al_2O_3 = ZnAl_2O_4$	42,8	1950

Таблица 3.8 – Зависимость параметров горения синтеза пигментов от времени МА исходной шихты на основе Co_3O_4

Синтезируемый состав	Пористость, %	T_o , °C	T_{max} , °C	ΔT , °C	$\tau_{н.с.}$, сек
УКЦМ-12 (БМА)	62	810	1700	890	348
УКЦМ-12 (МА-5 сек)	66	805	1775	970	318
УКЦМ-12 (МА-30 сек)	69	530	1600	1070	247
УКЦМ-12 (МА-60 сек)	70	430	1600	1170	209
УКЦМ-12 (МА-90 сек)	67	710	1625	915	238
УКЦМ-12 (МА-120 сек)	73	250	1570	1320	258

Из представленных графиков видно (рис. 3.6), что увеличение времени МА до 60 сек реакционной системы приводит к уменьшению времени прогрева и понижению температуры воспламенения образцов до 430 °C (кривые 1–4). Малые времена МА не обеспечивают хорошего контакта исходных частиц между собой вызывая

задержку воспламенения. Отмечается минимальная время задержки зажигания при МА=60 сек. за 209 сек. Хороший контакт между частицами реакционной системы, разложение Co_3O_4 на CoO и выделение кристаллогидратной воды из нитрата магния способствует этому.

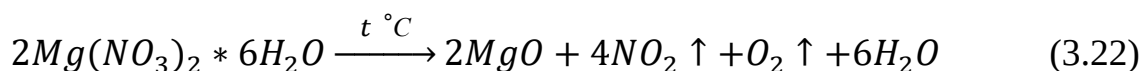


Продолжительная МА шихты (МА = 90 сек и МА = 120 сек) влияет на длительность прогрева образцов, которая опять возрастает, однако при МА = 120 сек фиксируется самая минимальная температура воспламенения $\sim 250^\circ\text{C}$ (кривая 6, рис. 3.6). Механоактивация 120 сек обеспечивает наибольшую разность между конечной и начальной температурами синтеза $-\Delta T$, что указывает на существенную глубину превращения.

В зависимости от времени обработки шихты в планетарной мельнице МЗ на рис. 3.7 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 зародышеобразования α -фазы Al_2O_3 и разложение нитрата магния.



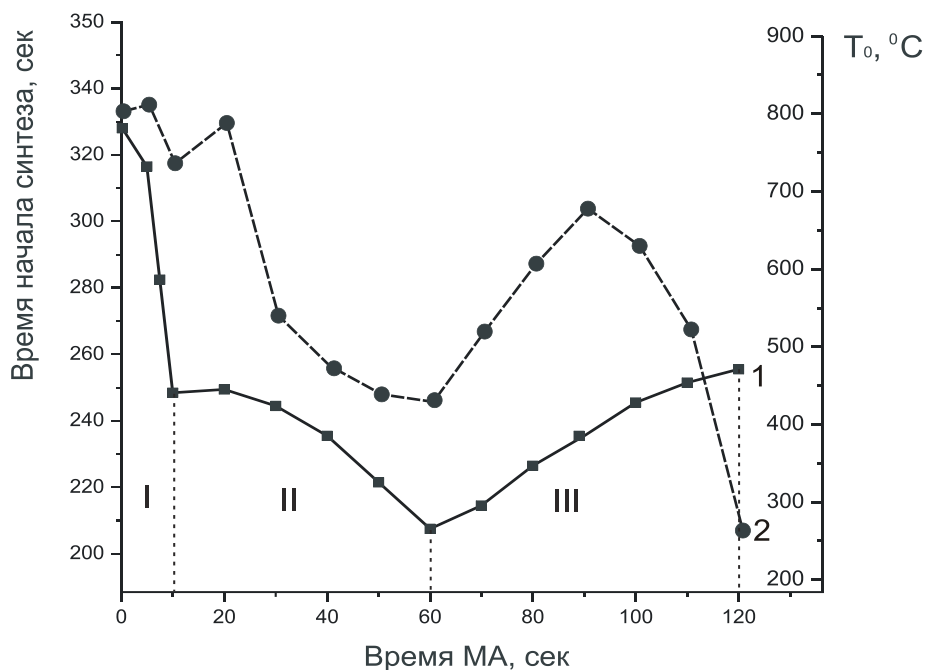


Рисунок 3.7 – Время начала синтеза (кривая 1) и начальная температура горения (кривая 2) шихты (Al_2O_3 , Co_3O_4 , ZnO , Al , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) кобальтсодержащего пигмента в зависимости от времени ее механоактивации в планетарной мельнице МЗ (соотношение масс шары : смесь = 4:1)

При МА 60 сек наблюдается самое быстрое воспламенение шихты. Это связано как с достижением хорошего контакта между частицами, так и с выделением O_2 , образованием активного мелкодисперсного CoO .



III область: По мере увеличения времени активации происходит образование $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ из $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и других модификаций оксида алюминия, а также образование большого количества зародышей шпинельной фазы.

Результаты проведенного ИК-спектроскопического анализа показали значительные изменения в структуре исходных компонентов, которые фиксировались в результате применения предварительной механохимической активации шихты. По снятым спектрам отражения, полученных после МА, фиксировались следующие изменения, таких как уменьшение пиков, связанных с кристаллизационной водой, входящей в структуру нитрата магния $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в области $2200\text{--}2450\text{ см}^{-1}$ (рис. 3.8) [94]. Уменьшение полос поглощения с

максимумами при $\sim 1775 \text{ см}^{-1}$ и 2758 см^{-1} , характерных для водородных связей $\text{OH}\dots\text{O}$ в нитратах, исчезновение полос поглощения в области $2200\text{--}2450 \text{ см}^{-1}$, а также сдвиг частоты валентных колебаний воды в низкочастотную область с $\sim 3397 \text{ см}^{-1}$ к 3410 см^{-1} свидетельствует о выделении в процессе МА воды в жидком виде. Увеличение пиков $\sim 669 \text{ см}^{-1}$ и $\sim 584 \text{ см}^{-1}$ свидетельствует о разложении Co_3O_4 с образованием CoO в процессе измельчения. После механоактивации наблюдается увеличение пика при $\sim 458 \text{ см}^{-1}$, относящегося к высокотемпературной модификации алюминия $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (кривая 2). Изменение ИК-спектра в области $700\text{--}850 \text{ см}^{-1}$ связано с формированием катионной подрешетки шпинели, а именно началом образования алюмокобальтовой шпинели.

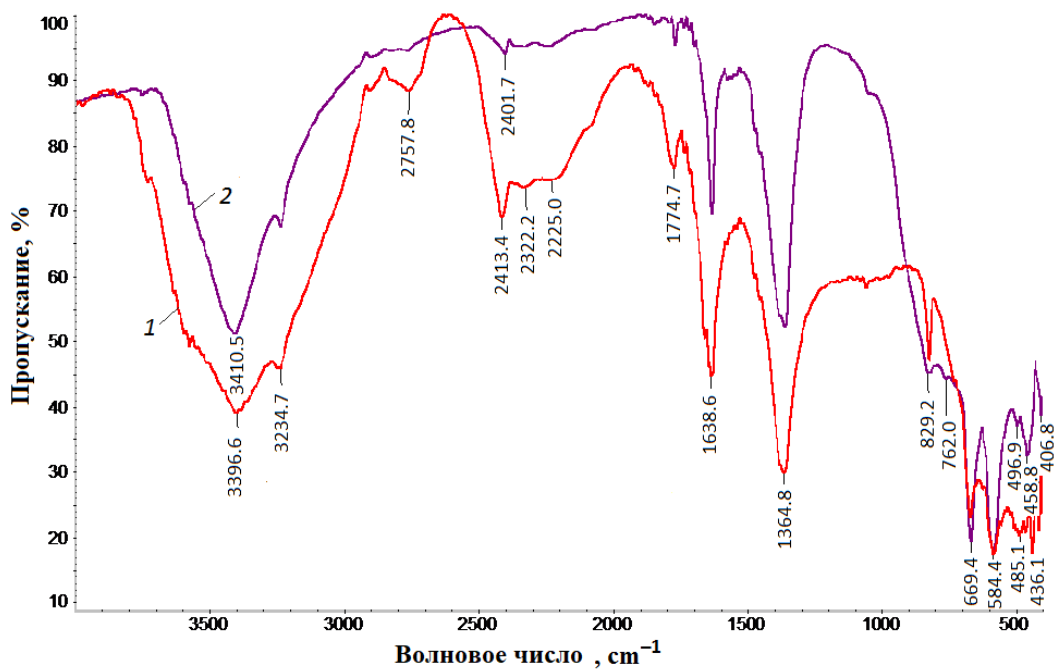


Рисунок 3.8 – ИК-спектры шихты кобальтсодержащего пигмента, состоящей из смеси Al_2O_3 , Co_3O_4 , ZnO , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и Al : 1) без МА, 2) 30 сек МА (ИК-Фурье спектрометр Nicolet 5700)

Увеличение времени прогрева для состава с механоактивацией = 90 сек, по сравнению с механоактивацией = 60 сек, обусловлено образованием значительного количества воды в процессе механоактивации.

Установлено, что механоактивация исходной шихты приводит в процессе СВ-синтеза к уменьшению размера частиц примерно в ~ 10 раз (рис. 3.9).

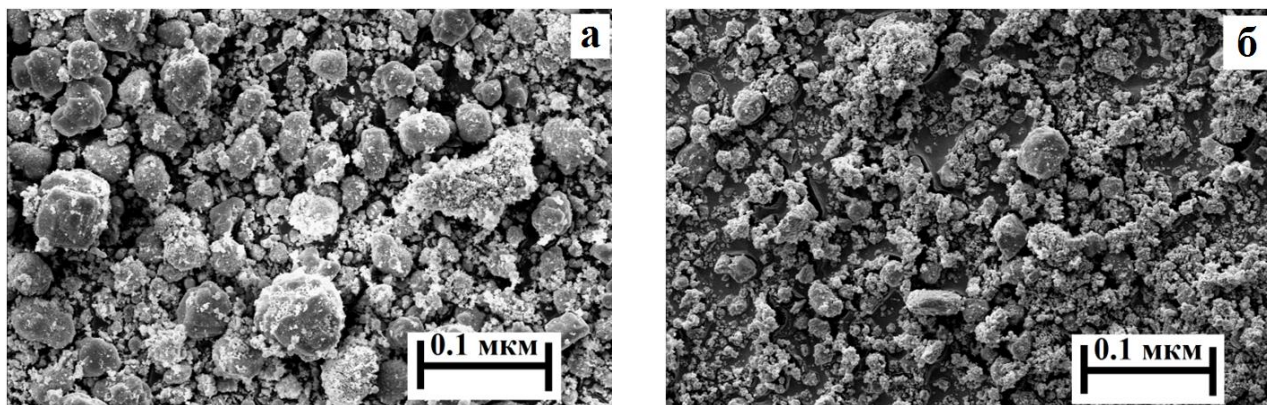


Рисунок 3.9 – Микрофотография шихты пигмента УКЦМ-12 системы ZnO-MgO-Co₃O₄-Al₂O₃, состоящей из смеси Al₂O₃, Co₃O₄, MgO, ZnO, Mg(NO₃)₂·6H₂O, без использования механоактивации – (а) и с механоактивацией в течение 60 сек в планетарной мельнице МЗ – (б), (Philips SEM 515)

На рисунке 3.10 наблюдается появление зародышей новых фаз на частицах исходной шихты кобальтсодержащего пигмента после МА в течение 90 сек в планетарной мельнице МЗ (Philips SEM 515).

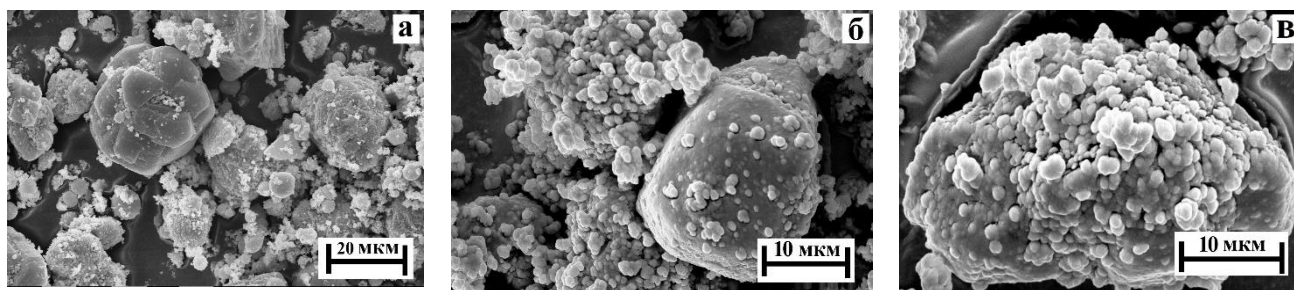


Рисунок 3.10 – Микрофотография шихты пигмента УКЦМ-12, состоящей из смеси Al₂O₃, Co₃O₄, ZnO, Al, Mg(NO₃)₂·6H₂O); а) без мехактивации, б) механоактивация 90 сек, в) механоактивация 120 сек (Philips SEM 515)

Согласно литературным данным, переходные металлы, такие как кобальт Co²⁺ и никель Ni²⁺, присутствующие в форме примесей в оксидах CoO и NiO, играют роль катализаторов в процессах адсорбции при синтезе пигментов. Эти элементы обладают способностью образовывать зародышевые структуры, минимизируя свою энергию, что способствует созданию наиболее стабильной и эффективной конфигурации для осуществления процесса [26].

При длительном времени механоактивации (более 90 сек) происходит рост зародышей шпинельной фазы на границах частиц Al_2O_3 , что приводит к поверхностному экранированию и замедлению процесса инициирования синтеза, однако начальная температура синтеза при этом уменьшается. На ИК-спектрах наблюдается увеличение поглощения в области катионной подрешетки шпинели $650\text{--}850\text{ см}^{-1}$ (рис. 3.11).

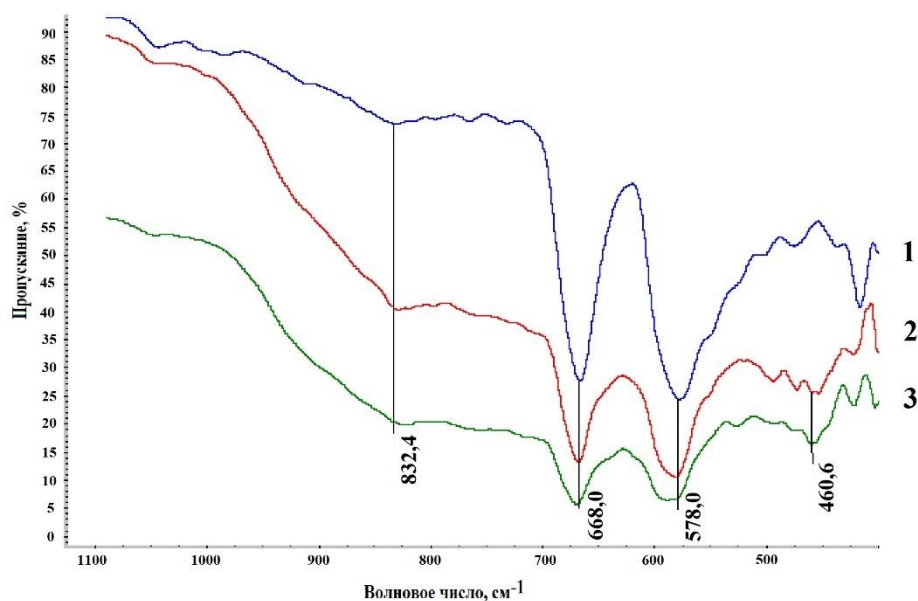


Рисунок 3.11 – ИК-спектры шихты кобальтсодержащего пигмента УКЦМ-12, состоящей из смеси Al_2O_3 , Co_3O_4 , MgO , ZnO , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Al , используемой для синтеза: 1 – без механоактивации, 2 – после механоактивации = 30 сек, 3 – после механоактивации = 90 сек

Надо отметить, что значительное содержание шпинели $\text{Mg}_x\text{Zn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{Al}_2\text{O}_4$, образующейся на зернах Al_2O_3 , снижает теплопроводность частиц системы и как следствие замедляет возгорание шихты. Из литературы известно, что шпинель MgAl_2O_4 имеет более низкую теплопроводность $\lambda_{\text{MgAl}_2\text{O}_4}=5,83\text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$, чем на пример MgO , где $\lambda_{\text{MgO}}=7,07\text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$ или корунд Al_2O_3 $\lambda_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}=6,26\text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$. Можно отметить, что применение предварительной механоактивации шихты, способствует хорошему контакту между частицами исходных компонентов и формирует зародыши новых фаз, что помогает значительно снижать энергию активации последующих химических превращений в волне горения при СВ-синтезе.

Аналогичные результаты образования зародышей шпинельной фазы наблюдаются после измельчения шихты в шаровой мельнице в течении 2 часов.

На рисунке 3.12 представлены результаты рентгенофазового анализа продуктов СВ-синтеза пигмента системы $\text{ZnO-MgO-Co}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ до и после применения механоактивации шихты. Где в продукте без применения МА образуется не только шпинель, но и частицы кобальта с кубической и гексогональной кристаллической решеткой, оксид кобальта и оксиды алюминия различных полиморфных модификаций. Малые времена механоактивации шихты ≈ 30 сек значительно уменьшают присутствие $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, Co и CoO, что положительно влияет на цветность пигментов.

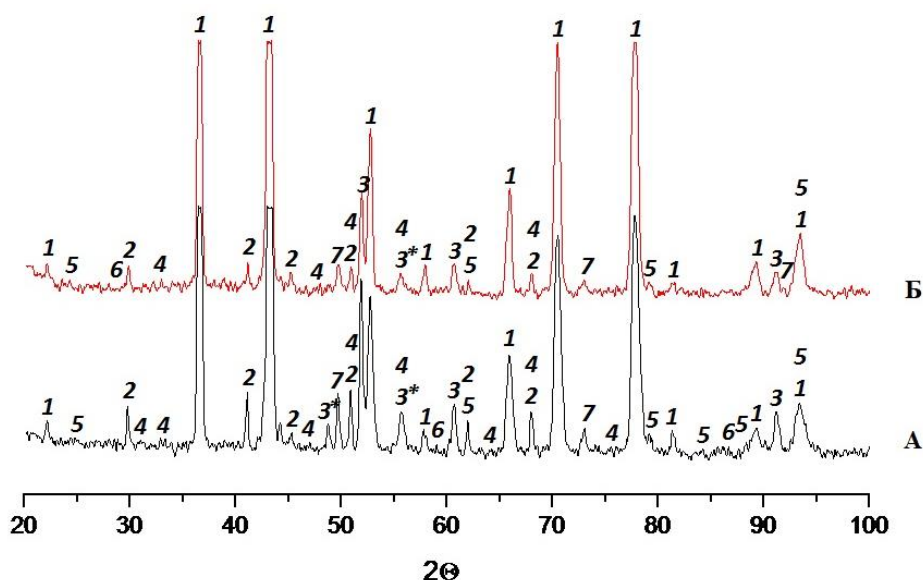


Рисунок 3.12 – Рентгеновские дифрактограммы пигмента УКЦМ-12 системы $\text{ZnO-MgO-Co}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ (продукт): А) без механоактивации шихты, Б) механоактивация 30 сек, 1) шпинель, 2) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 3) Co (Cubic), 3*) Co (Hexagonal), 4) $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, 5) Al_2O_4 , 6) $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, 7) CoO

Анализ продуктов горения пигментов с механохимической активацией = 120 сек показал, что это лучший результат по максимальной глубине превращения в продуктах. Однако длительный помол в шаровом активаторе вызывает намазывание шихты на рабочие поверхности барабана, что затрудняет ее извлечение. Оптимальными временами измельчения, являются 30 и 60 сек.

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. %, корунд (Al_2O_3) – 3 % и 0,5 % кобальт.

Было исследовано влияние материала шаров и времени активации конечного продукта на качество пигментов, так пигмент УКЦМ-12 системы $\text{ZnO-MgO-Co}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ после синтеза подвергался измельчению в шаровой мельнице в течение 30, 60 и 90 мин. РФА и ИК-спектроскопия показали, что хорошие результаты получены при измельчении продукта в течение 30 и 60 мин. Увеличение времени измельчения до 90 мин приводит к потемнению пигмента за счет намола железа и образования фаз FeO и Fe_3O_4 .

На рисунке 3.13 кривая 3 наиболее заметно появление незначительных пиков при $419,0\text{ см}^{-1}$ и $404,7\text{ см}^{-1}$, свидетельствующих о колебаниях связи $\nu(\text{Fe-O})$.

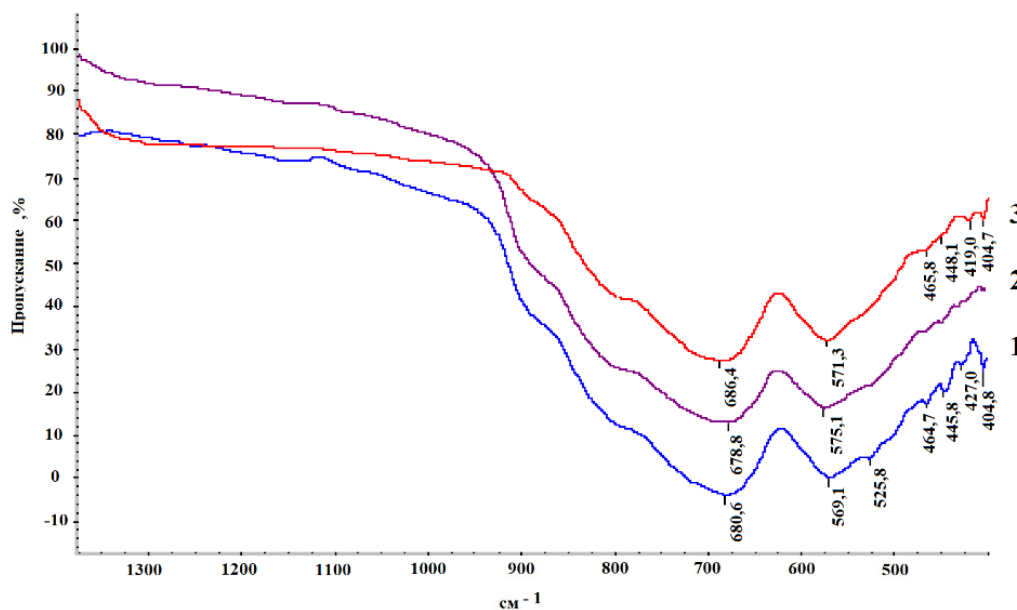


Рисунок 3.13 – ИК-спектры пигмента УКЦМ-12 системы $\text{ZnO-MgO-Co}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$, измельченного в шаровой мельнице в течение 1 – 30 мин, 2 – 60 мин, 3 – 90 мин

Рентгенофлуоресцентный анализ пигмента УКЦМ-12 системы $\text{ZnO-MgO-Co}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ показал (рис. 3.14), что МА в течение 90 мин приводит к увеличению содержания Fe в пигменте.

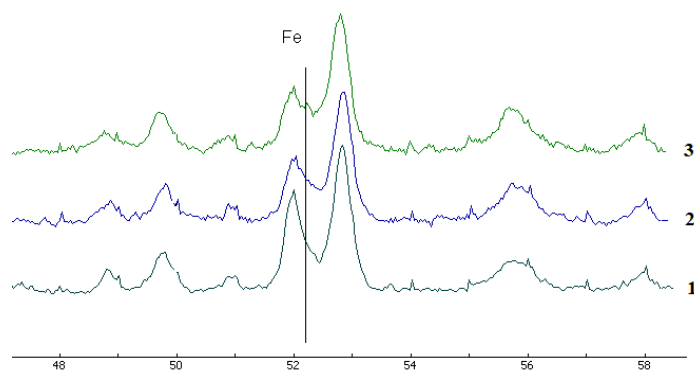


Рисунок 3.14 – Рентгенофлюоресцентный анализ пигмента УКЦМ-12 системы $\text{ZnO-MgO-Co}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$, измельчение продукта 1 – 30 мин, 2 – 60 мин, 3 – 90 мин

Содержание металлического железа в составе пигментов после измельчения в шаровой мельнице определялось так же химическим анализом.

Определение намола железа выполнено на энергодисперсионном рентгенофлюоресцентном спектрометре Quant'x фирмы Thermo Electron (США), результаты исследования приведены в таблице 3.9.

Таблица 3.9 – Зависимость величины намола железа от времени измельчения готового продукта в шаровой мельнице

№	Пигмент	Содержание железа, %
1	12 исходный (БМА)	0,05
2	12П30 (МА=30 сек)	0,14
3	12П60 (МА=60 сек)	0,16
4	12П90 (МА=90 сек)	0,19

Как видно из приведенной таблицы, уже после 30 мин наблюдается увеличение содержание намола железа, поэтому оптимальным временем измельчения в шаровой мельнице является 30 мин. Аналогичные исследования были проведены на фарфоровых барабанах с использованием фарфоровых шаров. Надо отметить, что в данном случае намола железа не наблюдается и достигается качество пигментов, удовлетворяющих требованиям, предъявляемым к керамическим пигментам.

Микроструктуру продуктов синтеза изучали с использованием растровой (Philips SEM 515) и оптической спектроскопии (Axiovert 200M) на образцах без механоактивации с ее применением в шаровой мельнице. На рисунке 3.15 видно,

что МА способствует более полному взаимодействию исходных компонентов. В отличие как на микрофотографии образца, где механохимическая активация не использовалась, видны крупные частицы оксида алюминия Al_2O_3 , которые не полностью прореагировали. Имеются и частицы металлического кобальта, покрытые оксидной оболочкой CoO .

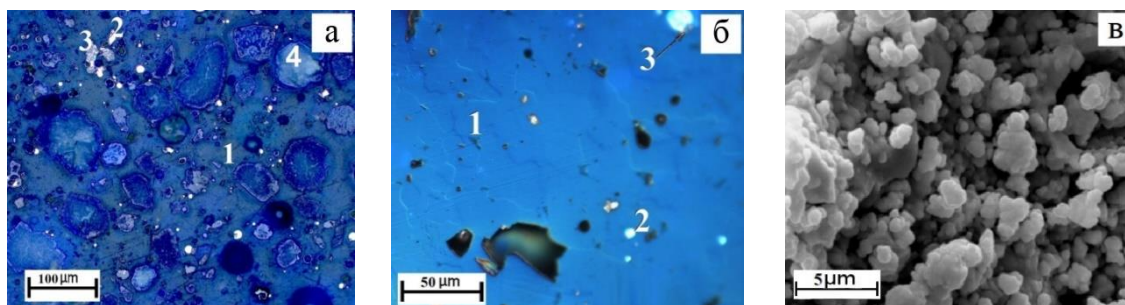


Рисунок 3.15 – Микрофотографии СВ-синтеза пигмента шпинельного типа системы $\text{ZnO-MgO-Co}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$: а) без механоактивации шихты, б) механоактивация 60 сек, в) продукт синтеза с применением механоактивации, 1) шпинель, 2) Co , 3) CoO , 4) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Axiovert 200M);

В результате применения предварительной механоактивации шихты происходит гомогенизация продукта, а выделения Co незначительны. Увеличение полноты превращения продукта в процессе СВ-синтеза способствует улучшению цветовых характеристик пигментов.

Методом тепловой десорбции аргона (метод БЭТ) была определена удельная поверхность ($S_{\text{уд}}$) исходной шихты пигмента УКЦМ-12 системы $\text{ZnO-MgO-Co}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ с МА и без нее на анализаторе удельной поверхности «Сорброметр». Относительная погрешность измерения $S_{\text{уд}}$ не более 5%. Исследования показали, что для составов без МА $S_{\text{уд}}=0,1 \text{ м}^2/\text{г}$, а для активированных $S_{\text{уд}}=0,3 \text{ м}^2/\text{г}$ (таблица 3.10).

Таблица 3.10 – Удельная поверхность ($S_{\text{уд}}$) образцов пигмента УКЦМ-12 системы $\text{ZnO-MgO-Co}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$

Образец	$S_{\text{уд}}, \text{м}^2/\text{г}$
12 (без МА)	0,1
12(МАШ)	0,3

В результате механохимической активации исходной смеси удельная поверхность пигмента возрастает.

Методом динамического светорассеяния на приборе ZETASIZER NANO ZS (Malvern «Mastersizer-2000») были проведены измерения гранулометрического состава синтезируемых пигментов шпинельного типа (готовый продукт). Как видно из графиков (рис. 3.16 а, б) средний диаметр (D_{cp}) частиц пигмента УКЦМ-12 примерно одинаков и составляет $5,33 \mu\text{m}$ (30) и $5,32 \mu\text{m}$ (90). Измельчение готового продукта проводили на шаровой мельнице в течении 30 и 90 мин.

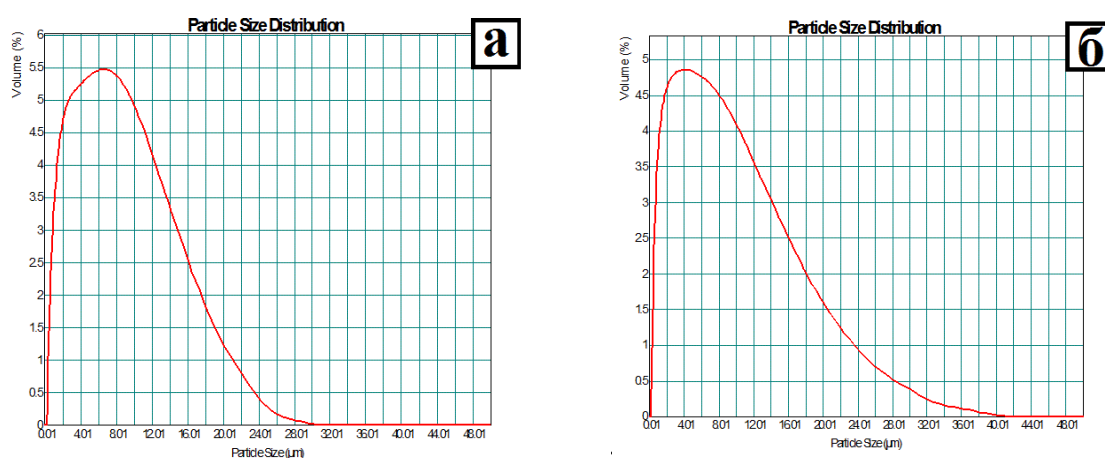


Рисунок 3.16 – Гранулометрический анализ пигмента УКЦМ-12 системы $\text{ZnO-MgO-Co}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$, а) измельчение 30 мин, б) измельчение 90 мин

Удельная поверхность в первом случае меньше и составляет $2,14 \text{ м}^2/\text{г}$, во втором случае $S_{уд}=3,14 \text{ м}^2/\text{г}$. (таблица 3.11).

Таблица 3.11 – Гранулометрический анализ пигмента УКЦМ-12 системы $\text{ZnO-MgO-Co}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Al}$

Время, мин	$D_{cp}, \mu\text{m}$	$S_{уд}, \text{м}^2/\text{г}$.
30	5,33	2,14
90	5,32	3,14

Результаты гранулометрического анализа показали, что для получения пигментов с требуемой дисперсностью ($4\text{--}9 \mu\text{m}$) достаточно измельчать готовый синтезируемый продукт в измельчительных шаровых аппаратах в течение 30 мин.

3.1.2 Влияние механоактивации шихты на СВ-синтез никельсодержащих пигментов

В системе $\text{ZnO-Ni}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ методом СВС были получены зеленые керамические пигменты шпинельного типа. Синтез на малых образцах диаметром 10–20 мм был проведен Чапской А.Ю. Анализ результатов работы [6] предопределил дальнейшие исследования по никельсодержащим пигментам. Основываясь на полученных цветовых характеристиках зеленых пигментов, а также на данных ИК-спектроскопического и рентгенофазового анализов, за основу был взят пигмент ЗЦНХ-3 системы $\text{ZnO-Ni}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$. Однако из-за неоднородности состава продуктов синтеза, где помимо хромо- и алюмошпинелей цинка и никеля, в пигменте присутствовали корунд, металлический никель, оксида никеля NiO , фаз интерметаллида Ni_2Al_3 и нестабильного соединения $\text{NiAl}_{26}\text{O}_{40}$ [6]. Стояла задача получить однородный по составу никельсодержащий зеленый керамический пигмент в мелкодисперсном состоянии. Для этой цели была применена механоактивация исходных компонентов пигментов в шаровой мельнице и в планетарной мельнице МЗ. Состав шихты никельсодержащего пигмента приведен в таблице 3.1.

СВ-синтез пигментов на основе алюмоникелевой шпинели с применением механоактивации шихты проводили аналогично синтезу кобальт содержащих пигментов, использовался как режим теплового взрыва, так и режим послойного горения.

В работе также как и в случае нкобальтсодержащих пигментов была исследована зависимость температуры горения (режим теплового взрыва) от механохимической активации и пористости исходной шихты пигмента ЗЦНХ-3 системы $\text{ZnO-Ni}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ на образцах диаметром 20 мм (таблица 3.12).

Таблица 3.12 – Зависимость температуры горения от механохимической активации (МА) и пористости исходной шихты пигмента системы $\text{ZnO-Ni}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$

Пигмент	Механо-активация	Диаметр образца, мм	Насыпная плотность, %	Тепловой взрыв		ΔT , °C
				T_0 , °C	$T_{\max}$, °C	
ЗЦНХ-3	без МА	20	68,0	800	1980	1180
	МА=60 сек	20	67,6	700	1900	1200
	без МА	20	51,0	800	1800	1000
	МА=60 сек	20	53,0	750	1780	1030

Как показали исследования, механоактивация шихты приводит к снижению начальной и максимальной температур горения пигмента, что связано с увеличением площади контактов между частицами компонентов шихты в процессе МА, а также с образованием различного рода дефектов и зародышей новых фаз (шпинелей). Увеличение значений ΔT при МА шихты связано с увеличением полноты реагирования между компонентами. Видно, что зажигание пигментов начинается при температурах, превышающих плавление Al и связано с нарушением целостности оксидной пленки на поверхности алюминия. Таким образом, установлено, что использование предварительной МА шихты ускоряет теплофизические процессы синтеза пигмента, снижая температуру начала СВ-синтеза (T_0) и энергозатраты на прогрев системы. Уменьшение плотности шихты образцов (при прессовании) приводит к снижению максимальных температур синтеза пигментов и ΔT , что связано с уменьшением полноты реагирования образцов.

При СВС синтезе пигментов ЗЦНХ-3 системы $\text{ZnO-Ni}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ аналогично кобальтсодержащим пигментам протекают параллельные реакции окисления алюминия и алюмотермические реакции, сопровождающиеся большим выделением тепла, которое участвует в синтезе шпинелей (таблица 3.10) [124]. Шпинели образуют между собой твердые растворы замещения $\text{Zn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_3$ и

$Zn_xNi_{1-x}Cr_2O_4$. Составы пигментов и микрофотографии пигментов до и после МА будут приведены ниже. В алюмотермической реакции взаимодействия NiO с Al адиабатическая температура горения достигает $2327\text{ }^{\circ}C$, а при взаимодействии Cr_2O_3 с Al $T_{ад} = 1827\text{ }^{\circ}C$ [62]. Наиболее высокие температуры горения развиваются при окислении алюминия $T_{ад} \sim 3600\text{ }^{\circ}C$ [64].

Таблица 3.13 – Тепловые эффекты металлтермических реакций и реакций окисления алюминия

Соединение	ΔH°_{298} оксида, кДж/моль	Уравнение реакции	Тепловой эффект реакции, кДж
Ni_2O_3	490,0	$Ni_2O_3 + 2Al = 2Ni + Al_2O_3$	1185,0
		$2Ni_2O_3 + 8Al + O_2 = 4Ni + 4Al_2O_3$	5720,0
NiO	239,7	$3NiO + 2Al = 3Ni + Al_2O_3$	1195,6
		$NiO + 2Al + O_2 = Ni + Al_2O_3$	1435,3
Cr_2O_3	1130,4	$Cr_2O_3 + 2Al = 2Cr + Al_2O_3$	544,6
		$2Cr_2O_3 + 8Al + O_2 = 4Cr + 4Al_2O_3$	4439,2
Al_2O_3	1675,0	$Al_2O_3 + O_2 = 2Al_2O_3$	3350
ZnO	351,1	$3ZnO + 2Al = 3Zn + Al_2O_3$	621,7
		$ZnO + 2Al + O_2 = Zn + Al_2O_3$	1323,9

На рисунке 3.17 представлены термограммы СВ синтеза пигментов 3ЦНХ-3 системы $ZnO-Ni_2O_3-Cr_2O_3-Al_2O_3$ с использованием МА шихты и без нее МА в режиме послойного горения на образцах диаметром 40 мм.

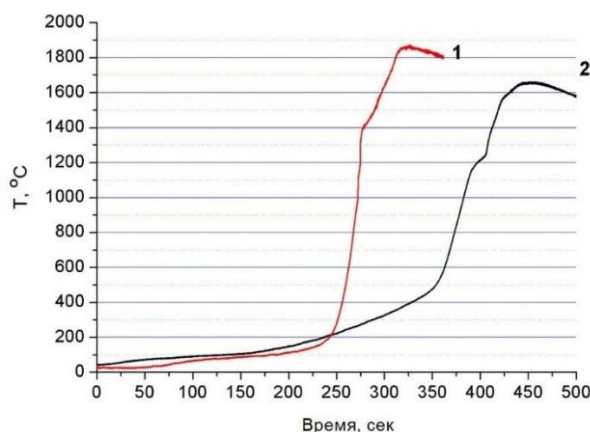


Рисунок 3.17 – Термограммы СВ синтеза пигмента 3ЦНХ-3 системы $ZnO-Ni_2O_3-Cr_2O_3-Al_2O_3$, 1 – шихта с использованием механоактивации, 2 – шихта без механоактивации (образцов диаметр 40 мм)

Измерения проводили вольфрам-рениевыми термопарами, помещенными в центр образцов. Исследования показали, что применение МА также снижает температуру начала синтеза (T_0) с 450 °С до 180 °С, но при этом повышает максимальную температуру ($T_{\max}$) с 1650 °С до 1850 °С СВС процесса, что говорит об увеличении полноты превращения шпинелей и связано с объемным фактором, уменьшением потерь тепла в окружающую среду.

На рисунке 3.18 приведены результаты рентгенофазового анализа пигмента ЗЦНХ-3 системы $\text{ZnO-Ni}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ без механоактивации и с механоактивацией шихты в планетарной мельнице МЗ = 60 сек (режим послойного горения).

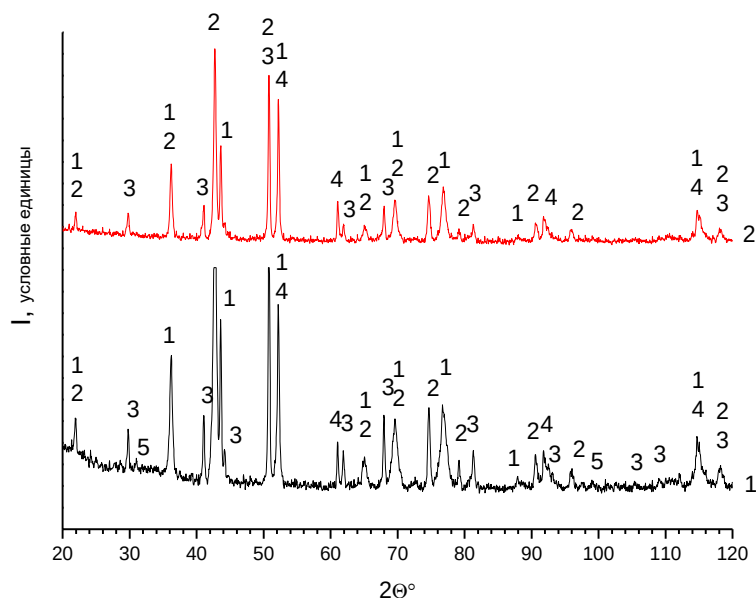


Рисунок 3.18 – Рентгеновские дифрактограммы пигмента ЗЦНХ-3 система $\text{ZnO-Ni}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$: 1) – без использования механоактивации шихты; 2 – механоактивация шихты = 60 сек в планетарной мельнице МЗ, где 1 – алюмоцинкникелевая шпинель $\text{Zn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$, 2 – хромоцинкникелевая шпинель $\text{Zn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Cr}_2\text{O}_4$, 3 – Al_2O_3 (Rhombohedral), 4 – Ni, 5 – ZnO

Использование МА исходных компонентов позволяет получать более однородные по составу продукты. По данным рентгенофазового анализа никельсодержащих пигментов уменьшается количество корунда, исходного оксида цинка, металлического никеля.

Металлические вкрапления цинка Zn и хрома Cr в продуктах синтеза не фиксировались. Это связано с тем, что Cr_2O_3 и ZnO очень устойчивые оксиды.

Значение энергии Гиббса у NiO $\Delta G^{\circ}_{298}(\text{NiO}) = -213,4$ кДж/моль наименьшее по сравнению с $\Delta G^{\circ}_{298}(\text{Cr}_2\text{O}_3) = -1059$ кДж/моль и $\Delta G^{\circ}_{298}(\text{ZnO}) = -320,7$ кДж/моль.

Исследования микроструктуры СВС-пигментов показали, что в продуктах синтеза с использованием МА шихты, количество металлической фазы резко снижается и сами размеры присутствующих частиц уменьшаются. Включения интерметаллических фаз не наблюдаются (рис. 3.19 и 3.20). Так, в зеленом пигменте ЗЦНХ-3 системы $\text{ZnO-Ni}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ без применения МА обнаруживаются частицы Al_2O_3 , покрытые алюмошпинелью никеля и цинка, присутствуют хромошпинели никеля и цинка. Микрорентгеноспектральный анализ показал присутствие частиц никеля, оксида NiO и интерметаллида Ni_2Al_3 (рис. 3.19, а). Кроме того, встречаются частицы недогоревшего алюминия заключенного в оксидную оболочку (рис. 3.19, б).

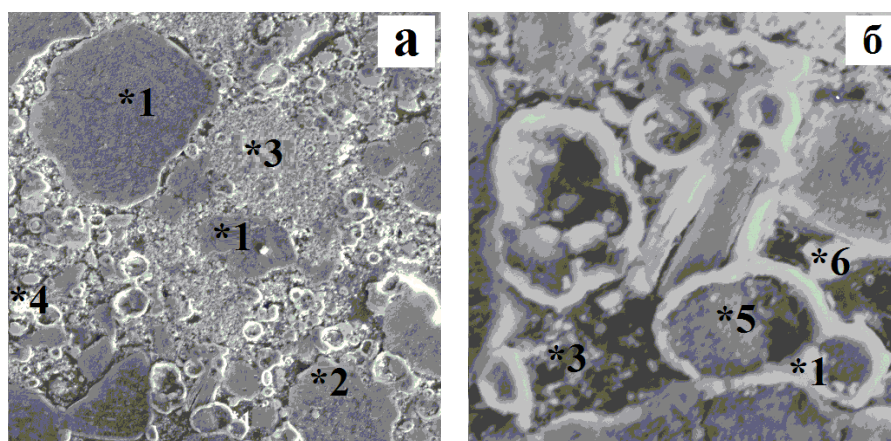


Рисунок 3.19 – Растровое изображение пигмента ЗЦНХ-3 системы $\text{ZnO-Ni}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, а – увеличение 400, б – увеличение 2000 (Camebax), 1 – Al_2O_3 , 2 – $\text{Zn}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Al}_2\text{O}_4$, 3 – $\text{Zn}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Cr}_2\text{O}_4$, 4 – Ni, 5 – Al, 6 – NiO

В таблице (Приложения 3) представлены результаты микрорентгеноспектрального анализа пигмента ЗЦНХ-3 системы $\text{ZnO-Ni}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ без применения МА шихты, проведенного на микроанализаторе Camebax. Исходная шихта пигмента состоит из смеси Al_2O_3 , Cr_2O_3 , Ni_2O_3 , ZnO, Al.

По данным оптической микроскопии (Axiovert 200M) видно, что применение МА улучшает качество готового пигмента (рис. 3.20). На микрофотографии шлифа зеленого пигмента (после МА шихты) видно, что реакции

образования шпинелей протекают более полно. Лишь изредка встречаются белые частицы, которые относятся к исходному оксиду Al_2O_3 .

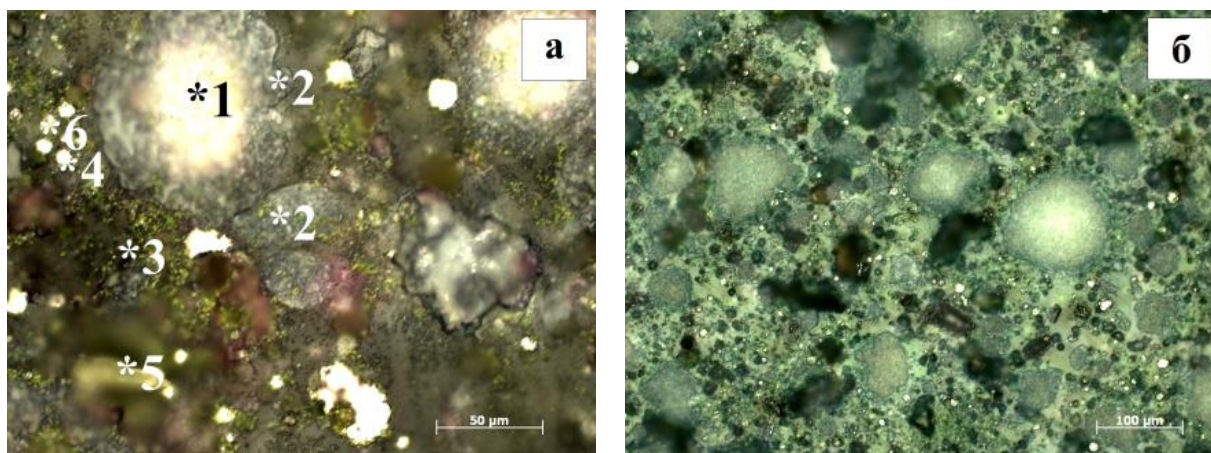


Рисунок 3.20 – Микрофотографии шлифов пигмента 3ЦНХ-3 системы $\text{ZnO-Ni}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, исходная шихта которого состоит из смеси из Al_2O_3 , Cr_2O_3 , Ni_2O_3 , ZnO , Al (Axiovert 200M) без механоактивации шихты – (а), после механоактивации шихты – (б), где 1 – Al_2O_3 , 2 – $\text{Zn}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Al}_2\text{O}_4$, 3 – $\text{Zn}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Cr}_2\text{O}_4$, 4 – Ni , 5 – $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 6 – NiO

Использование механоактивации шихты значительно снижает количество выделившегося в результате термитной реакции никеля (рис. 3.21).

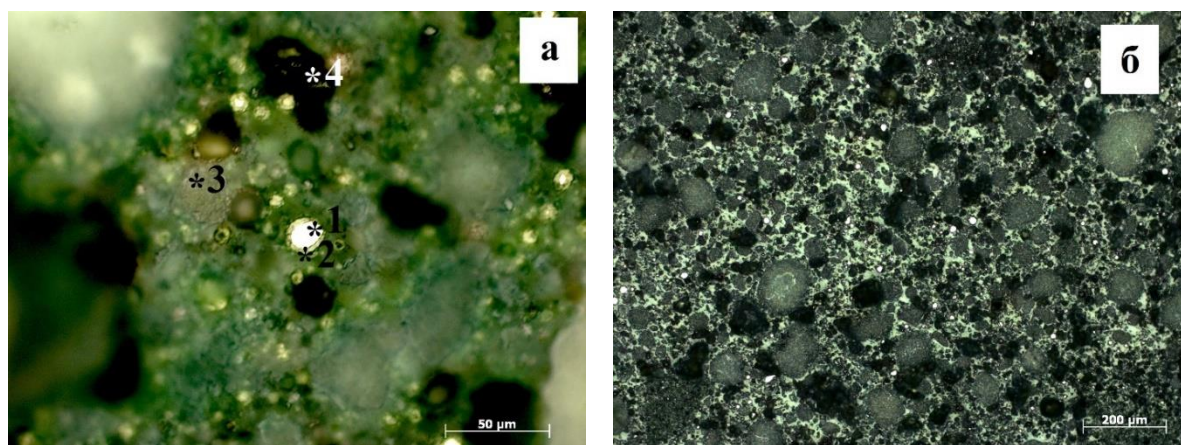


Рисунок 3.21 – Микрофотографии шлифов пигмента 3ЦНХ-3 системы $\text{ZnO-Ni}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ без механоактивации шихты – (а), с механоактивацией шихты – (б), где 1 – Ni , 2 – $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Al}_2\text{O}_4$, 3 – $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$, 4 – NiO , 5 – Al_2O_3 , 6 – корунд, (Axiovert 200M)

Исследование микроструктуры в характеристических лучах также подтверждает снижение никеля (рис. 3.22; 3.23).

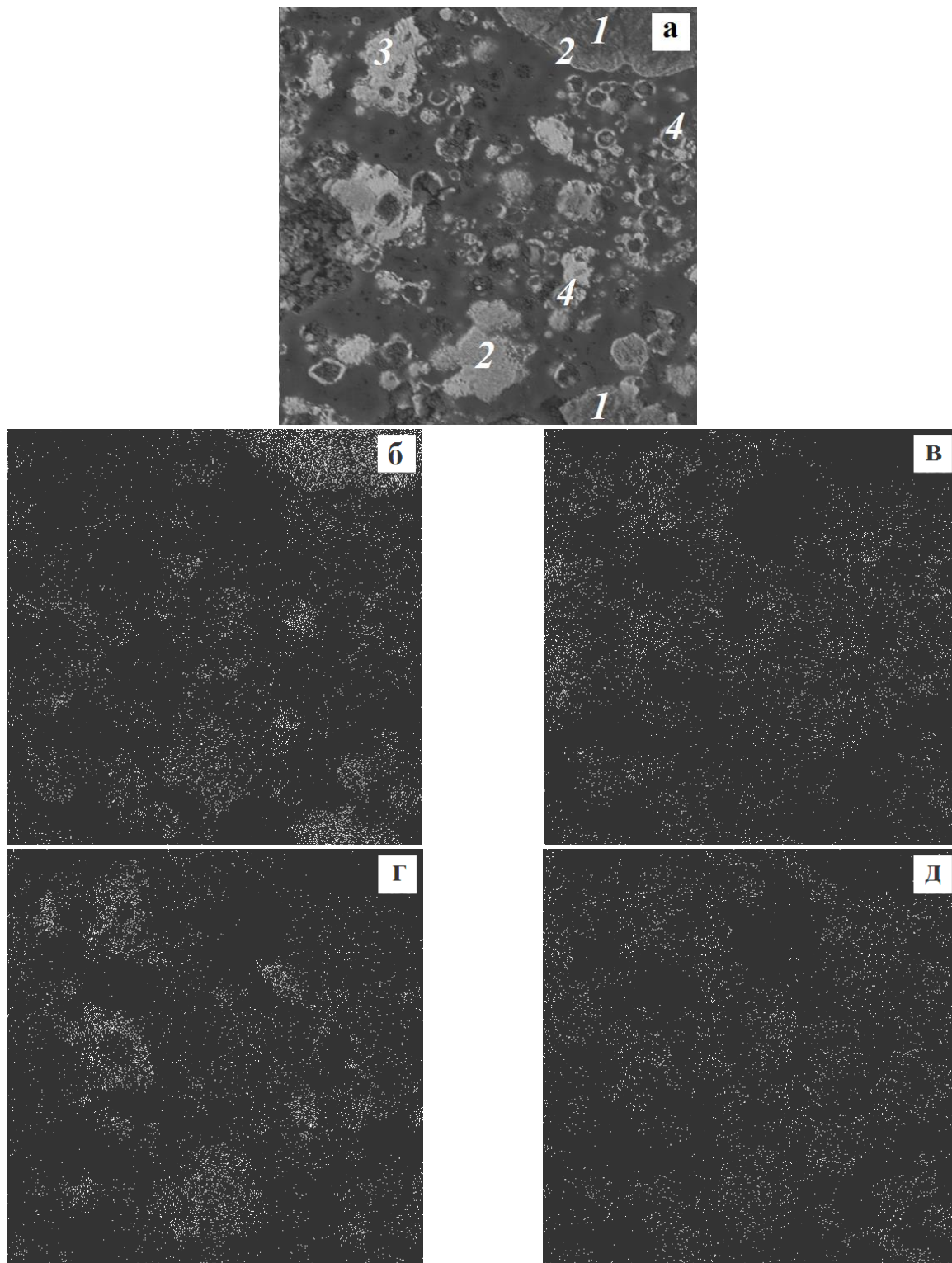


Рисунок 3.22 – Микрофотографии структуры синтезируемого пигмента
ЗЦНХ-3 БМА шихты (система $\text{ZnO-Ni}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$), (Camebax)

а). 1 – Al_2O_3 , 2 – $\text{Zn}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Al}_2\text{O}_4$, 3 – $\text{Zn}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Cr}_2\text{O}_4$, 4 – NiO

Съемка в характеристических рентгеновских лучах:

б). XRAY Al: K_α , в). XRAY Cr: K_α , г). XRAY Ni: K_α , д). XRAY Zn: K_α .

На рисунке 3.23 представлены микрофотография продукта СВ-синтеза пигмента ЗЦНХ-3 системы $\text{ZnO-Ni}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ с использованием механоактивации шихты в характеристических рентгеновских лучах.

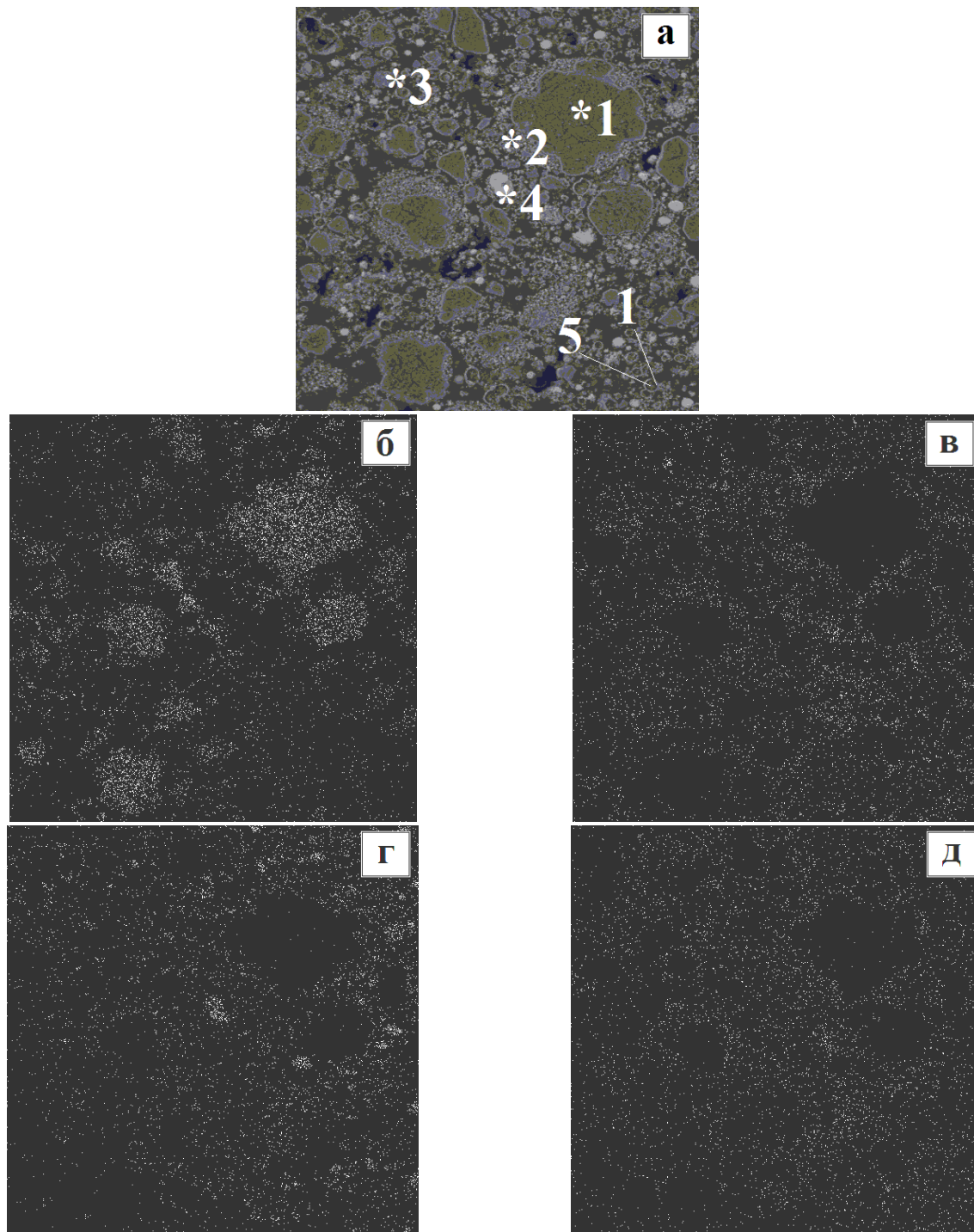


Рисунок 3.23 – Микрофотографии структуры синтезируемого пигмента ЗЦНХ-3 МА шихты (система $\text{ZnO-Ni}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$), (Camebax, увеличение 300)

а). 1 – Al_2O_3 , 2 – $\text{Zn}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Al}_2\text{O}_4$, 3 – $\text{Zn}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Cr}_2\text{O}_4$, 4 – Ni, 5 – Al

Съемка в характеристических рентгеновских лучах:

б). XRAY Al: K_α , в). XRAY Cr: K_α , г). XRAY Ni: K_α , д). XRAY Zn: K_α

Если на рисунке 3.22 (а) присутствует только незначительная кромка алюмошпинелей цинка и никеля на частицах оксида Al_2O_3 , то после МА шихты наблюдается значительное ее уширение, что связано с увеличением содержания образующихся алюмошпинелей (рис. 3.23, а).

Исходные смеси зеленого пигмента подвергались механоактивации в планетарной мельнице МЗ с ускорением 45 g в течение 30, 60, 120, 210 сек. ИК-спектроскопические исследования показали, что уже после 60 сек измельчения в мельнице происходит образование зародышей шпинельной фазы (рис. 3.24).

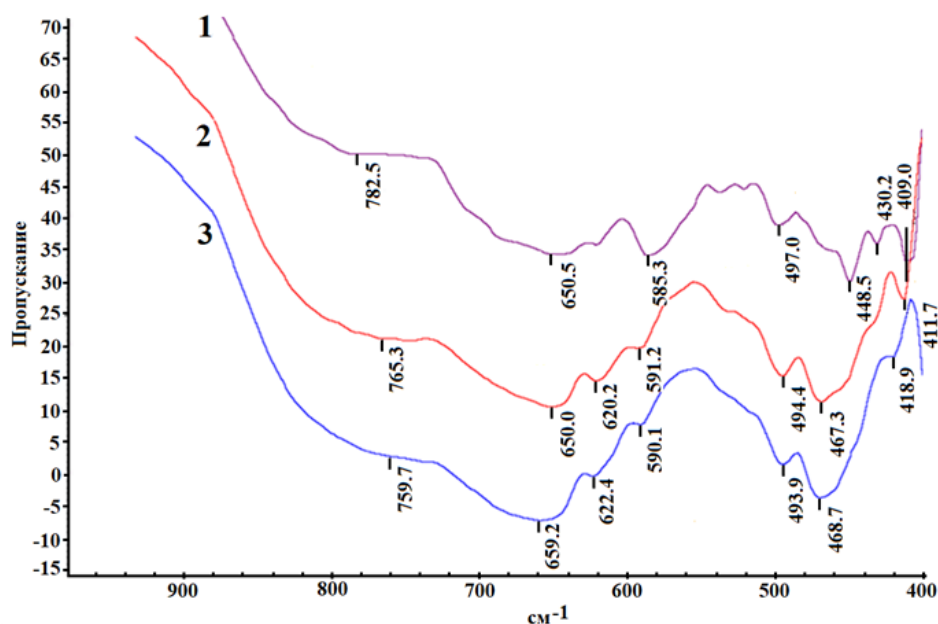


Рисунок 3.24 – ИК-спектры исходной шихты пигмента ЗЦНХ-3 системы $\text{ZnO-Ni}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, состоящей из Al_2O_3 , Ni_2O_3 , ZnO , Al , Cr_2O_3 , 1 – исходная смесь до механоактивации, 2 – исходная смесь после механоактивации (60 сек), 3 – исходная смесь после механоактивации (210 сек)

Для никельсодержащего пигмента ЗЦНХ-3 системы $\text{ZnO-Ni}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, состоящего из смеси Al_2O_3 , Ni_2O_3 , Cr_2O_3 , ZnO , Al в процессе механохимической активации образуются твердые растворы между Al_2O_3 и Cr_2O_3 , а также формируются зародыши шпинельной фазы, состоящие преимущественно из хромо- и алюмошпинелей $\text{Zn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Al}_{2-y}\text{Cr}_y\text{O}_4$. ИК-спектроскопический анализ активированной шихты пигментов показал (рис. 3.24 кривые 2 и 3) появление плеча полосы поглощения в интервале $520\text{--}560\text{ см}^{-1}$ [AlO_6] свидетельствующее об

образовании алюмошпинелей. Сдвиг полосы поглощения от $\sim 448\text{ см}^{-1}$ до 470 см^{-1} указывает на образование $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ из других полиморфных модификаций Al_2O_3 , входящих в состав исходного Al_2O_3 ($\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$), о чем свидетельствует также РФА исходных механоактивированных шихт [118]. Широкий пик в области $780\text{--}740\text{ см}^{-1}$ характерен для тетраэдрически координированного алюминия $[\text{AlO}_4]$, содержащегося в низкотемпературных модификациях Al_2O_3 и твердых растворах между Al_2O_3 и Cr_2O_3 исчезающих после высокотемпературного синтеза.

Исследование протекающих при синтезе реакций проводили на термоанализаторе SDT Q600 фирмы “TA-Instruments” (США) в интервале температур $25\text{--}1400\text{ }^\circ\text{C}$ на воздухе со скоростью нагрева 10 град/мин .

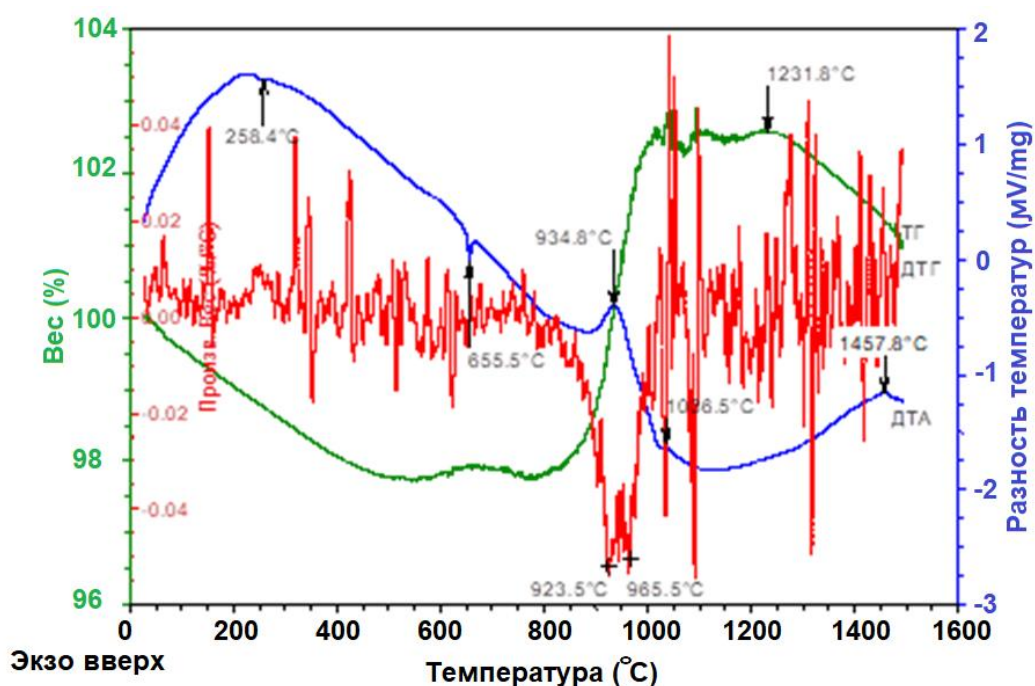


Рисунок 3.25 – Кривые ТГ, ДТГ, ДТА термического анализа смеси Al_2O_3 , Cr_2O_3 , Ni_2O_3 , ZnO , Al , пигмента 3ЦНХ-3 системы $\text{ZnO-Ni}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ с использованием механоактивации шихты

Результаты термического анализа пигмента 3ЦНХ-3, система $\text{ZnO-Ni}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ с МА шихты (рис. 3.25), показали, что удаление адсорбированной и связанной воды происходит $\sim 250\text{ }^\circ\text{C}$, далее разложение Ni_2O_3 с выделением

кислорода, при 655,5 °С наблюдается фазовый переход, связанный с плавлением алюминия и при температурах ~935 °С наблюдаются возрастание массы (кривые ТГ и ДТГ) – экзоэффект (кривая ДТА), обусловленные окислением алюминия (прямое окисление и через термитную реакцию).

Сравнительный анализ наблюдаемых процессов в системе ZnO-Ni₂O₃-Cr₂O₃-Al₂O₃ пигмента ЗЦНХ-3 без механоактивации и с механоактивацией шихты представлен в таблице 3.14.

Таблица 3.14 – Стадии термического превращения пигмента ЗЦНХ-3

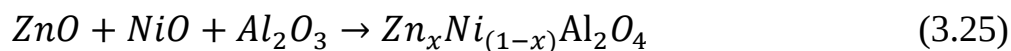
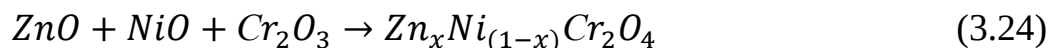
Пигмент ЗЦНХ-3		Наблюдаемые процессы
без МА, °С	с МА, °С	
33	30–70	Потери адсорбционной воды
250	258,4	Потеря структурно связанной воды, входящей в состав Ni ₂ O ₃
656,18	655,5	Плавление алюминия
900 – 980	920–970	Окисление Al через термитную реакцию $2Al + NiO + O_2 \rightarrow Ni + Al_2O_3$ и прямое окисление алюминия $4Al + 3O_2 \rightarrow 2Al_2O_3$
1150	1036,5	Образование хромо и алюмошпинелей шпинелей $Zn_xNi_{(1-x)}Cr_2O_4$ и $Zn_xNi_{(1-x)}Al_2O_4$
1267,44	1231,8	Окисление никеля $2Ni + O_2 \rightarrow 2NiO$
	1250–1450	Разложение шпинелей $Zn_xNi_{1-y}Al_2O_4$

В таблице 3.15 приведены тепловые эффекты реакций образования шпинелей, входящих в состав твердых растворов, из которых состоит пигмент, и температура их плавления.

Таблица 3.15 – Тепловые эффекты реакций образования шпинелей, их энтальпии образования и температуры плавления

Соединение (цвет)	$-\Delta H^{\circ}_{298}$ оксида, кДж/моль	Уравнение реакции	Q, кДж	T _{пл} , °C
NiAl ₂ O ₄ (светло зеленый)	1916,7	$NiO + Al_2O_3 = NiAl_2O_4$	2,0	1747
ZnAl ₂ O ₄ (белый)	2068,7	$ZnO + Al_2O_3 = ZnAl_2O_4$	42,8	1950
NiCr ₂ O ₄ (зеленый)	1432,1	$NiO + Cr_2O_3 = NiCr_2O_4$	62,0	2110
ZnCr ₂ O ₄ (серо-зеленый)	1521,5	$ZnO + Cr_2O_3 = ZnCr_2O_4$	40,2	2000

Как видно из таблицы все шпинели имеют высокие температуры плавления. Синтез алюмо- хромошпинелей с добавкой оксида хрома Cr₂O₃ начинается при 1150 °C (~1037 °C с МА шихты) и протекает следующим образом:



При температуре ~1268 °C (~1232 °C) наблюдается незначительное нарастание массы, связанное с окислением никеля Ni, выделившегося во время синтеза. На составах без МА шихты может протекать побочная реакция:



Анализ продуктов горения зеленых пигментов показал, что наилучшие результаты по характеристикам цветности пигментов получены с использованием механоактивации шихты. Однако, большие времена МА (свыше 210 сек) нежелательны, так как приводят к увеличению доли обращенной шпинели серого цвета и увеличению содержания корунда в пигменте.

На рисунке 3.26 представлены ИК-спектры пигмента ЗЦНХ-3 системы ZnO-Ni₂O₃-Cr₂O₃-Al₂O₃ с использованием МА шихты.

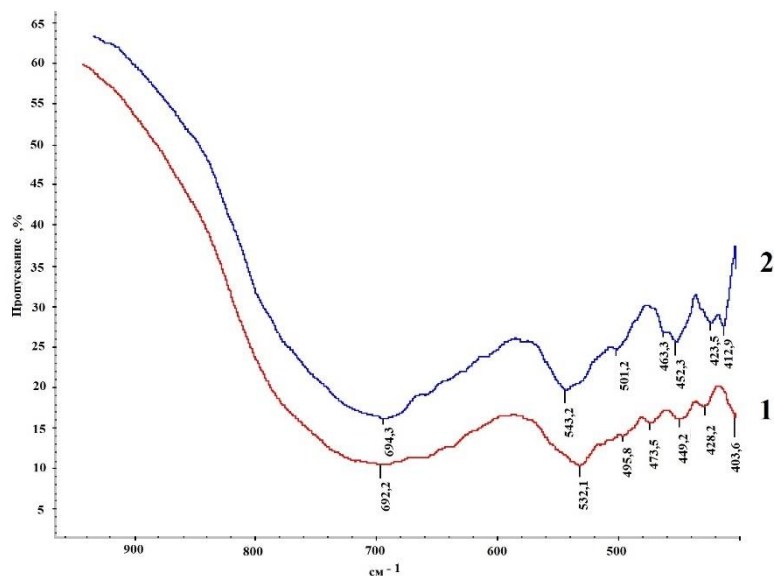


Рисунок 3.26 – ИК-спектры готового пигмента 3ЦНХ-3 системы $\text{ZnO-Ni}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ с механоактивацией шихты: (1) - 120 сек и (2) - 210 сек, состоящей из смеси Al_2O_3 , Cr_2O_3 , Ni_2O_3 , ZnO , Al

Анализ продуктов синтеза никельсодержащего пигмента (3ЦНХ-3) рисунок 3.26 показал, что механоактивация значительно влияет на фазовый состав синтезированных пигментов. При $696,2 \text{ см}^{-1}$ ($694,3 \text{ см}^{-1}$) наблюдается полоса поглощения тетраэдрически координированного никеля $[\text{NiO}_4]$, а при $532,1 \text{ см}^{-1}$ ($543,2 \text{ см}^{-1}$) – октаэдрически координированного алюминия $[\text{AlO}_6]$. В этой же области проявляются колебания группировки $[\text{CrO}_6]$. С увеличением времени МА до 210 сек происходит увеличение количества корунда в составе готового пигмента. Об этом свидетельствует увеличение пика при $452,3 \text{ см}^{-1}$, характерного для $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Плечо при $\sim 800 \text{ см}^{-1}$ характерно при образовании обращенной шпинели $[\text{AlO}_4][\text{NiO}_6]$, полосы поглощения которой проявляются также при $1048,9 \text{ см}^{-1}$ и $1071,9 \text{ см}^{-1}$.

Оптимальными временами измельчения являются 30 сек и 60 сек. Количественный анализ, проведенный на программе Match с применением базы данных PDF-2 и Fityk, для полученного никельсодержащего пигмента: содержание шпинельной фазы – 96 мас. %, корунд (Al_2O_3) – 3 %, никель – 1 %.

Надо отметить, что при синтезе на больших объемах (80–90 мм), пигмент имеет сероватый оттенок внутри образцов, что вызвано искривлением фронта горения (схлопыванием) и увеличением температуры синтеза внутри образца, что

приводит к частичному разложению алюмошпинелей никеля на корунд и оксид никеля. Хорошие результаты с регулярной повторяемостью наблюдаются на образцах с диаметром 40–60 мм.

На рисунке 3.27 представлены микрофотографии готового пигмента 3ЦНХ-3 системы $\text{ZnO-Ni}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ с измельчением шихты в планетарной мельнице МЗ (60 сек) и с измельчением шихты в обычной шаровой мельнице (2 часа).

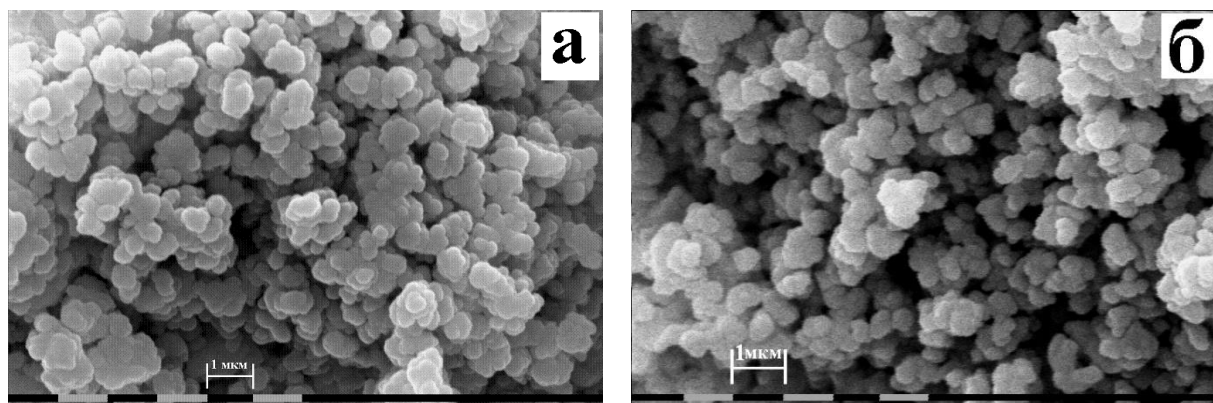


Рисунок 3.27 – Микрофотографии готового пигмента 3ЦНХ-3 системы $\text{ZnO-Ni}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$: а) – измельчение шихты, состоящей из Al_2O_3 , Cr_3O_4 , ZnO , Ni_2O_3 , Al , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, в планетарной мельнице МЗ 60 сек; б) – измельчение шихты в шаровой мельнице 2 часа (Philips SEM 515)

Изучение морфологии поверхности никельсодержащего пигмента с применением РЭМ (Philips SEM 515) установлено, что после МА исходной шихты в шаровой и планетарной мельнице, размер частиц пигмента составляет ~ 1 мкм. Как видно из рисунка размер и форма частиц примерно одинаковы.

Выводы к главе 3

1. Применение механохимической активации существенно влияет на параметры горения никель- и кобальтсодержащих алюмотермических систем $\text{ZnO-MgO-Co}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{ZnO-Ni}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$.
2. МА снижает начальные и максимальные температуры синтеза пигментов и увеличивает полноту превращения готового продукта.

3. Ведущими реакциями СВС процесса являются алюмотермические реакции взаимодействия оксидов переходных металлов с алюминием и прямое окисление алюминия, что приводит к разогреву шихты до температур синтеза шпинелей.
4. В процессе синтеза пигмента УКЦМ-12 (системы $\text{ZnO-MgO-Co}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$), полученного из оксида кобальта Co_3O_4 , после механохимической обработки шихты T_{max} значительно снижается. Это связано с тем, что уже в процессе МА происходит разложение Co_3O_4 на CoO и ведущей становится реакция взаимодействия CoO с Al , выделяющая меньшее количество тепла по сравнению с реакцией Co_3O_4 с Al .
5. В процессе синтеза пигмента ЗЦНХ-3 (системы $\text{ZnO-Ni}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$) в результате МА шихты увеличивается $\Delta T = T_{\text{max}} - T_0$, что связано с увеличением полноты превращения продукта. На малых образцах наблюдается незначительное снижение T_{max} , что вызвано потерями тепла в окружающую среду. На диаметрах 40 мм T_{max} увеличивается, потери тепла в окружающую среду при больших объемах снижаются. Оксид Ni_2O_3 , используемый в составе пигмента при МА сохраняется., оксид Cr_2O_3 с Al_2O_3 в процессе МА образует твердые растворы $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$.
6. В процессе МА образуются зародыши новой фазы – шпинельной. В пигменте ЗЦНХ-3 образуются хромошпинели цинка и никеля. В пигменте УКЦМ-12- шпинели CoAl_2O_4 .
7. При синтезе никельсодержащего пигмента в продуктах обнаруживаются частицы только металлического никеля, а кобальт содержащем пигменте – кобальта. Это связано с тем, что оксиды никеля и кобальта менее устойчивые оксиды по сравнению с другими оксидами, используемыми в составе этих пигментов.
8. Дисперсность полученных пигментов варьируется в пределах 1-9 мкм.
9. В результате МА шихты пигментов систем $\text{ZnO-MgO-Co}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{ZnO-Ni}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ получены пигменты сине-зеленой гаммы с качественными характеристиками.

ГЛАВА 4. ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ОКСИДОВ (ГИДРОКСИДОВ) ТРЕХ- И ЧЕТЫРЕХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ФОРМИРОВАНИЕ ФАЗ И СТРУКТУРЫ ПИГМЕНТОВ

Известно, что алюмошпинели по шкале Мооса имеют твердость 7–8 единиц, что значительно усложняет их процесс измельчения. В этой связи стоит задача получить пигменты с дисперсностью 1–5 мкм на стадии синтеза, что позволит исключить трудоемкую и продолжительную для этих материалов стадию измельчения, расширит спектр их использования, например, для термопечати в лазерных принтерах, при аэрозольном нанесении декоративных и огнеупорных цветных покрытий.

4.1 Влияние гидроксида алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$ на СВ-синтез и структуру пигментов

В большинстве случаев на форму и дисперсность продуктов синтеза оказывает влияние исходный состав шихты синтезируемых пигментов. Для снижения температуры СВ-синтеза и предотвращения спекания и сплавления продуктов реакций исходные смеси на основе термита (оксид металла + алюминий) разбавлялись оксидом или гидроксидом алюминия. Из литературных данных известно, что при малых температурах синтеза оксид алюминия Al_2O_3 является инертном, а при высоких – исходный компонент синтезируемых шпинелей [140].

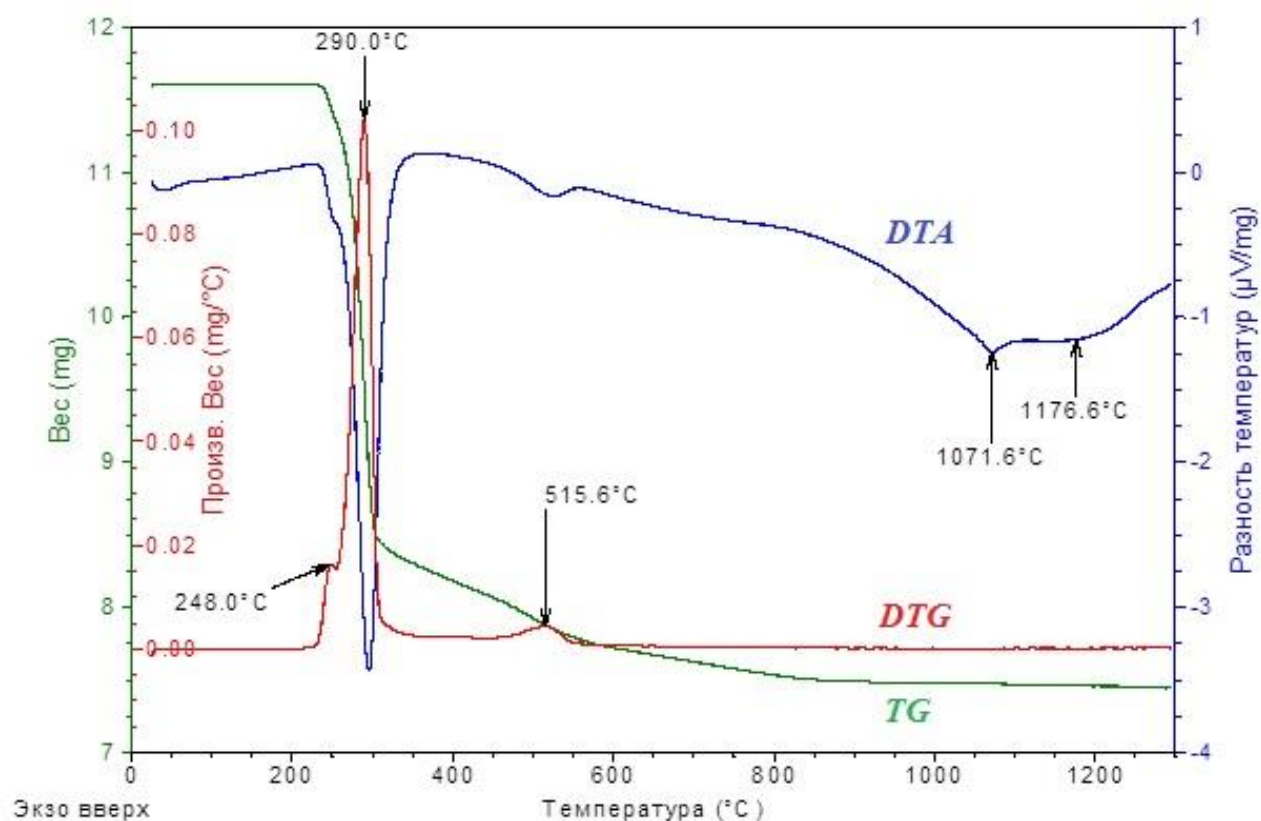
Наилучшие результаты по дисперсности получены в порошковых системах $\text{ZnO-MgO-Co}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{ZnO-Ni}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ при частичной или полной замене оксида алюминия Al_2O_3 на его гидроксид – $\text{Al}(\text{OH})_3$. При высоких температурах СВС происходит разрушение $\text{Al}(\text{OH})_3$ с выделением газообразных продуктов реакций и превращение его в Al_2O_3 , а высокая скорость процессов препятствует спеканию формирующихся зерен шпинелей. В результате Al_2O_3 на его гидроксид – $\text{Al}(\text{OH})_3$ удалось синтезировать пигменты с размером частиц ~ 1–2

мкм. В таблице 4.1 представлен компонентный состав шихт кобальт- и никельсодержащих пигментов шпинельного типа с применением $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Таблица 4.1 – Компонентный состав шихт кобальт– и никельсодержащих пигментов шпинельного типа

Пигмент	Содержание, мас. %						
	Ni_2O_3	$\text{Al}(\text{OH})_3$	Al	Cr_2O_3	ZnO	Co_3O_4	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
№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	-	-

Для лучшего понимания СВС пигментов исследовалось термическое разложение $\text{Al}(\text{OH})_3$. На рисунке 4.1 представлены кривые ТГ, ДТГ, ДТА термического анализа разложения гидроксида алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$.



4.1 – Кривые ТГ, ДТГ, ДТА термического анализа гидроксида алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$

В таблице 4.2 представлены стадии термического разложения $\text{Al}(\text{OH})_3$ при его нагреве до 1300 °С.

Таблица 4.2 – Стадии термического разложения $\text{Al}(\text{OH})_3$

№	T, °С	Протекающий процесс	Примечание
1	248,0	$\text{Al}(\text{OH})_3$ (байерит) $\rightarrow$ $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$	эндоэффект
2	290,0	$\text{Al}(\text{OH})_3$ (гипсбит) $\rightarrow$ $\gamma\text{-AlOOH}$ (бемит)	эндоэффект
3	515,6	$\gamma\text{-AlOOH}$ (бемит) $\rightarrow$ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	эндоэффект
4	550 – 880	$\eta\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, разложение остатков бемита	размытый
5	1071,6	$\delta\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \theta\text{-Al}_2\text{O}_3 + \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	эндоэффект
6	1176,6	$\theta\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	эндоэффект

Был проанализирован исходного гидроксида алюминия, где термический анализ выявил, что его дегидратация проходит в два этапа, сопровождаемые эндотермическими эффектами с двумя пиками при температурах ~ 248 °С (плечевой пик) и 290 °С. В результате образуются моногидроксид алюминия $\gamma\text{-AlOOH}$ и низкотемпературная форма оксида алюминия $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ [119]. При дальнейшем нагревании отмечается эндотермический эффект при температуре ~ 515 °С, связанный с дегидратацией бемита и образованием $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Небольшое уменьшение массы до 880 °С обусловлено дальнейшим удалением воды из $\gamma\text{-AlOOH}$. В этом же температурном интервале происходит переход $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ в $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Высокотемпературные тепловые эффекты при ~ 1072 °С и ~ 1177 °С обусловлены превращением метастабильных форм оксида алюминия в стабильную форму $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Рентгенофазовый анализ также зафиксировал образование бемита $\gamma\text{-AlOOH}$ и различных кристаллических модификаций Al_2O_3 [141].

Проведенный дисперсный анализ продуктов показал, в исходном гидроксида алюминия в диапазоне диаметров 0,1÷1,1 мкм максимум приходится на ~ 1 мкм. Распределение частиц размерам после термической обработки $\text{Al}(\text{OH})_3$ при 500 °С образуются частицы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ преимущественно размера $\sim 0,6$ мкм (рис. 4.2).

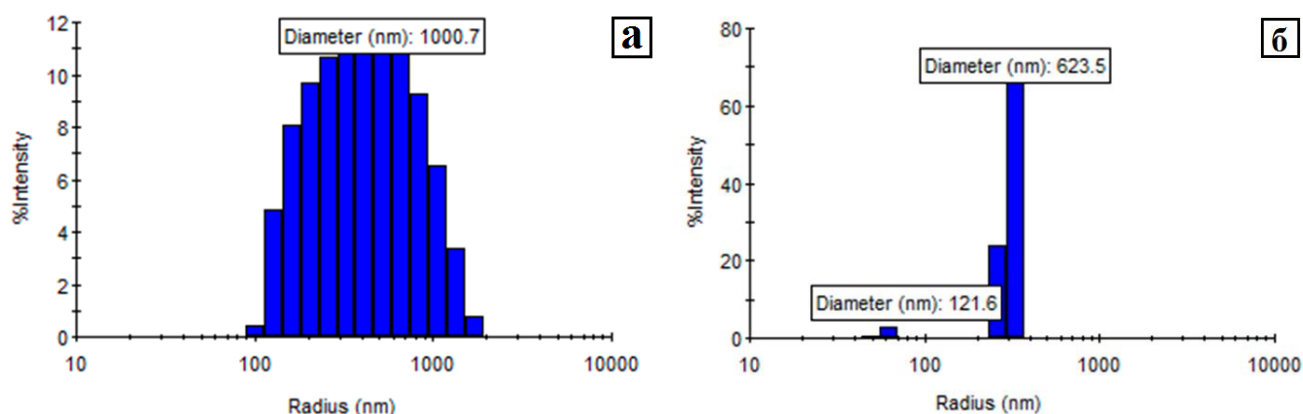


Рисунок 4.2 – Гистограмма распределения частиц по размерам: а) в исходном $\text{Al}(\text{OH})_3$, б) в $\text{Al}(\text{OH})_3$ после его нагрева до 500 °С (Delsa Max Pro)

Длительная выдержка $\text{Al}(\text{OH})_3$ в печи при температуре ~ 500 °С или нагрев до ~ 1000 °С приводит к укрупнению этих частиц.

В ходе быстрых процессов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза структура гидроксида разрушается под воздействием высоких температур, сопровождаясь выделением газообразных продуктов реакции. В результате формируется субмикронный, высокоактивный оксид алюминия, который вступает в реакцию с оксидом кобальта, образуя мелкодисперсную структуру шпинели (рис. 4.3).

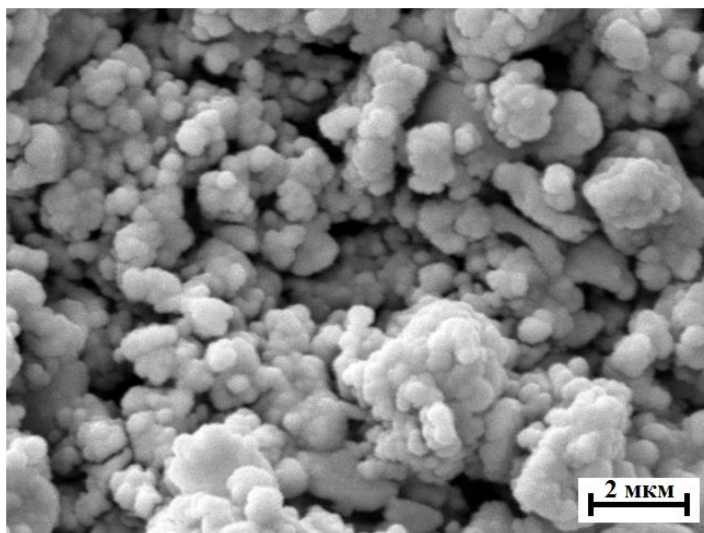


Рисунок 4.3 – Микрофотография пигмента №13 системы $\text{MgO-ZnO-Co}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ на основе $\text{Al}(\text{OH})_3$, растровое изображение (Philips SEM 515)

На рисунке 4.4 представлена рентгенограмма пигментов на основе алюмокобальтовой шпинели системы $\text{MgO-ZnO-Co}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ на основе $\text{Al}(\text{OH})_3$. Для качественного перемешивания шихты применяли предварительную механоактивацию на планетарной мельнице МЗ в течение 60 сек.

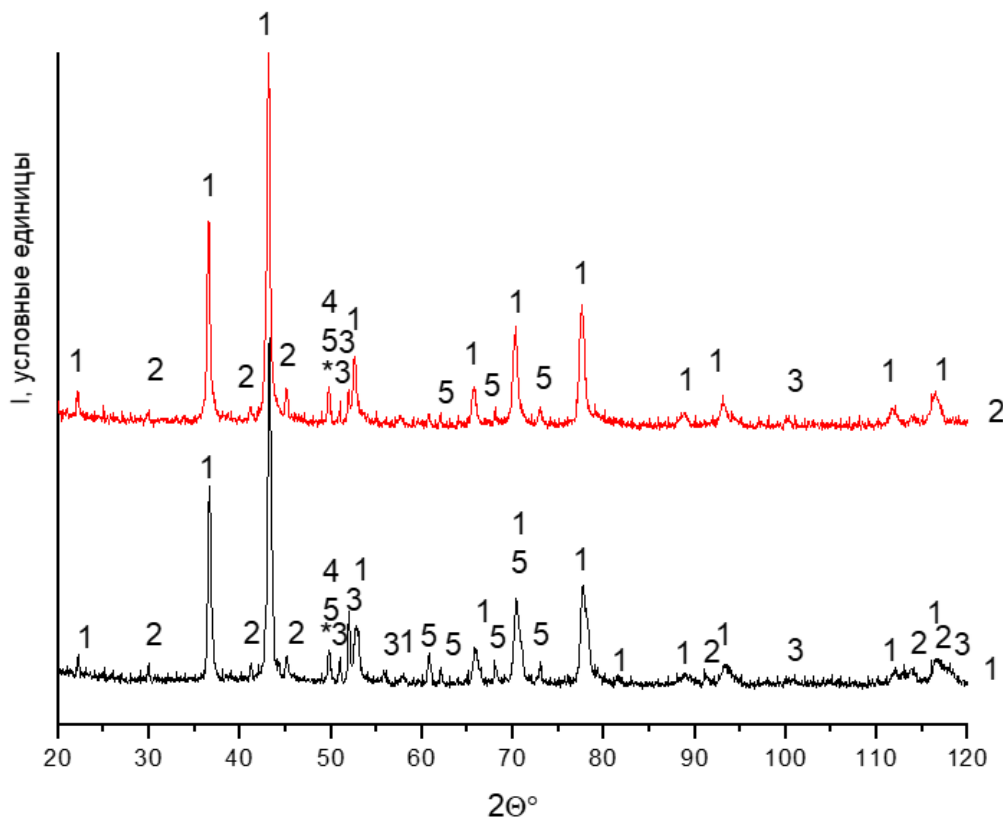


Рисунок 4.4 – Рентгеновские дифрактограммы пигментов на основе алюмокобальтовой шпинели: голубые пигменты №13 (кривая 1), №14 (кривая 2) (системы $\text{MgO-ZnO-Co}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ на основе $\text{Al}(\text{OH})_3$) с предварительной мехактивацией в течение 60 сек на планетарной мельнице МЗ, синтез из $\text{Al}(\text{OH})_3$, 1) алюмокобальтовая шпинель $\text{Mg}_x\text{Zn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{Al}_2\text{O}_4$ (твердый раствор $\text{MgAl}_2\text{O}_4 + \text{CoAl}_2\text{O}_4 + \text{ZnAl}_2\text{O}_4$), 2) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Rhombohedral), 3) Co (Hexagonal), *3) Co (Cubic), 4) $\text{Al}(\text{OH})_3$ -гипс, 5) $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$

Результаты РФА составов пигментов №13 и №14 (системы $\text{MgO-ZnO-Co}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ на основе $\text{Al}(\text{OH})_3$) показали, что они имеют схожий состав, это твердые растворы шпинелей $\text{Mg}_x\text{Zn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{Al}_2\text{O}_4$. На уровне шумов определяются Co, различные модификации оксида Al, возможно, гипс и $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$.

ИК-спектроскопические исследования, проведенные на спектрофотометре ИК-Фурье 5700 подтверждает образование твердого раствора шпинелей $Mg_xZn_yCo_{1-x-y}Al_2O_4$ (рис. 4.5).

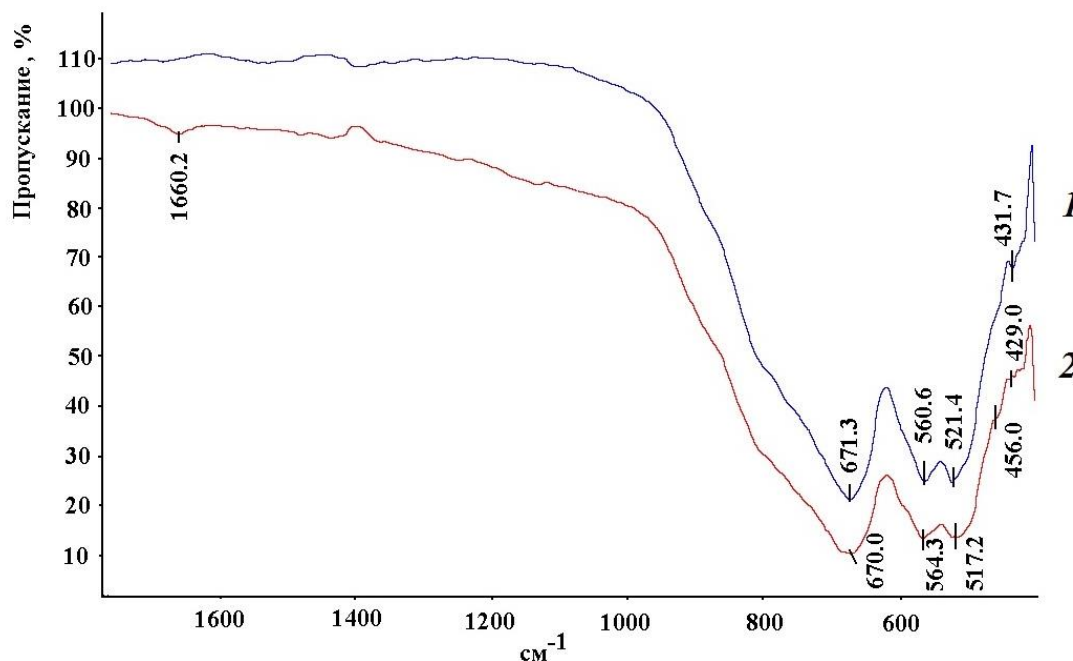


Рисунок 4.5 – ИК-спектры пигментов №13 и №14 (системы $MgO-ZnO-Co_3O_4-Al_2O_3$ на основе $Al(OH)_3$), механоактивация 60 сек.

Как видно, синтезированные пигменты имеют структуру шпинели. Колебания тетраэдрических групп $(Mg, Co)O_4$, характерные для шпинелей, проявляются на частотах $670,0\text{ см}^{-1}$ и $671,3\text{ см}^{-1}$, тогда как колебания октаэдрических групп AlO_6 алюмошпинелей наблюдаются на частотах $564,3\text{ см}^{-1}$ и $560,6\text{ см}^{-1}$. Содержание ZnO в шихтах пигментов составляет менее 2 мас. %, поэтому на ИК-спектрах изменения не фиксируются. Присутствие оксида алюминия в продуктах синтеза подтверждается колебаниями связей $\nu(Al-O)$ на частотах $429,4\text{ см}^{-1}$ и $431,7\text{ см}^{-1}$, а также колебаниями связей $Al-OH$ на частотах $517,2\text{ см}^{-1}$ и $521,4\text{ см}^{-1}$. Пик при $456,0\text{ см}^{-1}$ (кривая 2) соответствует колебанию связи $\nu(Al-O)$ в $\alpha-Al_2O_3$, которая входит в состав пигмента.

Последующие исследования были проведены с уменьшенным содержанием Al в шихте.

На рисунке 4.6 представлена термограмма СВС кобальтсодержащего пигмента шпинельного типа состав №14 (образцы 40 мм). Наблюдалась скорость распространения волны горения $1 \div 2$ мм/сек, максимальная температура синтеза ~ 1180 °С. Наблюдался стационарный режим послойного горения, зона прогрева широкая, сам фронт горения размыт по ширине образца, что связано с эндотермическими эффектами разложения $\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

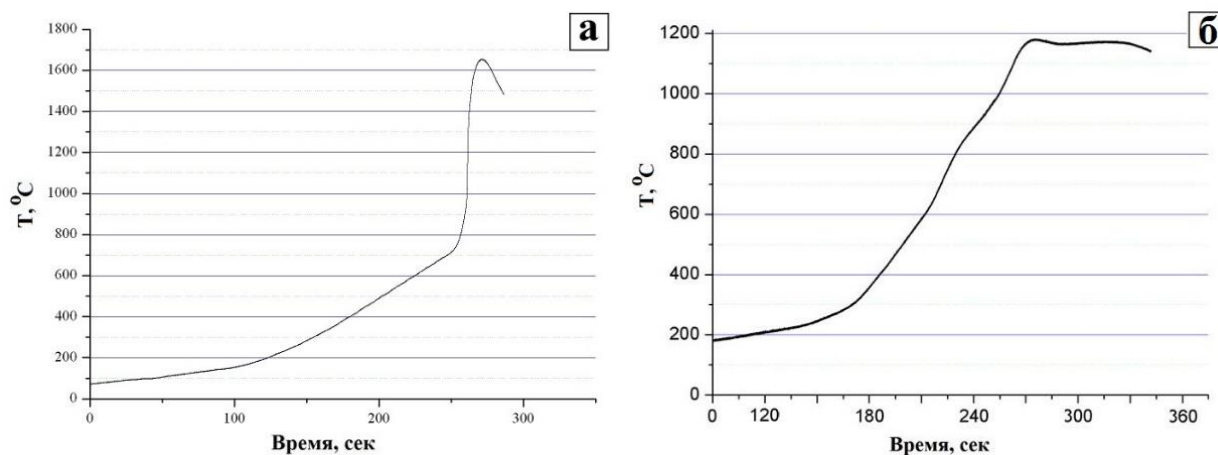


Рисунок 4.6 – Термограмма СВ-синтеза пигмента системы $\text{ZnO-MgO-Co}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$, а) синтез на основе Al_2O_3 ; б) на основе $\text{Al}(\text{OH})_3$

Как видно из приведенных термограмм замена Al_2O_3 в системе $\text{ZnO-MgO-Co}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ (рис. 4.6, а) на $\text{Al}(\text{OH})_3$ (рис. 4.6, б) снижает максимальную температуру синтеза пигментов на ~ 470 °С. Температура измерялась вольфрам-рениевой термопарой, помещенной внутрь образца.

На рисунке 4.6, б наблюдается широкая зона догорания, в которой продолжают химические реакции как правило не влияющие на скорость распространения основного фронта горения, в частности протекают пост процессы, в результате которых наблюдаются перестройка структур и рост кристаллов.

Для лучшего понимания процессов, протекающих в результате СВ-синтеза пигментов шпинельного типа, был проведен термический анализ на термоанализаторе TGA/DSC Q600 STD. На рисунке 4.7 представлены кривые ТГ, ДТГ, ДТА, ДСК термического анализа пигмента №14 на основе $\text{Al}(\text{OH})_3$.

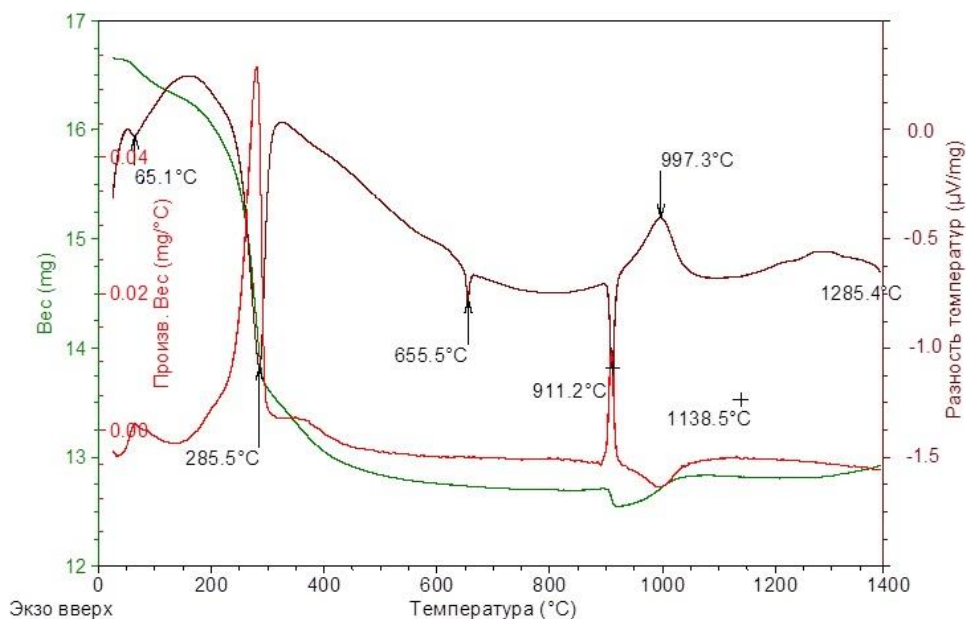


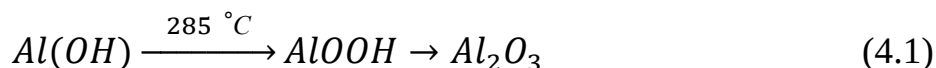
Рисунок 4.7 – Кривые ТГ, ДТГ, ДТА термического анализа пигмента № 14 системы $\text{MgO-ZnO-Co}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ на основе $\text{Al}(\text{OH})_3$

В таблице 4.3 представлены стадии термического превращения шихты пигмента №14 (система $\text{MgO-ZnO-Co}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ на основе $\text{Al}(\text{OH})_3$) при его нагреве до 1400 °С.

Таблица 4.3 – Стадии термического превращения шихты пигмента №14 системы $\text{MgO-ZnO-Co}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ на основе $\text{Al}(\text{OH})_3$ при его СВ-синтезе

№	T, °C	Протекающий процесс	Примечание
1	65,1	Потеря адсорбированной воды	эндоэффект
2	285,5	$\text{Al}(\text{OH})_3$ (гиббсит) $\rightarrow$ $\gamma\text{-AlOOH}$ (бемит)	эндоэффект
3	~ 400	Разложение $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	эндоэффект
4	400÷800	$\gamma\text{-AlOOH}$ (бемит) $\rightarrow$ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \delta\text{-Al}_2\text{O}_3$	размытый
5	655,5	Плавление алюминия	эндоэффект
6	911,2	Разложение $\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{CoO}$	эндоэффект, потеря массы
7	997,3	Окисление алюминия	экзоэффект
8	1138,5	Начало синтеза шпинелей	экзоэффект

Эндотермические процессы потерь адсорбированной и химически связанной воды протекают в несколько этапов (№ 1,2,4 таблица 4.3). Разложение нитрата магния, входящего в состав шихты, происходит при ~ 400 °С. Начиная с 220–380 °С с максимумом 285,5 °С гиббсит переходит в бемит.



Дальнейший нагрев приводит к образованию Al_2O_3 .

Термическое разложение нитрата магния протекает по реакции 3.5 (см. главу III).

При ~ 655 °С наблюдается плавление алюминия. Разрушение оксида Co_3O_4 на CoO фиксируется при ~ 911 °С, после чего протекают процессы окисления алюминия через прямое окисление алюминия и алюмотермическую реакцию. Синтез шпинелей начинается при ~ 1138 °С и достигает своего максимума при 1300 °С.

Следует отметить, что в процессе протекания скоростных СВС процессов формируются пигменты дисперсностью 1–2 мкм с цветовыми характеристиками хорошего качества. На рисунке 4.8 представлена микроструктура пигмента №14 на основе $Al(OH)_3$, подтверждающая мелкодисперсную структуру продукта СВ-синтеза (Philips SEM 515).

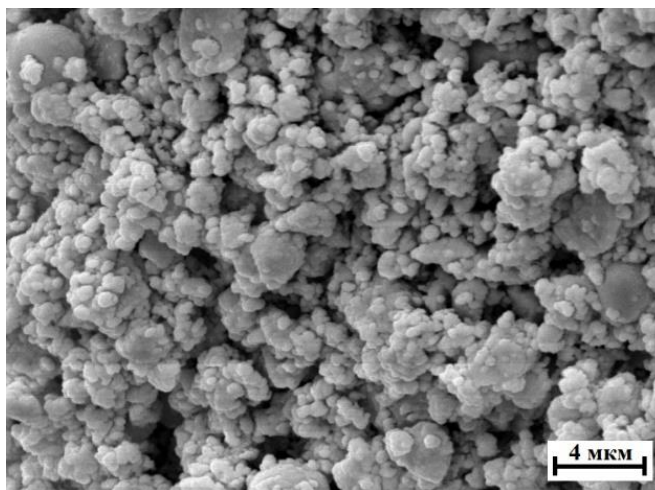


Рисунок 4.8 – Микрофотография пигмента №14 системы $MgO-ZnO-Co_3O_4-Al_2O_3$ (измельчение шихты в планетарной мельнице МЗ в течение 60 сек), синтез из $Al(OH)_3$ (Philips SEM 515)

Измерение распределения частиц по размерам в шпинельсодержащем пигменте №14 (система $\text{MgO-ZnO-Co}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ на основе $\text{Al}(\text{OH})_3$) показало, что максимум на гистограмме пигмента относится к частицам диаметром 0,9 мкм (рис. 4.9).

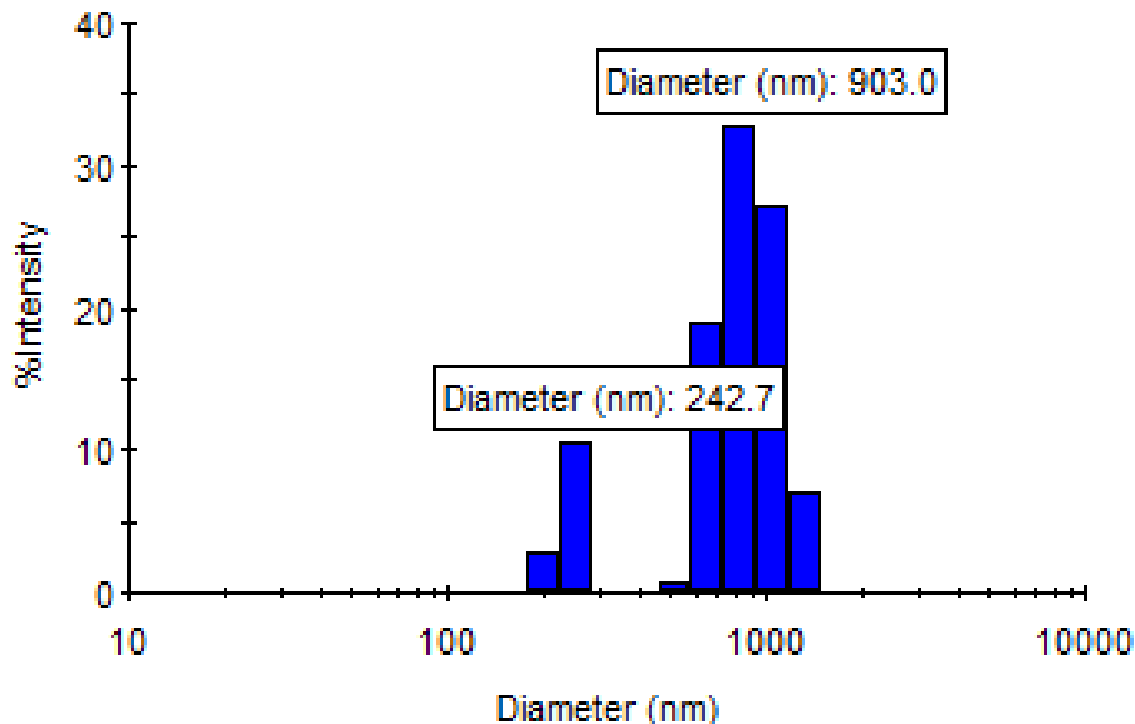


Рисунок 4.9 – Гистограмма распределения частиц по размерам пигмента №14 системы $\text{MgO-ZnO-Co}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ на основе $\text{Al}(\text{OH})_3$ (Delsa Max Pro)

В результате нагрева до $\sim 1000^\circ\text{C}$ этого же состава в печи, был получен пигмент с сероватым оттенком вследствие образования частично обращенной шпинели с более крупным размером частиц.

Аналогичные результаты по получению мелкодисперсных пигментов в волне горения в процессе СВС были получены в системе $\text{ZnO-Ni}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ при замене Al_2O_3 на $\text{Al}(\text{OH})_3$ в никельсодержащих пигментах. На рисунке 4.10 представлена дифрактограмма пигмента №52(ОН) на основе алюмохромоцинкникелевой шпинели системы $\text{ZnO-Ni}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ на основе $\text{Al}(\text{OH})_3$ с использованием мехактивации (МА) шихты в планетарной мельнице МЗ, применяемой для качественного перемешивания исходных компонентов.

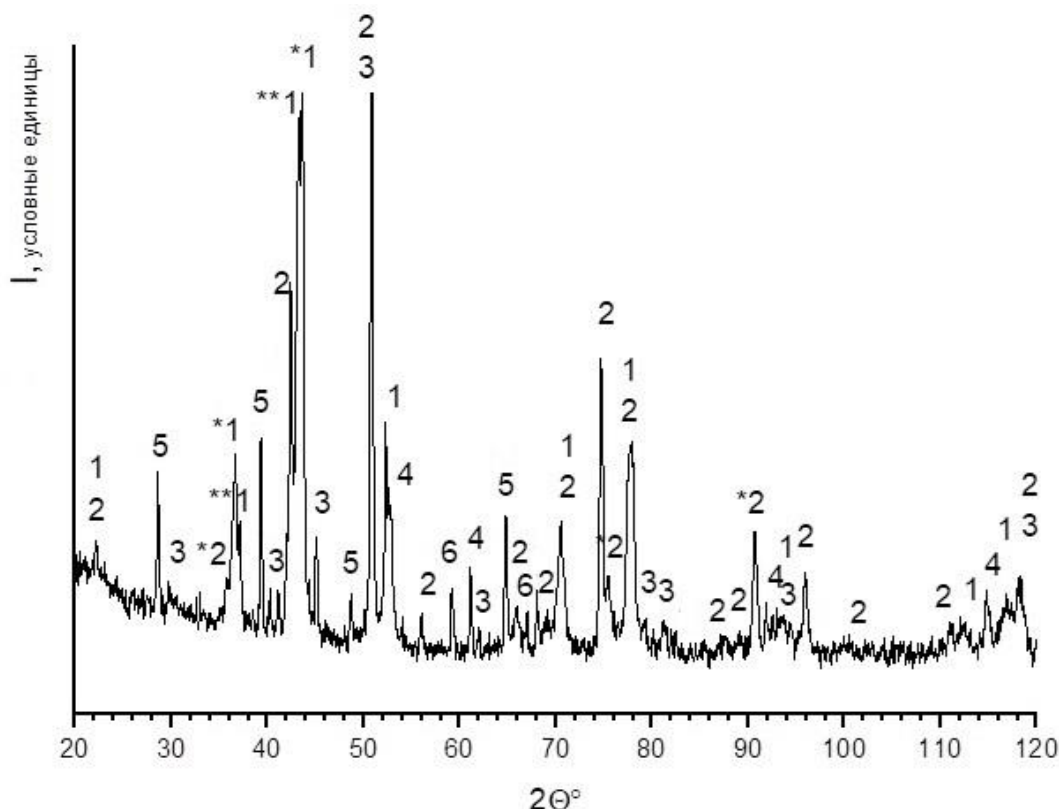


Рисунок 4.10 – Рентгеновская дифрактограмма пигмента 52(OH) системы ZnO-Ni₂O₃-Cr₂O₃-Al₂O₃ на основе Al(OH)₃, шихта которого состоит из смеси Ni₂O₃, Al(OH)₃, Al, ZnO, Cr₂O₃ и подвергалась МА в планетарной мельнице МЗ в течение 60 сек, где 1 – Zn_xNi_{1-x}Al₂O₄, *1 – ZnAl₂O₄, **1 – NiAl₂O₄, 2 – Zn_xNi_{1-x}Cr₂O₄, *2 – NiCr₂O₄ (Tetragonal), 3 – α-Al₂O₃ (Rhombohedral), 4 – Ni, 5 – Cr₂O₃, 6 – θ-Al₂O₃

Результаты РФА пигмента №52(OH) системы ZnO-Ni₂O₃-Cr₂O₃-Al₂O₃ 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 оксиды Cr₂O₃, θ-Al₂O₃ и α-Al₂O₃.

На рисунке 4.11 представлены термограммы кривых состава пигмента №52 на основе Al₂O₃ и пигмента №52(OH) на основе Al(OH)₃. Температурные измерения проводились вольфрам-раневой термопарой, помещенной в центр образцов диаметром 40 мм. Как показали исследования, разница максимальных температур составляет ~ 500 °С. Надо отметить, что для составов с Al(OH)₃ требуется большее количество подводимого тепла, необходимое для удаления адсорбированной и

химически связанной воды в гидроксиде алюминия $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, вследствие чего происходит снижение температуры образца при его горении. Так, например на образцах с меньшим диаметром (15–20 мм) для инициации процесса горения, достаточно прогреть шихту до $\sim 550\div 600^\circ\text{C}$.

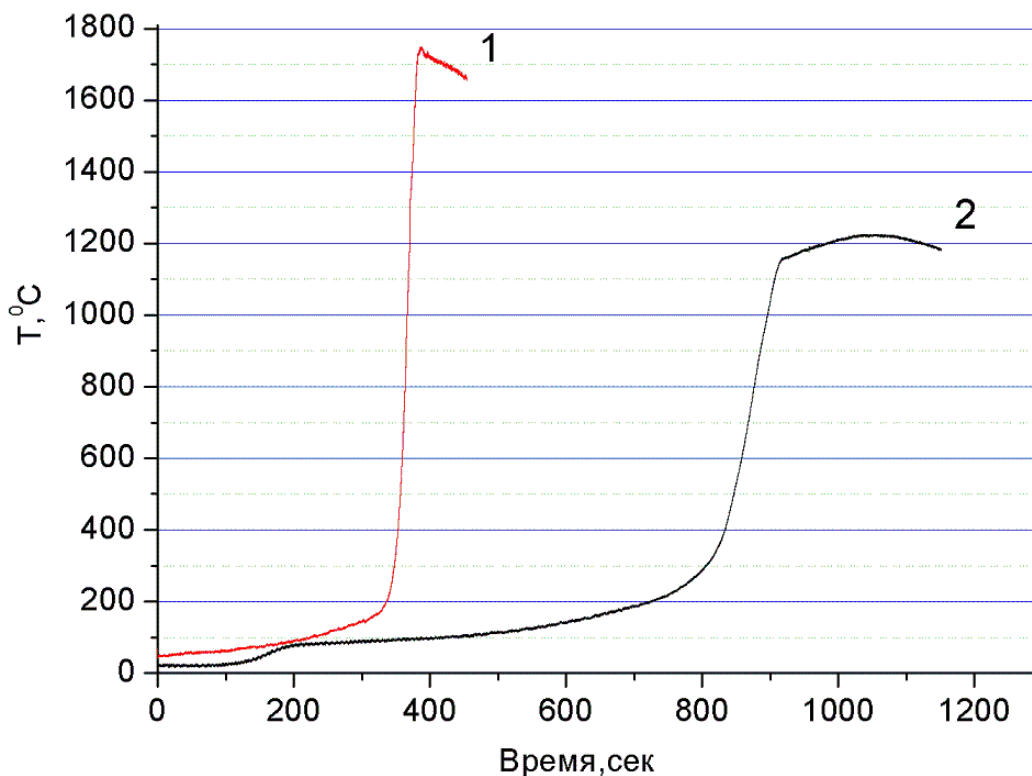


Рисунок 4.11 – Термограммы СВ-синтеза пигментов системы $\text{ZnO-Ni}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (кривая 1) и $\text{ZnO-Ni}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ на основе $\text{Al}(\text{OH})_3$ (кривая 2)

С применением $\text{Al}(\text{OH})_3$ в составе шихты пигмента 52(OH), как и в случае кобальтсодержащих пигментов, на кривой 2 рисунка 4.11 наблюдается обширная зона догорания, связанная со структурными перестройками в составе шпинели.

Для лучшего понимания процессов, протекающих во время синтеза, был проведен термический анализ на термоанализаторе TGA/DSC Q600 STD. На рисунке 4.12 представлены кривые ТГ, ДТА, ДСК термического анализа пигмента №52(OH), состав шихты которого состоит из смеси Cr_2O_3 , Ni_2O_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, ZnO , Al . Исследование протекающих при синтезе реакций проводили в интервале температур $25\text{--}1400^\circ\text{C}$ на воздухе со скоростью нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$.

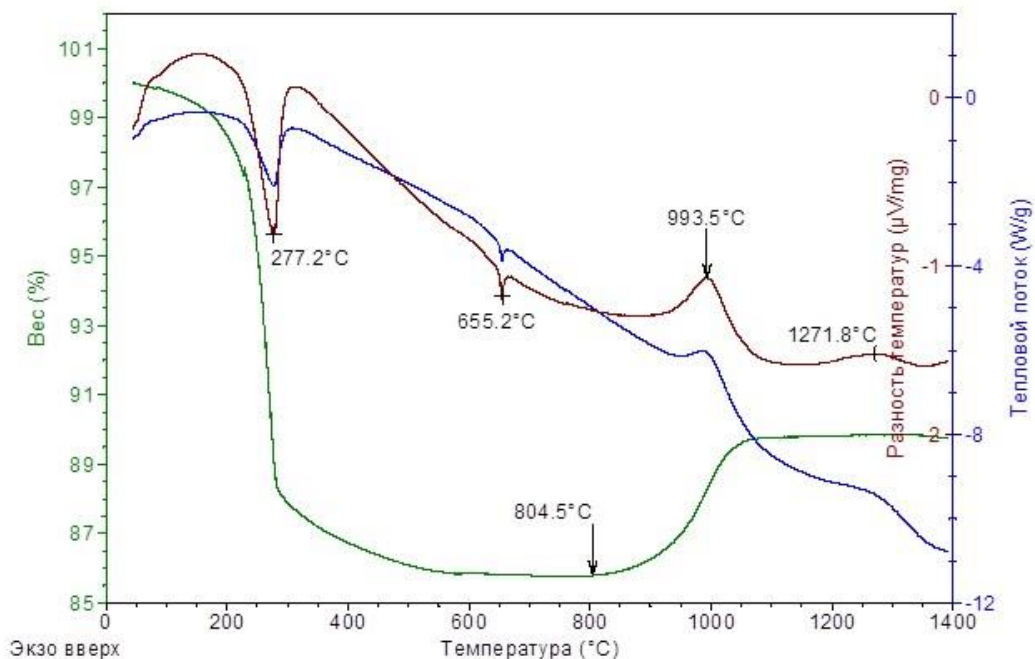
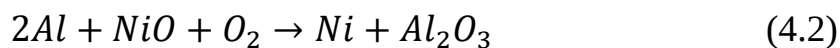
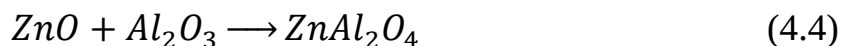


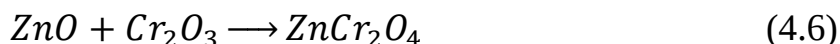
Рисунок 4.12 – Кривые ТГ, ДТА, ДСК термического анализа пигмента №52(OH) системы $\text{ZnO-Ni}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ на основе Al(OH)_3

Термический анализ пигмента №52(OH) системы $\text{ZnO-Ni}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ на основе Al(OH)_3 показал, что при температуре $\sim 277^\circ\text{C}$ происходит разложение гидроксида алюминия Al(OH)_3 с образованием бемита $\gamma\text{-AlOOH}$. Потеря массы в температурном интервале $300\text{--}600^\circ\text{C}$ связано с разложением бемита AlOOH до оксида алюминия Al_2O_3 и частичном разложении Ni_2O_3 до NiO . При $\sim 655^\circ\text{C}$ наблюдается фазовый переход, связанный с плавлением алюминия, и при $\sim 994^\circ\text{C}$ наблюдаются экзоэффект (кривая ДТА) и возрастание массы (кривые ТГ и ДТГ), обусловленные окислением алюминия через прямое окисление и термитную реакцию (реакции 4.3 и 4.2).



Образование алюмошпинелей шпинелей ($\text{Zn}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Cr}_2\text{O}_4$ и $\text{Zn}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Al}_2\text{O}_4$) начинается при 1100°C и протекает следующим образом:





Сходство параметров решетки структуры шпинели приводит к образованию твердых растворов замещения $\text{Zn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Cr}_y\text{Al}_{2-y}\text{O}_4$.

При температуре $\sim 1272^\circ\text{C}$ наблюдается увеличение массы, связанное с окислением никеля, выделившегося во время синтеза.



Методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDS) было подтверждено наличие частиц никеля, покрытых оксидным слоем (рис. 4.13).

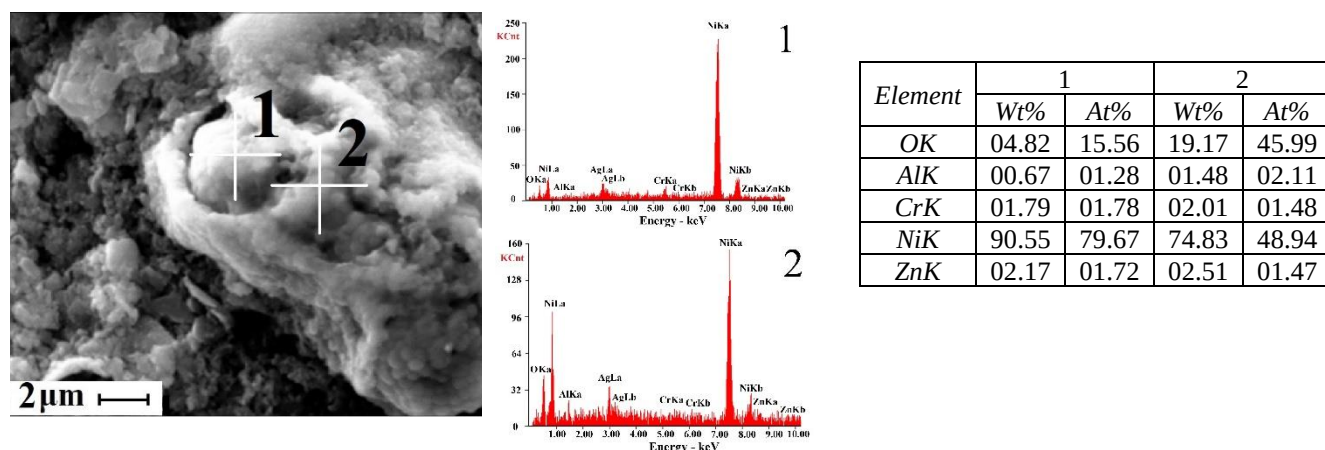


Рисунок 4.13 – SEM-микрофотография шлифа и EDS-анализ образца на основе $\text{Al}(\text{OH})_3$ шпинели системы $\text{ZnO-Ni}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, где (1) – Ni, (2) – NiO (Philips SEM 515)

Исследование микроструктуры пигмента №52(OH) в характеристических лучах показало, что его состав не однороден, но преобладающей фазой являются шпинели переменного состава $\text{Zn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Cr}_y\text{Al}_{2-y}\text{O}_4$. Идентификация включений, проведенная на рентгеноспектральном микроанализаторе Camebax - Microbeam позволила определить следующие примеси: NiO; Ni; $\text{CrO}_{1,7}$; CrO_2 ; Al; Al_2O_3 (рис. 4.14). Объемная локальность метода составляет $0,1\text{--}0,3\text{ мкм}^3$, абсолютная локальная чувствительность $10^{-12}\text{--}10^{-16}\text{ г}$, относительная чувствительность $2\cdot 10^{-1}\text{--}10^{-3}\text{ \%}$.

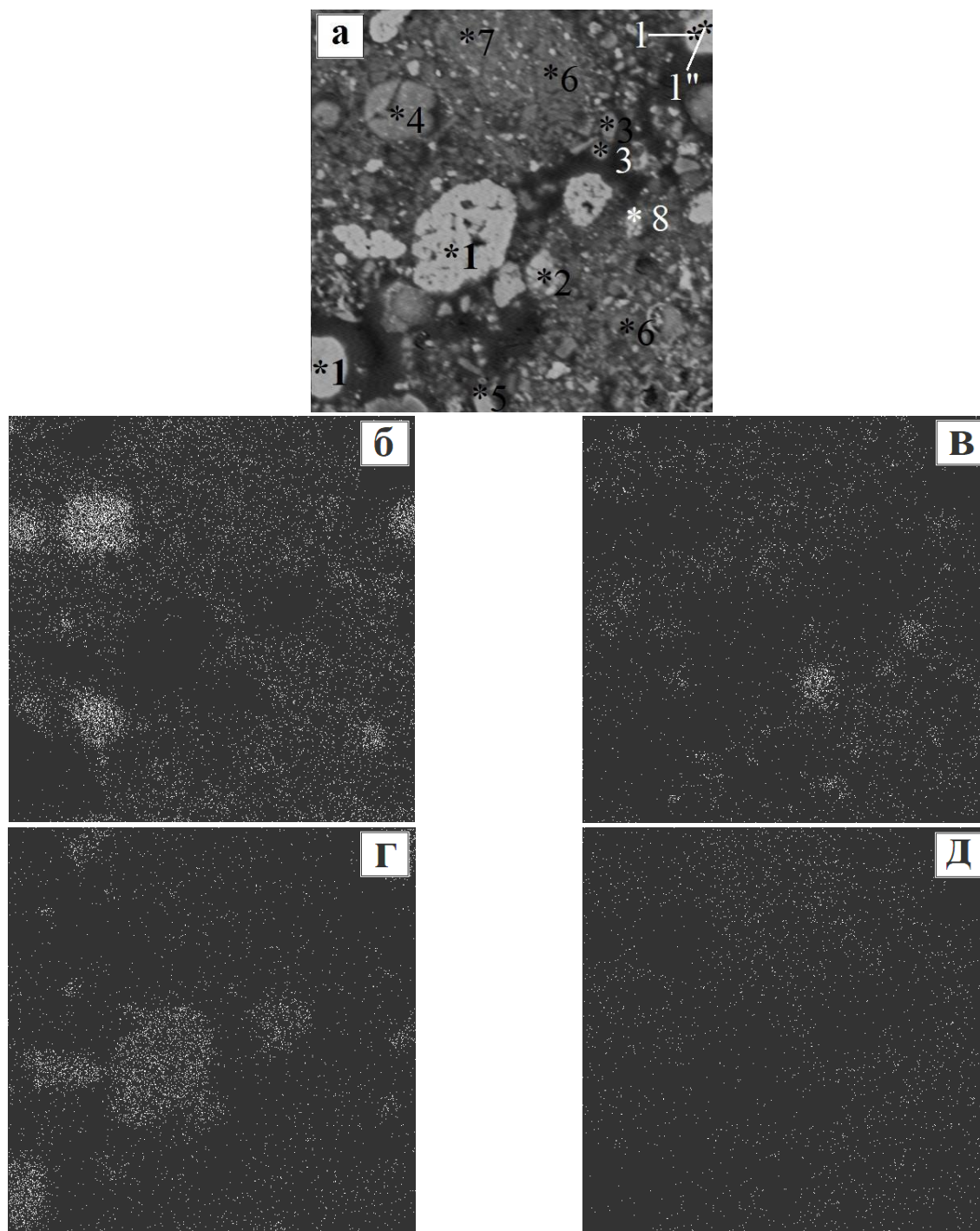


Рисунок 4.14 – Микрофотографии структуры синтезируемого пигмента 52(OH) система $\text{ZnO-Ni}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ на основе Al(OH)_3 без использования механоактивации шихты (Camebax), а) 1 – NiO , 1'' – Ni ; 2 – $\text{CrO}_{1,7}$; 3 – $\text{Zn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ ($0,3 \leq x \leq 0,75$); 4 – $\text{Al+Al}_2\text{O}_3$; 5 – Al_2O_3 ; 6 – твердый раствор переменного состава $(\text{Zn}_x\text{Ni}_{1-x})(\text{Cr}_y\text{Al}_{2-y})\text{O}_4$; 7 – твердый раствор переменного состава $(\text{Zn}_x\text{Cr}_y\text{Ni}_{1-x-y})(\text{Cr}_z\text{Al}_{2-z})\text{O}_4$; 8 – CrO_2 ; Съёмка в характеристических рентгеновских лучах: б) Al:K_α , в) Cr:K_α , г) Ni:K_α , д) Zn:K_α

Наличие соединений хрома нестехиометрического состава, например $\text{CrO}_{1,7}$ указывает на более сложный механизм протекающих окислительно – восстановительных реакций. О существовании таких соединений хрома указывается в литературе [120]. Согласно ряду активности металлов (для температуры 1000 K): Ca, Mg, Be, Al, Zr, Ti, Si, V, Nb, Mn, Cr, Mo, Fe, Co, Ni, Pb, Cu, Ag, в котором каждый предыдущий металл является восстановителем оксидов всех последующих, алюминий может восстановить до металла как хром, так и никель [121]. РФА показал, что в процессе СВ-синтеза выделился никель. В данном случае важную роль играет сила связи катиона с анионом. Энергия разрыва химических связей (энергия диссоциации) для CrO составляет 423,3 кДж/моль, а для NiO – 360,0 кДж/моль. Таким образом, для выделения металлического никеля затрачивается меньше энергии [26].

Шпинельная фаза является неоднородной, наряду с алюмошпинелями $\text{Zn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ ($0,3 \leq x \leq 0,75$) определяются хромошпинели переменного состава $\text{Zn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Cr}_y\text{Al}_{2-y}\text{O}_4$ ($y < 2$) и $\text{Zn}_x\text{Cr}_y\text{Ni}_{1-x-y}\text{Cr}_z\text{Al}_{2-z}\text{O}_4$. В процессе синтеза хром Cr^{3+} окисляется до Cr^{4+} . Микрорентгеноспектральный анализ подтверждает наличие небольших вкраплений CrO_2 . Неустойчивый оксид CrO_2 , имеет структуру рутила и может встраиваться в структуру шпинелей.

Предварительная механоактивация шихты с использованием $\text{Al}(\text{OH})_3$ приводит к уменьшению примесного состава пигмента.

На рисунке 4.15 приведены ИК-спектры зеленых пигментов составов №52 и №52(OH) (ИК-Фурье спектрометр Nicolet 5700). В обоих случаях применяли мехактивацию в планетарной мельнице МЗ в течение 60 сек. Характер кривых ИК-спектров зафиксированных колебании связей тетраэдрически координированного никеля NiO_4 при $\sim 697 \text{ см}^{-1}$ и октаэдрически координированных алюминия и хрома $[(\text{AlCr})\text{O}_6]$ около 530 см^{-1} , что характерен для структуры шпинели.

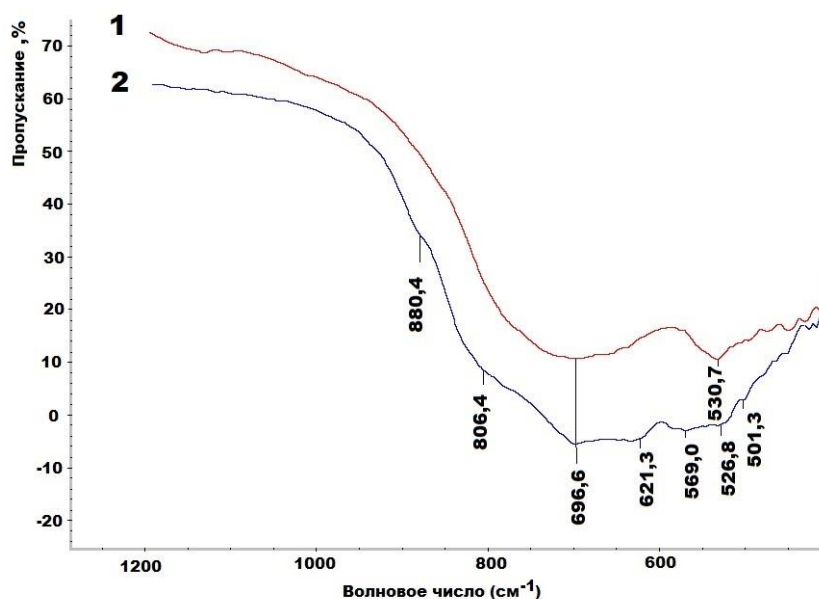


Рисунок 4.15 – ИК спектры: 1 – пигмент №52(система $\text{ZnO-Ni}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$),
2 – пигмент №52(OH) (система $\text{ZnO-Ni}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ на основе Al(OH)_3)

Колебания тетраэдрически координированного цинка совпадают с колебаниями $[(\text{AlCr})\text{O}_6]$ [82, 94]. Незначительная полоса поглощения при $\sim 450 \text{ см}^{-1}$ указывает на образование в составе продукта примеси корунда $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Оксид хрома Cr_2O_3 проявляется колебаниями связи $\nu(\text{Cr-O})$ при $621,3$ и $569,0 \text{ см}^{-1}$. Наличие тетраэдрически координированного алюминия $[\text{AlO}_4]$ при $880,4 \text{ см}^{-1}$ и $806,4 \text{ см}^{-1}$ указывает на присутствие также других полиморфных модификаций оксида алюминия, в частности $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ и частично обращенной шпинели [102]. В этом же интервале проявляются колебания тетраэдрически координированного хрома $[\text{CrO}_4]$, что указывает на частично обращенную структуру шпинели, в которой катионы хрома могут занимать как тетраэдрические, так и октаэдрические пустоты.

Анализ микрофотографии шлифа зеленого пигмента №52(OH) системы $\text{ZnO-Ni}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ на основе Al(OH)_3 (Axiovert 200M) показал, что шпинель преимущественно состоит из твердых растворов алюмошпинели $\text{Zn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ (голубая область) и алюмохромовой шпинели $\text{Zn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Cr}_y\text{Al}_{2-y}\text{O}_4$ (зеленая область), присутствует никель Ni окруженный оболочкой оксида никеля NiO (рис. 4.16).

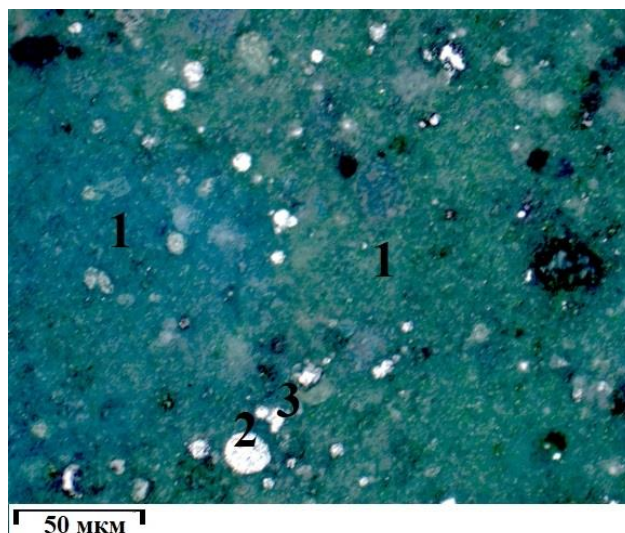


Рисунок 4.16 – Микрофотография шлифа зеленого пигмента №52(OH) шпинельного типа системы $\text{ZnO-Ni}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ на основе Al(OH)_3 (Axiovert 200M) с использованием МА шихты, где 1 – твердый раствор шпинели $\text{Zn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Cr}_y\text{Al}_{2-y}\text{O}_4$; 2 – Ni; 3 – NiO; 4 – поры. Фотографии синтезированных пигментов представлены на рис 4.17.



Рисунок 4.17 – Фотографии продуктов СВ-синтеза пигмента №52(OH) системы $\text{ZnO-Ni}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ на основе Al(OH)_3

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 Al(OH)_3 формируются пигменты дисперсностью 3–5 мкм с качественными цветовыми характеристиками. На рисунке 4.18 представлена микроструктура пигмента №52(OH), подтверждающая мелкодисперсную структуру СВС продукта. Исследование проводилось с помощью растровой электронной микроскопии (Philips SEM 515).

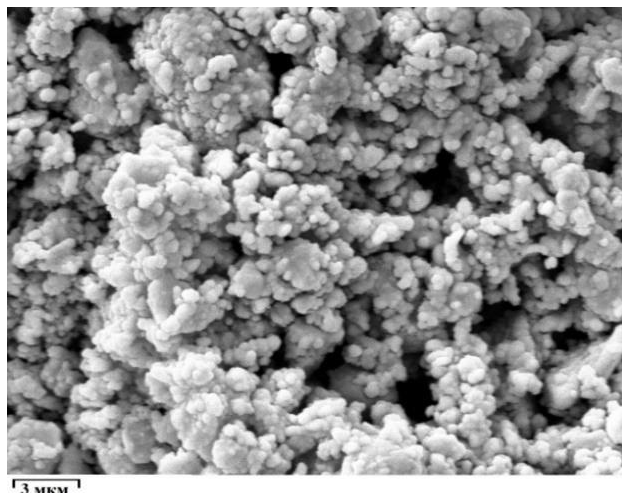


Рисунок 4.18 – Микрофотография пигмента №52(OH) системы $\text{ZnO-Ni}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (измельчение шихты 60 сек в планетарной мельнице МЗ), синтез из $\text{Al}(\text{OH})_3$ (Philips SEM 515)

Измерение распределения частиц по размерам в шпинельсодержащем пигменте №52(OH) системы $\text{ZnO-Ni}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ на основе $\text{Al}(\text{OH})_3$ показало, что максимум на гистограмме пигмента относится к частицам диаметром 0,9 мкм (рис. 4.19).

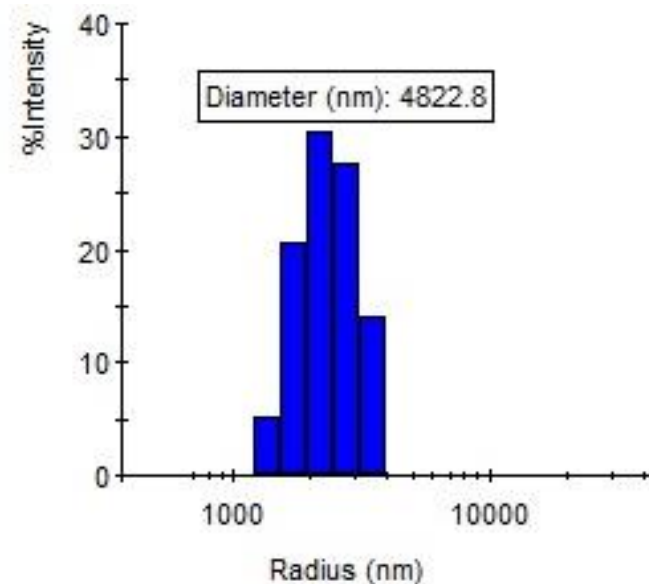


Рисунок 4.19 – Гистограмма распределения частиц по размерам пигмента №52(OH) системы $\text{ZnO-MgO-Co}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ на основе $\text{Al}(\text{OH})_3$ (Delsa Max Pro)

Проведенные исследования показали, что температура СВ-синтеза при неизменном содержании других компонентов определяется отношением гидроксида алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$ и алюминия Al в исходной смеси. При этом оптимальным является отношение $\text{Al}(\text{OH})_3:\text{Al} \sim 9:11$ и образуются

мелкодисперсные 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°C и выше. В исходной шихте никельсодержащих пигментов мелкодисперсная структура образуется при соблюдении отношения $(\text{Al}(\text{OH})_3+\text{Cr}_2\text{O}_3):\text{Al}=\sim 8,7\div 10$.

4.2 Влияние оксида TiO_2 на СВ-синтез пигментов

Диоксид титана благодаря своим выдающимся техническим характеристикам – высокой разбеливающей способности, термо- и светостойкости – является самым популярным белым пигментом. Его традиционно используют для получения светлых оттенков из цветных красок. Диоксид титана не только придает белый цвет и яркость, но и повышает укрывистость покрытия, защищает его от вредного воздействия ультрафиолета и предотвращает пожелтение окрашенной поверхности. Кроме того, он применяется для создания цветных пигментов. Пигменты на основе TiO_2 находят широкое применение в производстве керамики, пластмасс, химических волокон, резины, бумаги, полиграфических красок, строительных материалов, неорганических глазурей и эмалей, косметики и многих других изделий.

Чистый диоксид титана – это твердое бесцветное кристаллическое вещество, в тонко измельченном состоянии – белый порошок. Диоксид титана известен своей полиморфностью: он может существовать в трех формах — брукит (ромбическая сингонии), рутил и анатаз (тетрагональная сингонии). В каждой форме атомы титана находятся в центре октаэдра, окруженного шестью атомами кислорода, однако пространственная ориентация этих октаэдров различается: у анатаза четыре общих ребра на октаэдр, у рутила — всего два. Элементарная ячейка анатаза содержит четыре молекулы, тогда как у рутила их две. Анатаз превращается в рутил при температуре $915\text{--}950^\circ\text{C}$, но получаемый таким образом

рутил характеризуется повышенной абразивностью и меньшей дисперсностью. Для производства пигментов применяют как рутил, так и анатаз. Однако, рутил из-за более плотной упаковки ионов в кристаллах, используют чаще, он более термически стабилен.

Оксид титана TiO_2 рутильной формы, адсорбирует излучение ультрафиолетовой и коротковолновой области света, поэтому появляется незначительная нехватка отраженного коротковолнового синего цвета, что приводит к легкому желтоватому оттенку [122].

Для производства пигментов на основе диоксида титана используют следующие технологические схемы: хлорный, сульфатный способ и фторидная технология. Этими методами можно получать как анатоз, так и рутил. Сегодня хлорный способ стал доминирующим по причине возможности получения высококачественного пигмента с низким уровнем отходов [128, 130, 131].

Пигменты на основе титанатов кобальта получают преимущественно керамическим способом при нагреве шихты в течение 1 часа до 1350°C [7, 125, 126, 133, 137, 136, 135, 134, 138, 139].

Синтез пигментов шпинельного типа в системе $\text{MgO-ZnO-Co}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ проводили методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Составы шихт пигментов приведены в таблице 4.4.

Сходство параметров решеток и структур многих шпинелей позволяет образовывать между ними твердые растворы замещения (шпинелиды), что позволяет варьировать цветовой гаммой синтезированных пигментов.

Таблица 4.4 – 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_2O_3	Al	ZnO	Co_3O_4	TiO_2	MgO	
№12	64,81	11,11	3,09	19,14	0,0	1,85	Синий пигмент
№10	0,0	6,1	2,2	43,6	45,9	2,2	Зеленый пигмент

На основе оксидов TiO_2 , MgO , ZnO , Co_3O_4 , Al_2O_3 , нитрата магния $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и порошка алюминия марки АСД-4 методом СВС получены зеленые и бирюзовые пигменты. В качестве базового был взят синий пигмент системы $\text{MgO-ZnO-Co}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ (см. гл. III, таблица 3.1), где Al_2O_3 был заменен на TiO_2 анатазной формы.

Синтез проводили в стаканчиках из металлической сетки на воздухе при нормальном атмосферном давлении в градиентной печи сопротивления. Для синтеза титансодержащей шпинели использовали образцы шихты с насыпной плотностью. Поджиг осуществляли с боковой поверхности, где температура печи была максимальной. Тепло, переданное от спирали, инициировало химическую реакцию, вследствие чего возникала волна горения. Продукт при этом имел оплавленный вид, цвет измельченного продукта менялся с синего на темно-зеленый (рис. 4.20).

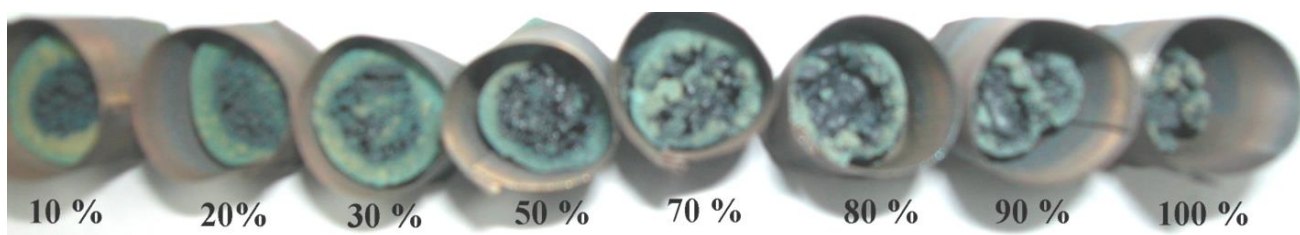


Рисунок 4.20 – Внешний вид образцов синтезированных пигментов при замещении Al_2O_3 на TiO_2 (мас. %) в исходной шихте системы $\text{MgO-ZnO-Co}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

На рисунках 4.21 (а, б) представлены термограммы СВС процессов синтеза пигментов УКЦМ-12, состоящего из смеси Al_2O_3 , Al , Co_3O_4 , MgO , ZnO , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (система $\text{MgO-ZnO-Co}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$) и №10, исходная шихта состоящая из смеси TiO_2 , Al , Co_3O_4 , MgO , ZnO , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (система $\text{MgO-ZnO-Co}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$). Как видно из термограмм, полная замена оксида Al_2O_3 на TiO_2 в составе шихты приводит к увеличению максимальной температуры синтеза пигментов с 1750°C до $\sim 1900^\circ\text{C}$. По мере увеличения содержания оксида титана продукт приобретает более оплавленный вид. Термограмма (рис. 4.21, б) имеет более сложный вид, что связано с протеканием не только химических реакций прямого окисления алюминия (см. гл. III, уравнение 3.6) и термитной реакцией

алюминия с оксидом кобальта (УКЦМ-12) (см. гл. III, уравнение 3.7), но и с осуществлением термитной реакции алюминия с TiO_2 .

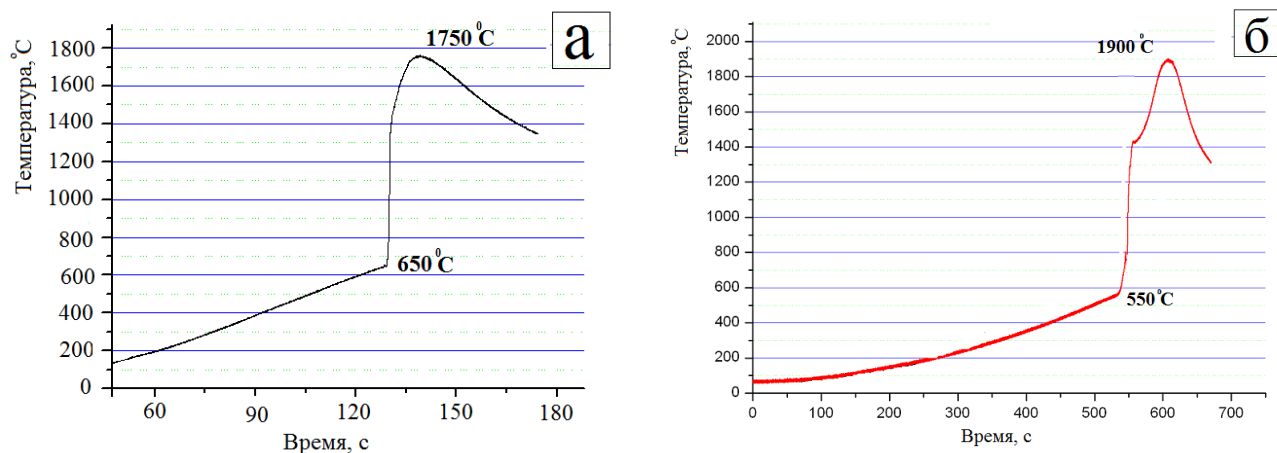
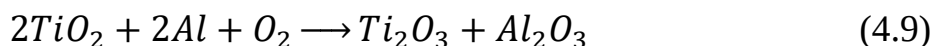


Рисунок 4.21 – Термограмма СВС-процесса получения:

а) пигмента УКЦМ-12 (система $MgO-ZnO-Co_3O_4-Al_2O_3$),

б) пигмента №10 (система $MgO-ZnO-Co_3O_4-TiO_2$)



Рентгенофазовый анализ показал, что основными фазами пигмента УКЦМ-12 системы $MgO-ZnO-Co_3O_4-Al_2O_3$ являются алюмомагнитоальминат и алюмокобальтовый шпинель (рис. 4.22).

Замена Al_2O_3 на TiO_2 приводит к образованию фаз $MgTi_2O_4$, $CoTi_2O_4$, $MgTi_2O_5$, $CoTi_2O_5$ и уменьшению фаз алюмошпинелей. Наблюдаются фазы Mg_2TiO_4 , Co_2TiO_4 и $Zn_xMg_yCo_{1-x-y}Al_2O_4$, а также фаза перовскита $CoTiO_3$. В качестве незначительных примесей обнаруживаются $\alpha-Al_2O_3$ и Co . На уровне шумов фиксируется фаза TiO_2 (Tetragonal). Металлический титан не обнаружен.

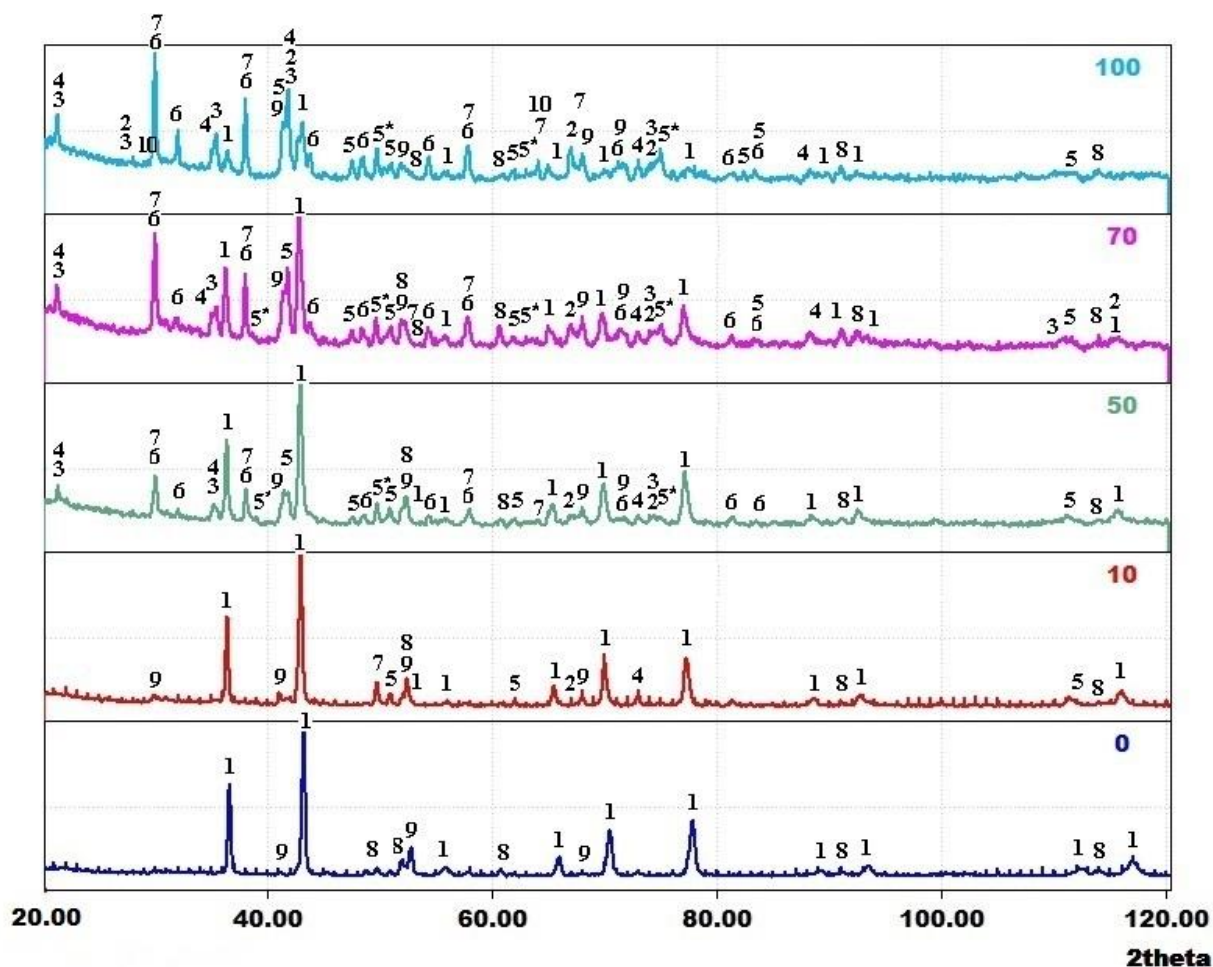


Рисунок 4.22 – Диффрактограммы продуктов синтеза пигментов системы $\text{MgO-ZnO-Co}_3\text{O}_4\text{-TiO-Al}_2\text{O}_3$, шихта которого состоит из оксидов TiO_2 , MgO , Co_3O_4 , Al_2O_3 , нитрата магния $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и порошка алюминия марки АСД-4, где 1 – 0 мас.%, 2 – 10 мас.%, 3 – 50 мас.%, 4 – 70 мас.%, 5 – 100 мас.% замещения Al_2O_3 на TiO_2 (мас.%) в исходной шихте, где 1 – $\text{Mg}_x\text{Co}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$, 2 – Co_2TiO_4 , 3 – Mg_2TiO_4 , 4 – CoTi_2O_4 , 4* – MgTi_2O_4 , 5 – CoTiO_3 , 5* – MgTiO_3 , 6 – MgTi_2O_5 , 7 – CoTi_2O_5 , 8 – Co , 9 – Al_2O_3

Расплавление продуктов связано не только с повышением максимальной температуры синтеза пигментов, но и с тем, что для титансодержащих пигментов характерны более низкие температуры плавления шпинелей (1470–1740 °C) по сравнению с алюмошпинелями (1960–2135 °C) [116, 123, 124]. В таблице 4.5 приведены физико-химические свойства титанатов, полтитанатов и алюмошпинелей.

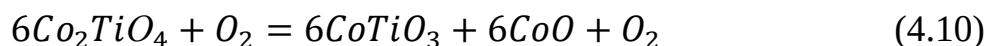
Таблица 4.5 – Физико-химические свойства шпинелей

Соединение	Цвет	T _{пл} , °C	ρ, г/см ³	ΔH [°] _{обр} , кДж/моль	Реакция получения
MgAl ₂ O ₄	белый	2135	3,55	–2307,8	$MgO + Al_2O_3 = MgAl_2O_4$
CoAl ₂ O ₄	синий	1960	4,4	–1988,73	$CoO + Al_2O_3 = CoAl_2O_4$
Mg ₂ TiO ₄ ортотитонат Mg	белый	1732	3,52	–2161,1	$2MgO + TiO_2 = Mg_2TiO_4$
Co ₂ TiO ₄ ортотитонат Co	зеленый	1574	5,1	–1444,3	$2CoO + TiO_2 = Co_2TiO_4$
MgTiO ₃ метатитонат Mg	белый	1565 (1630)	3,85	–1569,6	$MgO + TiO_2 = MgTiO_3$
CoTiO ₃ метатитонат Co	темно- зеленый	1470	5,0	–1205,9	$CoO + TiO_2 = CoTiO_3$
MgTi ₂ O ₅ дититонат Mg	белый	1652	3,58	–2511,2	$MgO + 2TiO_2 = MgTi_2O_5$

Как видно из рентгенограммы рисунок 4.221, у пигмента №10 основными фазами являются MgTi₂O₅, CoTi₂O₅, Co₂TiO₄ и Mg₂TiO₄. Образование преимущественно этих фаз закономерно и связано с термодинамическими характеристиками соединений (они имеют наибольшие значения энтальпий образования).

Структурные особенности синтезированных пигментов изучались с помощью оптического микроскопа Axiovert 200M. Микрофотография пигмента №10 системы MgO-ZnO-Co₃O₄-TiO₂ на основе титансодержащих шпинелей представлена на рисунке 4.23.

При высоких температурах синтеза титанаты магния и кобальта разлагаются на метатитанаты, имеющие структуру ильменита и более низкие температуры плавления (таблица 4.5), что приводит к спеканию продуктов.



Структура типа ильменита основана на плотнейшей гексогональной упаковке атомов кислорода, 2/3 октаэдрических пустот которой упорядоченно занимают атомы магния (кобальта) и титана. От близкой структуры корунда структура ильменита отличается закономерным чередованием атомов титана и магния (кобальта).

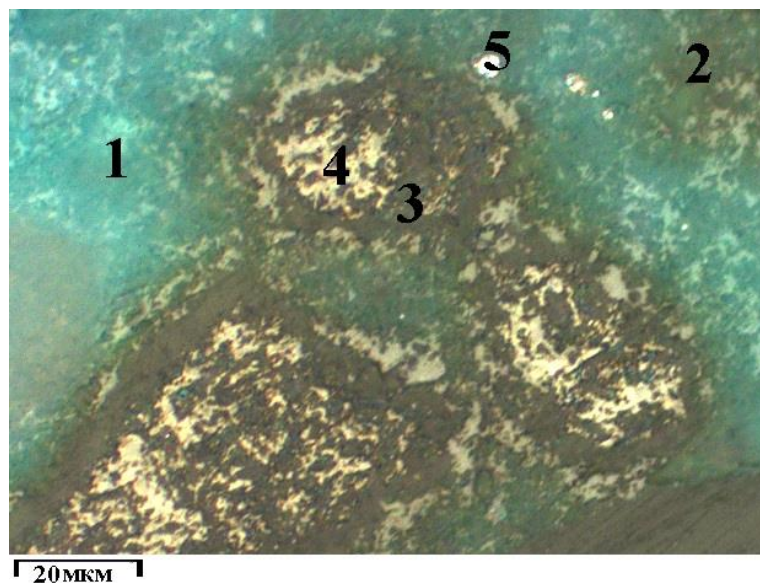


Рисунок 4.23 – Микрофотография шлифа зеленого пигмента №10 шпинельного типа на основе титанатов кобальта и магния системы $\text{MgO-ZnO-Co}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ (Axiovert 200M), где 1 – твердые растворы шпинелей титанатов и алюминатов кобальта и магния, 2 – CoTiO_3 , 3 – CoO , 4 – TiO_2 (рутил), 5 – Co

Кроме того, высокие температуры синтеза ($>1400^\circ\text{C}$) способствуют разложению метатитанатов до TiO_2 и CoO , о чем свидетельствуют серовато-желтые участки на микрофотографии пигмента №10 [127]. Темно-зеленые участки на шлифе относятся к фазе CoTiO_3 , а участки сине-зеленого цвета – к твердым растворам шпинелей титанатов и алюминатов кобальта и магния. Наблюдаются незначительные вкрапления металлического кобальта. Металлический титан не обнаруживается.

Для снижения максимальной температуры синтеза пигментов в работе были использованы три способа:

- а) введение в состав шихты инертного вещества в виде продукта;
- б) добавка оксида магния MgO ;
- в) добавка гидроксида алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Одним из способов снижения максимальной температуры синтеза является введение в состав шихты инертного вещества. Для этой цели использовался измельченный конечный продукт, вводимый в количестве 5, 10, 20, 40 мас. %. Синтезированные составы приведены в таблице 4.6.

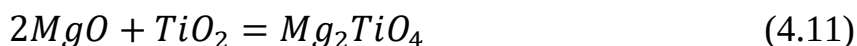
Таблица 4.6 – Компонентный состав шихт пигментов системе $\text{MgO-ZnO-Co}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ с добавками инерта

Пигмент	Содержание, мас. %						
	Al	ZnO	Co_3O_4	TiO_2	MgO	$\text{Al}(\text{OH})_3$	Инерт (конечный продукт)
№10	6,1	2,2	43,6	45,9	2,2	0,0	-
№10+5%(P)	5,8	2,1	41,4	43,6	2,1	0,0	5
№10+10%(P)	5,5	2,0	39,2	41,3	2,0	0,0	10
№10+20%(P)	4,9	1,8	34,9	36,7	1,8	0,0	20
№10+40%(P)	3,7	1,3	26,2	27,5	1,3	0,0	40
№10+10%MgO	5,5	2,0	39,2	41,3	12,0	0,0	-
№10+20%MgO	4,9	1,8	34,9	36,7	21,8	0,0	-
№10+30%MgO	4,3	1,5	30,5	32,1	31,5	0,0	-
№10+40%MgO	3,7	1,3	26,2	27,5	41,3	0,0	-
№10+30%MgO+5% $\text{Al}(\text{OH})_3$	4,1	1,5	29,0	30,5	30,0	5,0	-
№10+30%MgO+10% $\text{Al}(\text{OH})_3$	3,8	1,4	27,5	28,9	28,4	10,0	-
№10+30%MgO+20% $\text{Al}(\text{OH})_3$	3,4	1,2	24,4	25,7	25,2	20,0	-
№10+30%MgO+30% $\text{Al}(\text{OH})_3$	3,0	1,1	21,4	22,5	22,1	30,0	-
№10+20%MgO+5% $\text{Al}(\text{OH})_3$	4,6	1,7	33,1	34,9	20,7	5,0	-
№10+20%MgO+10% $\text{Al}(\text{OH})_3$	4,4	1,6	31,4	33,0	19,6	10,0	-
№10+20%MgO+20% $\text{Al}(\text{OH})_3$	3,9	1,4	27,9	29,4	17,4	20,0	-
№10+20%MgO+30% $\text{Al}(\text{OH})_3$	3,4	1,2	24,4	25,7	15,2	30,0	-

*Р- готовы продукт в качестве инерта.

Начиная с количества 10 мас. % инерта в шихте, зона спекшегося продукта (центральная часть образца) заметно уменьшалась, а синтезированный пигмент приобретал однородный зеленый цвет. При введении инерта в количестве 20 мас. % и более спекшихся участков в конечном продукте не наблюдалось.

Другим способом получения пигментов в мелкодисперсном состоянии с хорошими цветовыми характеристиками является введение в состав шихты дополнительно оксида магния MgO. Известно, что титанат магния Mg_2TiO_4 имеет самую высокую температуру плавления среди других титанатов, обнаруженных в составе пигмента №10. (таблица 4.5). Кроме того, он является пигментом белого цвета и способствует осветлению конечных СВС продуктов.



Оксид магния MgO вводили в количестве 10, 20, 30 и 40 мас. %. Составы шихт представлены в таблице 4.6. Наилучшие результаты получены при добавлении 30 мас. % MgO в шихту состава №10 системы $MgO-ZnO-Co_3O_4-TiO_2$. Наблюдалось равномерное распределение частиц пигмента, продукт синтезирован в мелкодисперсном состоянии с хорошими цветовыми характеристиками, спекшиеся участки в образцах не наблюдались.

Оксид MgO в процессе синтеза является инертном, а при высоких температурах участвует в образовании шпинелей, как на основе оксида титана, так и на основе Al_2O_3 , образующегося в процессе окисления алюминия.

На рисунке 4.24 представлен температурно-временной профиль синтеза титансодержащего пигмента при добавлении 30 мас. % MgO.

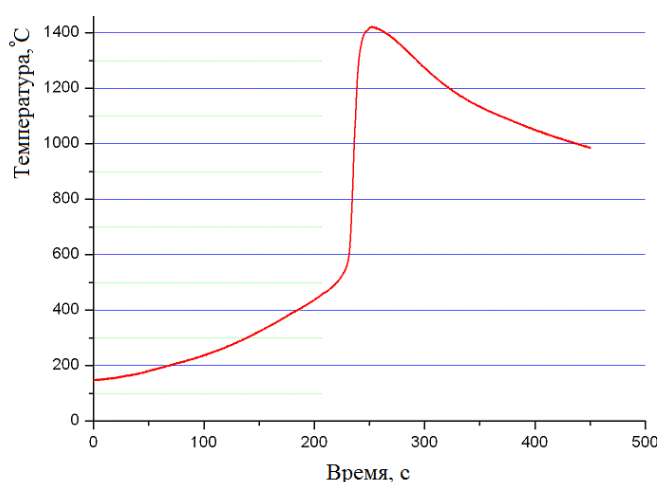


Рисунок 4.24 – Температурно-временной профиль СВ-синтеза титансодержащей шпинели состава №10+30 мас. % MgO, шихта которой состоит из смеси MgO, Co_3O_4 , TiO_2 , ZnO, $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и Al

Как видно из рисунка, синтез начинается при температуре ~ 500 °С и достигает максимальной температуры горения при ~ 1400 °С.

Рентгенофазовый анализ (рис. 4.25), проведенный на дифрактометре «ДРОН-2М», показал, что в результате синтеза образуется многофазный продукт, основными фазами которого являются твердые растворы на основе Co_2TiO_4 , $\text{Mg}_2\text{Ti}^{4+}\text{O}_4$ и $\text{MgTi}_2^{3+}\text{O}_4$, алюмошпинелей CoAl_2O_4 и MgAl_2O_4 имеющие структуру кубической шпинели, присутствуют также перовскитоподобные фазы CoTiO_3 , MgTiO_3 . На уровне шумов определяются кобальт Co и его оксид CoO. В центре образца наблюдаются фазы MgTi_2O_5 и корунда, в следствии более высоких температур синтеза.

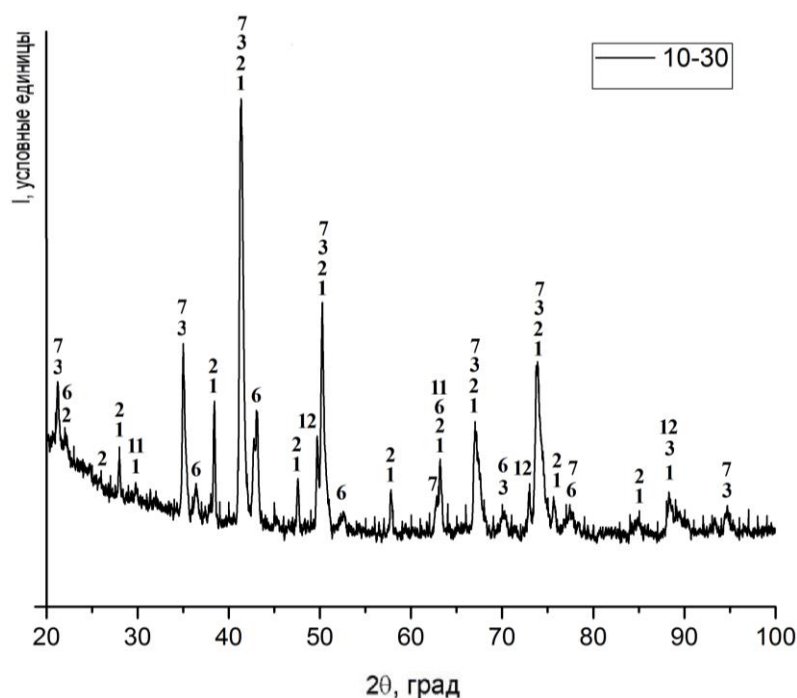


Рисунок 4.25 – Дифрактограмма продуктов синтеза титансодержащего СВС пигмента, шихта которого состоит из смеси MgO , Co_3O_4 , TiO_2 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ZnO и Al , 1 – CoTiO_3 , 2 – MgTiO_3 , 3 – Mg_2TiO_4 , 4 – Co_2TiO_4 , 5 – CoAl_2O_4 , 6 – MgAl_2O_4 , 7 – MgTi_2O_4 , 8 – Co , 9 – Al_2O_3 , 10 – MgTi_2O_5 , 11 – TiO_2 , 12 – CoO

Комплексный термический анализ пигмента № 10 + 30 мас. % MgO , состоящего из смеси MgO , ZnO , Co_3O_4 , TiO_2 , ZnO , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и Al , проведенный на термоанализаторе SDT Q600 фирмы “TA-Instruments”, позволил

проанализировать основные пути протекания химических реакций в исходной шихте в процессе синтеза пигмента (рис. 4.26).

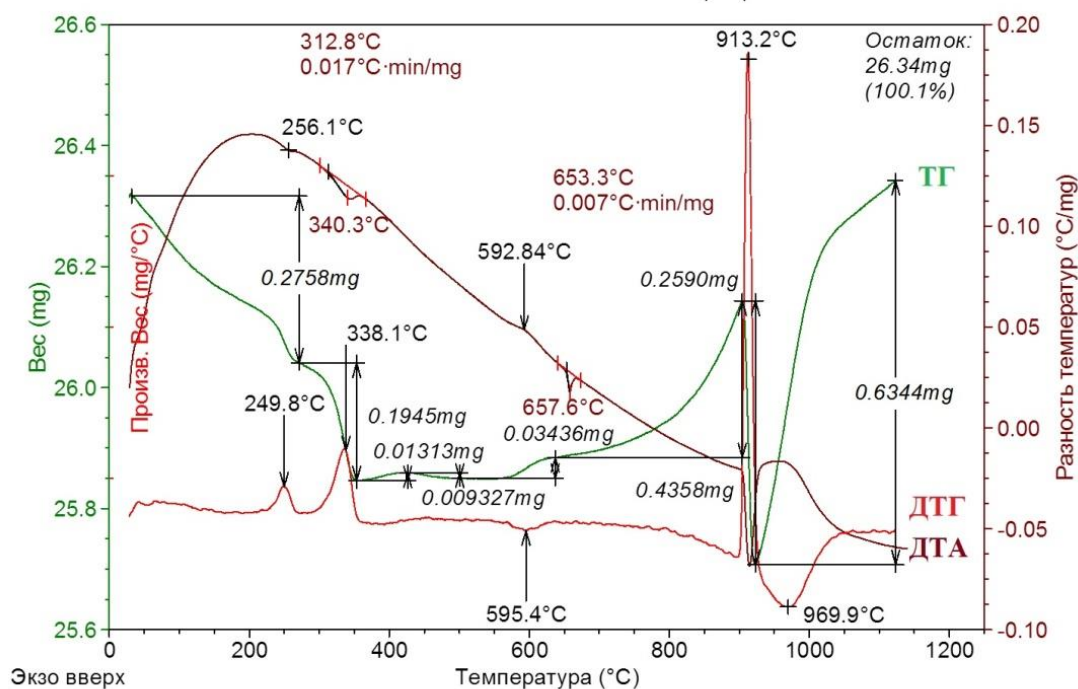


Рисунок 4.26 – Кривые ТГ, ДТГ, ДТА термического анализа шихты пигмента состава 10+30 мас. % MgO системы MgO-ZnO-Co₃O₄-TiO₂, шихта которого состоит из оксидов TiO₂, MgO, Co₃O₄, ZnO, нитрата магния Mg(NO₃)₂·6H₂O и порошка алюминия марки АСД-4 (пики потери массы на кривой ДТГ направлены вверх)

В диапазоне температур от 100 до 400 °C происходит разложение нитрата магния. Эндозффект при ~ 250 °C связан с отделением кристаллизационной воды. Поглощение тепла при ~ 338 °C сопровождается потерей массы, что вызвано разложением нитрата магния (см. гл. III, уравнение 3.5).

Незначительное выделение тепла при ~ 592 °C и увеличение массы свидетельствует о частичном окислении алюминия, связанным с утолщением защитной оксидной пленки на поверхности частиц алюминия (плавление при ~ 658 °C). Далее наблюдаются экзотермический эффект - окисление алюминия и эндотермический, связанный с разложением оксида Co₃O₄ на CoO (см. гл. III, уравнение 3.1).

Окисление алюминия протекает через прямое окисления, а также термитная реакция с TiO_2 и с оксидом кобальта CoO (уравнения 3.6, 3.7, 4.9).

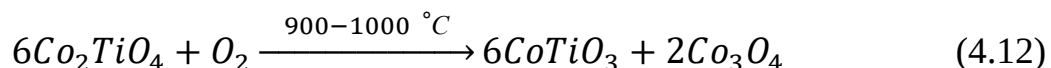
В продуктах синтеза, согласно РФА, титан в виде металлических вкраплений не определяется, однако обнаруживается шпинель состава $\text{MgTi}_2^{3+}\text{O}_4$, что свидетельствует о частичном восстановлении оксида титана Ti^{4+}O_2 до Ti^{+3}O_3 (происходит частичное восстановление $\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Ti}^{3+}$).

Среди оксидов цинка, кобальта, титана и магния, входящих в состав шихты пигмента, наименьшее значение энтальпии образования имеет оксид кобальта, поэтому он легче всего восстанавливается (таблица 4.7)

Таблица 4.7 – Стандартные энтальпии образования оксидов кобальта и титана [117]

Оксид	Co_3O_4	CoO	TiO_2 (анатаз)	TiO_2 (рутил)	Ti_2O_3	$\text{Ti}_2\text{O}(\alpha)$	$\text{Ti}_2\text{O}(\beta)$	ZnO	MgO
ΔH°_{298} , кДж/моль	879,0	239,0	938,6	943,9	1518,0	520,0	518,6	351,1	601,2

Далее образуются ортотитанаты Co_2TiO_4 , Mg_2TiO_4 и CoAl_2O_4 . При температурах 900 – 1000 °С Co_2TiO_4 и Mg_2TiO_4 превращаются в CoTiO_3 и MgTiO_3 .



Дальнейшее повышение температуры сопровождается образованием алюмошпинелей.

Изучение структурных особенностей проводили с использованием оптического микроскопа Axiovert 200M. На рисунке 4.27 представлена микроструктура пигмента системы $\text{MgO-ZnO-Co}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$, шихта которого состоит из оксидов TiO_2 , MgO , Co_3O_4 , нитрата магния $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и алюминия Al , где в качестве инерта используется MgO (30 мас. %).

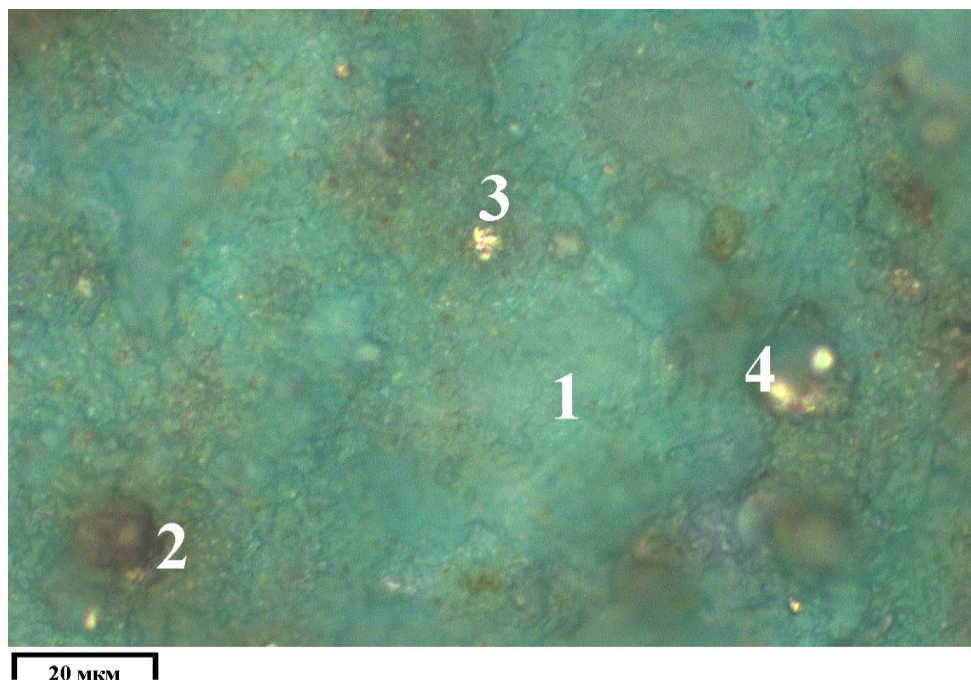


Рисунок 4.27 – Микрофотография шлифа зеленого пигмента №10+30 мас.% MgO (шихта состава оксидов TiO_2 , MgO , Co_3O_4 , ZnO , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и Al), 1 – твердый раствор между $\text{Co}_{2-x}\text{Mg}_x\text{TiO}_4$, $\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Al}_2\text{O}_4$, 2 – CoTiO_3 , 3 – Co , 4 – CoO (Axiovert 200M)

На микрофотографии пигмента № 10 + 30 мас. % MgO наблюдаются участки со шпинельными фазами, это твердый раствор между шпинелями на основе титана и оксидов алюминия светло-зеленого цвета. Обнаруживаются серовато-зеленые участки перовскитоподобной фазы CoTiO_3 . Видны вкрапления металлических частичек кобальта, подтверждающих протекание алюмотермической реакции с оксидом кобальта. Цвет полученных пигментов зеленый.

Как показали ИК-спектроскопические исследования (рис. 4.28), продукт в основной части образца имеет структуру, характерную для шпинелей. В малых количествах присутствует оксид магния, о чем свидетельствуют незначительные полосы поглощения в интервале частот $1400\text{--}1500\text{ см}^{-1}$.

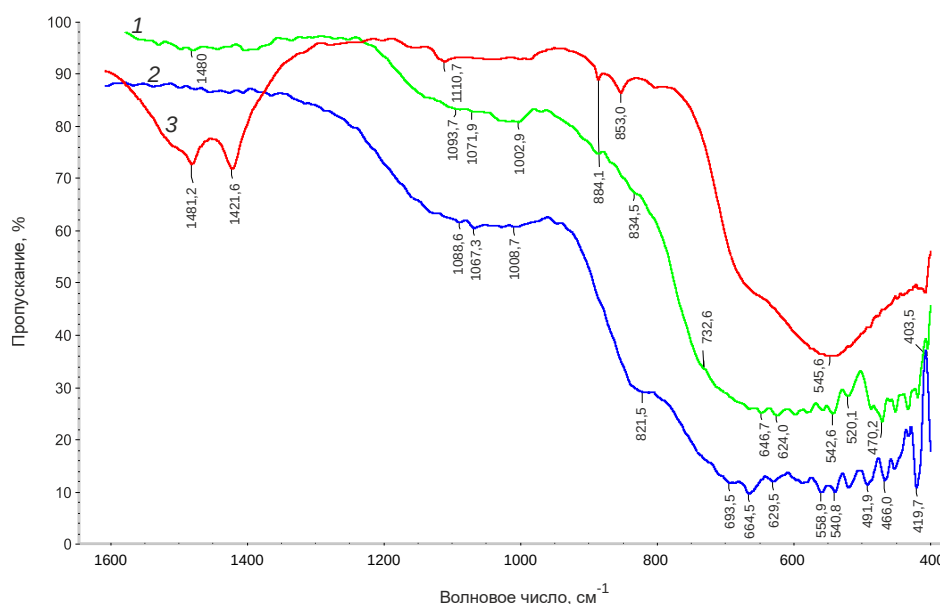


Рисунок 4.28 – ИК-спектры пигмента №10+30% MgO: 1 – основная часть образца, 2 – центральная часть образца, 3 – MgO (ИК-Фурье спектрометр Nicolet-5700)

Известно, что элементарная ячейка алюмошпинелей нормального строения содержит 32 атома кислорода, которые образуют кубическую упаковку, катионы A^{2+} , занимают в ней 12,5 % всех тетраэдрических пустот, а катионы B^{3+} – 50 % всех октаэдрических пустот. Ортититанаты кобальта и магния имеют обращенную структуру шпинели, где половина катионов В занимает 12,5 % всех тетраэдрических пустот, а другая половина В и все катионы А – 50 % всех октаэдрических пустот (таблица 4.8) [26].

Таблица 4.8 – Распределение катионов в кристаллической решетке шпинелей и перовскито подобных соединений

Соединение	CoAl ₂ O ₄	MgAl ₂ O ₄	Co ₂ TiO ₄	Mg ₂ TiO ₄	MgTi ₂ O ₄	CoTiO ₃	MgTiO ₃
Катионное распределение	Co[Al ₂]	Mg[Al ₂]	Co[CoTi]	Mg[MgTi]	Mg[Ti ₂]	[CoTi]	[MgTi]
Параметр решетки, Å ⁰	8,1030	8,0831	8,4348	8,4409	8,4740	8,4680	***
Сингония	Cubic	Cubic	Cubic	Cubic	Cubic	Rhombohedral	Rhombohedral
Пространственная группа	Fd3m	Fd3m	Fd3m	Fd3m	Fd3m	R3	R3

В центральной части образца наряду со шпинелями, колебания связей которых проявляются при $540,8 \text{ см}^{-1}$ – $[\text{AlO}_6]$, $558,9$ – $[\text{TiO}_6]$, $629,5 \text{ см}^{-1}$ – $[\text{TiO}_4]$ и $693,5$ – $[\text{MgO}_4]$, $664,5$ – $[\text{CoO}_4]$, присутствуют фазы серого корунда и обращенной шпинели, содержащейся в структуре $[\text{AlO}_4]$, что проявляется полосами поглощения при $466,0$; $821,5$ и $1088,6$; $1067,3 \text{ см}^{-1}$ соответственно. Колебания связей октаэдрически координированного $[\text{MgO}_6]$ проявляются в том же интервале частот, что и $[\text{AlO}_6]$, а также не значительно в интервале $1400\text{--}1500 \text{ см}^{-1}$.

Дисперсный состав пигментов определяли на анализаторе Delsa Max PRO. Гистограммы распределения частиц по размерам в пигментах на основе TiO_2 с использованием в качестве инерта 30 мас. % продукта реакции и оксида магния в количестве 30 мас. % приведены на рисунках 4.29 и 4.30 соответственно.

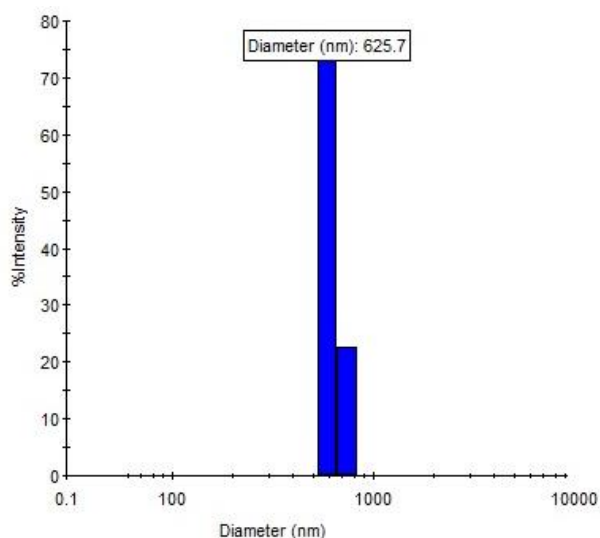


Рисунок 4.29 – Гистограмма распределения частиц по размерам зеленого пигмента на основе TiO_2 с добавкой продукта инерта в качестве инерта продукта в количестве 30 мас. % (Delsa Max Pro)

Как видно, титансодержащие пигменты, синтезированные методом СВС, мелкодисперсные. С использованием продукта-инерта максимум на гистограмме соответствует частицам с диаметром $0,6 \text{ мкм}$, а при применении оксида магния – 1 мкм .

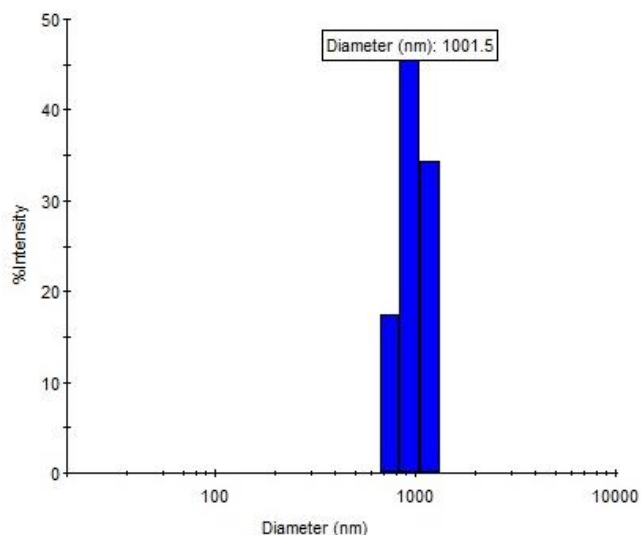


Рисунок 4.30 – Гистограмма распределения частиц по размерам бирюзового пигмента на основе TiO_2 с добавкой в качестве инерта оксида MgO в количестве 30 мас. % (Delsa Max Pro)

Для снижения максимальной температуры синтеза титансодержащих пигментов в качестве третьего способа использовали введение в состав шихты дополнительно гидроксида алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$ в шихту состоящую из оксидов MgO , TiO_2 , Al , ZnO , Co_3O_4 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Его вводили в количестве 5, 10, 20, 30 % мас. В результате этого был получен мелкодисперсный и однородный по цвету продукт.

На рисунке 4.31 представлены термограммы СВ-синтеза пигментов, где а) состав № 10 + 30 % MgO , б) состав № 10 + 30 % MgO + 20 % $\text{Al}(\text{OH})_3$. В обоих случаях, как видно из рисунков, снаружи пигмент прогревается быстрее, чем внутри, что связано с конструкционными особенностями печи. Введение в состав шихты пигмента №10 дополнительно 30% MgO и 30% MgO + 20 % $\text{Al}(\text{OH})_3$ способствует снижению в обоих случаях максимальной температуры синтеза с 1900 °С до ~ 1000÷1100 °С, что препятствует разложению титанатов и образованию перовскитоподобных фаз. Эндоэффекты, связанные с разложением $\text{Al}(\text{OH})_3$, приводят к охлаждению горящего образца, поэтому максимальная температура синтеза внутри образца ниже чем снаружи.

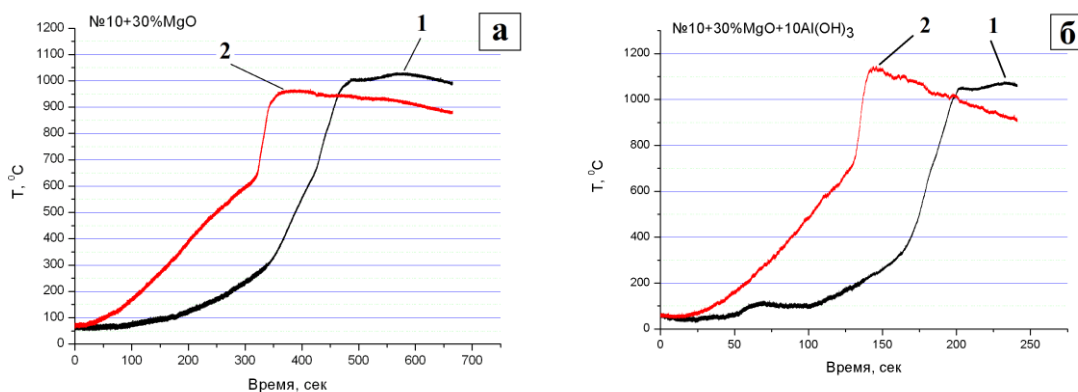


Рисунок 4.31 – Температурно-временные профили СВ-синтеза титансодержащей шпинели, шихта которой состоит из смеси MgO , Co_3O_4 , TiO_2 , ZnO , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и Al , с термопарными измерениями внутри и снаружи образцов, где а) состав №10+30 мас. %. MgO , б) состав №10+30 мас. %. MgO +20 мас. %. $\text{Al}(\text{OH})_3$,

1 – термопара внутри образца, 2 – термопара снаружи образца

Комплексный термический анализ смеси MgO , ZnO , Co_3O_4 , TiO_2 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и Al (где в качестве инерта взят MgO в количестве 30 мас. % и $\text{Al}(\text{OH})_3$ в количестве 20 мас. %), проведенный на термоанализаторе SDT Q600 фирмы “TA-Instruments”, позволил проанализировать основные пути протекания химических реакций в процессе синтеза пигмента (рис. 4.32).

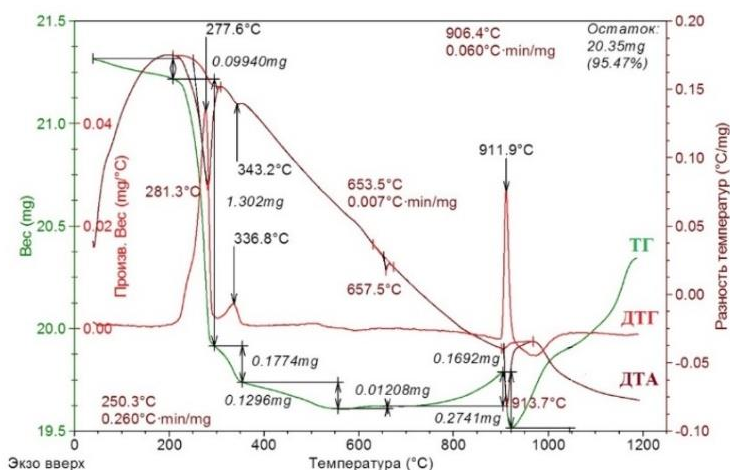


Рисунок 4.32 – Кривые ТГ, ДТГ, ДТА термического анализа шихты пигмента системы MgO - ZnO - Co_3O_4 - TiO_2 , где в качестве инерта используется MgO в количестве 30 мас. %. и $\text{Al}(\text{OH})_3$ в количестве 20 мас. % (пики потери массы на кривой ДТГ направлены вверх)

В таблице 4.9 представлен сравнительный термический анализ синтеза титансодержащего пигмента с использованием $\text{Al}(\text{OH})_3$ в количестве 20 мас. % и без него.

Таблица 4.9 – Стадии синтеза шпинель содержащих пигментов

№	T, °C №10+30MgO	T, °C №10+30MgO+ 20%Al(OH) ₃	Протекающий процесс	Примечания
1	249,8	250	разложение $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Эндоэффект отщепление кристаллизацион ной воды
2	-	281,3	$\text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow$ $\gamma\text{-AlOOH}$	Эндоэффект потеря массы
3	338,1	336,8	разложение $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	Эндоэффект потеря массы
4	-	350–550	$\gamma\text{-AlOOH} \rightarrow$ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Эндоэффект потеря массы
5	657,6	657,5	Плавление Al	Эндоэффект
6	913,2	911,9	Разложение Co_3O_4 на CoO	Эндоэффект потеря массы
7	950÷970	950÷970	Термитная реакция CoO, TiO_2 окисление алюминия	Экзоэффект потеря массы
8	>1100	>1100	Начало образования шпинелей, окисление кобальта	Экзоэффект с увеличением массы

Сравнительный анализ показал, что в шихте с $\text{Al}(\text{OH})_3$ наряду с другими реакциями, присутствуют эндотермические процессы, связанные с разложением гидроксида алюминия.

На рисунке 4.33 показана схема процесса синтеза без гидроксида алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$ и с его применением. Разложение гидроксида алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$ сопровождается поглощением тепла и выделением газообразных продуктов реакции (водяного пара), которые охлаждают центральную часть образца, предотвращая образование спекшихся продуктов.

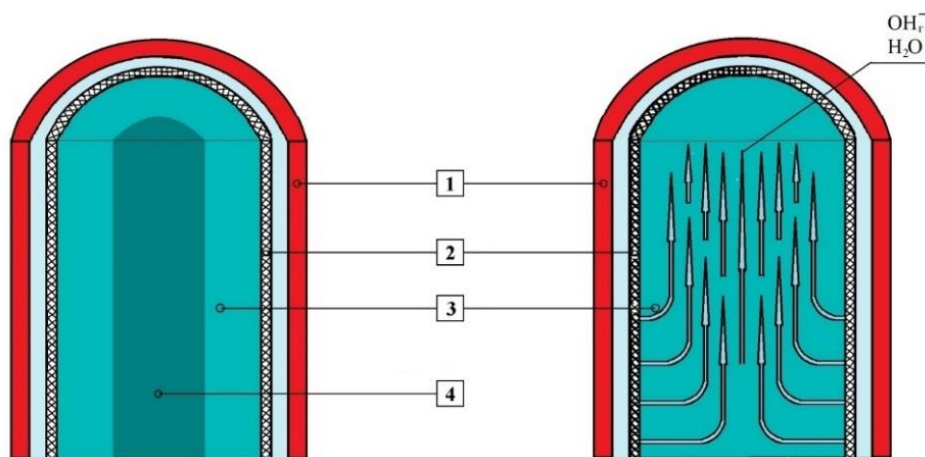


Рисунок 4.33 – Схема проведения синтеза с использованием гидроксида алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$ и без него, 1 – печь сопротивления, 2 – стаканчик из нержавеющей стали, 3 – синтезируемый образец, 4 – зона повышенных температур

Рентгенофазовый анализ пигмента № 10 + 30 мас. %. MgO + 20 мас. %. $\text{Al}(\text{OH})_3$ показал на основными фазами являются твердые растворы алюмошпинелей CoAl_2O_4 и MgAl_2O_4 , присутствуют твердые растворы на основе ортотитанатов и метотитанатов Co и Mg (рис. 4.34). Цвет полученных пигментов бирюзовый.

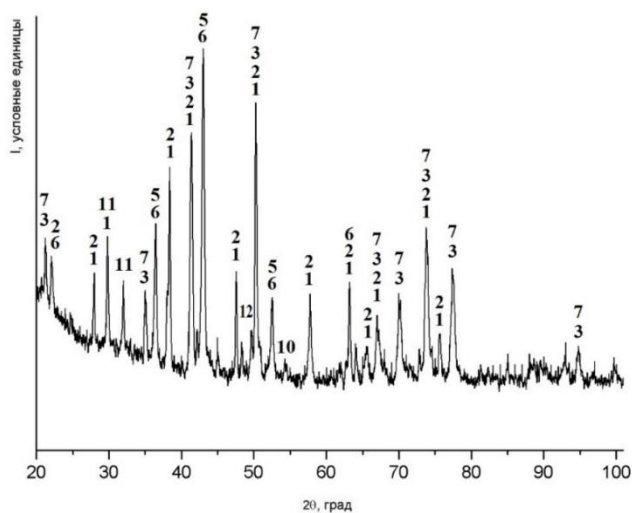


Рисунок 4.34 – Дифрактограмма продуктов синтеза титансодержащего СВС пигмента системы $\text{MgO-ZnO-Co}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$, где в качестве инерта используется MgO в количестве 20 мас. %. и $\text{Al}(\text{OH})_3$ в количестве 20 %, 1 – CoTiO_3 , 2 – MgTiO_3 , 3 – Mg_2TiO_4 , 4 – Co_2TiO_4 , 5 – CoAl_2O_4 , 6 – MgAl_2O_4 , 7 – MgTi_2O_4 , 8 – Co , 9 – Al_2O_3 , 10 – MgTi_2O_5 , 11 – TiO_2 , 12 – CoO

Бирюзовый цвет пигментов обусловлен присутствием значительного количества CoAl_2O_4 образующегося из гидроксида алюминия, входящего в состав шихты.

В процессе термического разложения выделяются газы, которые разрыхляют шихту в зоне прогрева, одновременно понижая максимальную температуру горения. Это создает условия для проведения синтеза в твердой фазе, исключая плавление конечного продукта, благодаря чему он получается в виде мелкодисперсного порошка, что подтверждается микрофотографией структуры пигмента (рис. 4.35). Видно, что пигмент имеет мелкодисперсную структуру. Пигменты с размером частиц ≤ 5 мкм получены при использовании в составе шихты $\text{Al}(\text{OH})_3$. Выделяющиеся газы при скоростном синтезе препятствуют спеканию частиц пигмента.

При синтезе титансодержащих пигментов оптимальным соотношением TiO_2 к Al является $\sim 7,45$, а с применением $\text{Al}(\text{OH})_3 \sim 7,55$.

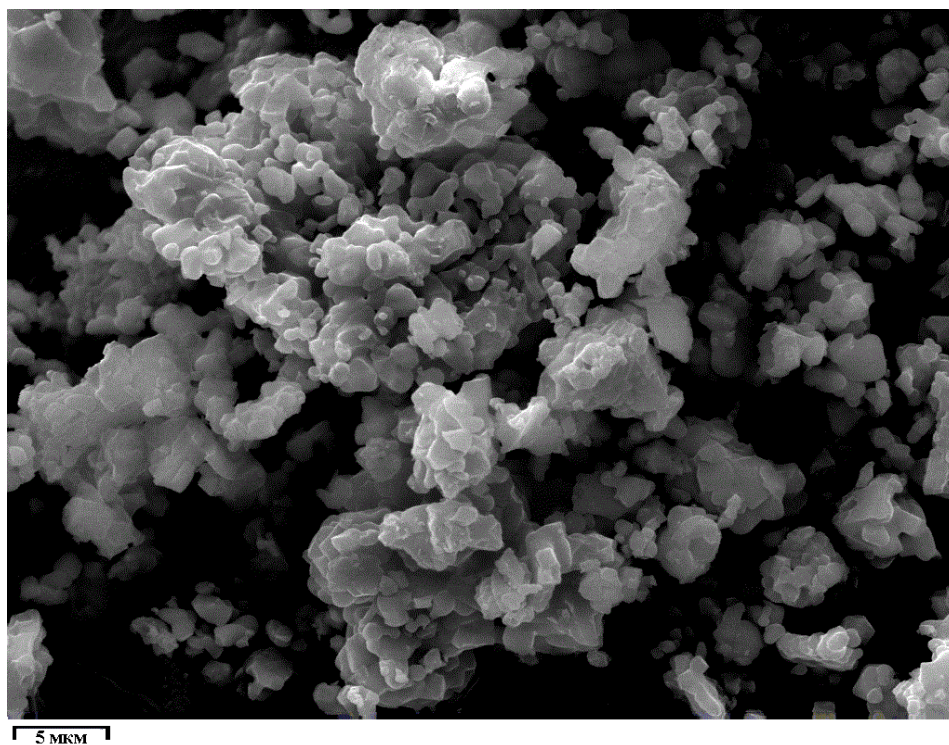


Рисунок 4.35 – Микрофотографии структуры пигмента № 10 + 30 мас. %. MgO + 20 мас.%. $\text{Al}(\text{OH})_3$ исходная шихта которого состоит из смеси MgO , ZnO , Co_3O_4 , TiO_2 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и Al

Таким образом, синтезированы пигменты на основе оксида титана, оксидов кобальта и магния с добавкой $\text{Al}(\text{OH})_3$ бирюзового цвета. Данные пигменты могут быть использованы в составе керамических красок и глазурей, в акриловых красках (рис. 4.36).

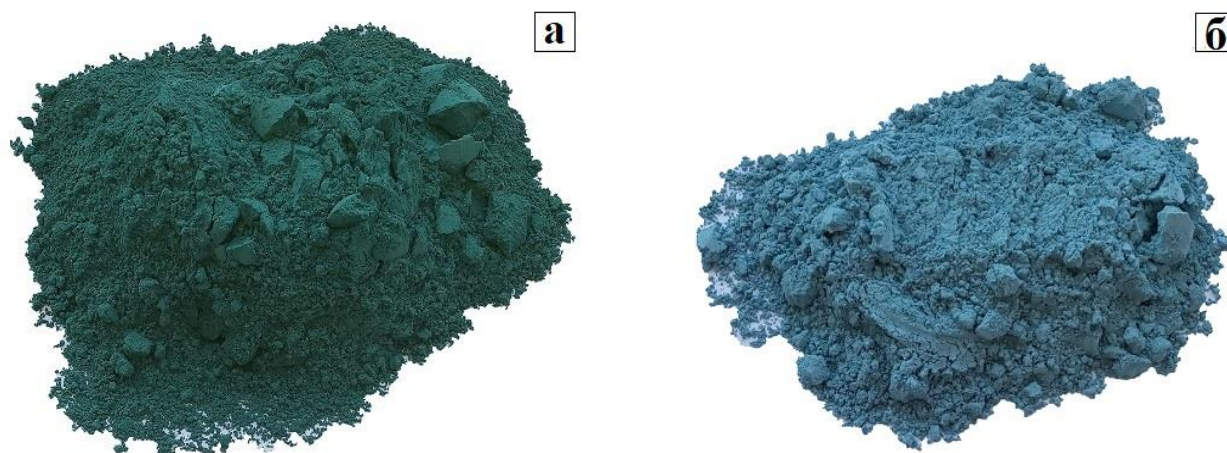


Рисунок 4.36 – Фотографии титансодержащих шпинелей, шихта которой состоит из смеси MgO , ZnO , Co_3O_4 , TiO_2 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и Al , а) состав № 10 + 30 мас. %. MgO , б) состав № 10 + 30 мас. %. MgO + 20 % $\text{Al}(\text{OH})_3$

Выводы к главе 4

1. В системах $\text{ZnO-MgO-Co}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{ZnO-Ni}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{MgO-ZnO-Co}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ на основе $\text{Al}(\text{OH})_3$ получены голубые, светло-зеленые и бирюзовые пигменты соответственно, способные выдерживать температуры свыше 1200°C .
2. Цвет пигментов в системе $\text{MgO-ZnO-Co}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ определяют фазы титанатов кобальта темно-зеленого цвета Co_2TiO_4 , CoTi_2O_4 , CoTi_2O_5 , титанаты магния белого цвета Mg_2TiO_4 , MgTi_2O_4 и MgTi_2O_5 осветляют продукт, придавая пигменту ярко-зеленую окраску.
3. Замена оксида Al_2O_3 на гидроксид алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$ в порошковых системах $\text{ZnO-MgO-Co}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{ZnO-Ni}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ приводит к снижению максимальных температур синтеза методом СВС на $\sim 500^\circ\text{C}$.

4. Основными реакциями, определяющими процесс самораспространяющегося высокотемпературного синтеза пигментов шпинельного типа, выступают алюмотермическое окисление алюминия оксидами переходных металлов и непосредственное окисление самого алюминия.
5. В системе $\text{MgO-ZnO-Co}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ при введении инерта Al(OH)_3 в количестве 20 мас. % спекшихся участков в конечном продукте не наблюдается.
6. Газы выделяющиеся в процессе разложения Al(OH)_3 препятствуют спеканию зерен шпинелей, образующихся в ходе СВ-синтеза.
7. В системах $\text{ZnO-MgO-Co}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{ZnO-Ni}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{MgO-ZnO-Co}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ на основе Al(OH)_3 получены пигменты с размером частиц 0,1–5 мкм.
8. В продуктах синтеза пигментов систем $\text{ZnO-MgO-Co}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{MgO-ZnO-Co}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ обнаруживается микропримесь Co, а в системе $\text{ZnO-Ni}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ микропримесь Ni, не влияющие на цветность пигментов.
9. В системе $\text{ZnO-Ni}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{MgO-ZnO-Co}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ на основе Al(OH)_3 алюмотермические реакции с Cr_2O_3 и TiO_2 протекают не до металлической фазы, что связано с более высокой силой связи Cr-O и Ti-O по сравнению с Ni-O и Co-O соответственно.
10. Замена Al_2O_3 в составе шихты пигмента системы $\text{MgO-ZnO-Co}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ на TiO_2 приводит к образованию плотных спеков, что связано с более низкими температурами плавления титансодержащих пигментов по сравнению с алюмошпинелями.
11. Для снижения температуры синтеза пигментов системы $\text{MgO-ZnO-Co}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ в состав шихты вводились добавки в виде продукта, MgO и Al(OH)_3 .
12. Введение в шихту пигмента системы $\text{MgO-ZnO-Co}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ инерта в количестве до 20 мас. % способствует получению пигментов зеленого цвета, спеков не наблюдается.
13. Введение в состав шихты пигмента $\text{MgO-ZnO-Co}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ инерта MgO в количестве до 30 мас. % осветляет пигмент за счет образования белых шпинелей MgTi_2O_4 , Mg_2TiO_4 и MgAl_2O_4 , придавая пигменту ярко-зеленую окраску.

ГЛАВА 5. ФАКТРЫ ВЛИЯЮЩИЕ НА ПРОЦЕССЫ СВ-СИНТЕЗА ПИГМЕНТОВ ШПИНЕЛЬНОГО ТИПА В МЕЛКОДИСПЕРСНОМ СОСТОЯНИИ

Проведенные исследования СВ-синтеза пигментов на основе шпинелей показали, что скорость и механизм горения в значительной степени зависит от пористости и диаметров образцов. Кроме того, изучение механизмов химических превращений во фронте волны, изучение фазового состава и микроструктуры пигментов, выявление промежуточных продуктов позволило оптимизировать условия синтеза (состав шихты, режимы горения), чтобы получить продукты с заданными свойствами и обладающих качественными характеристиками цвета.

5.1. Зависимость механизмов горения от диаметра образцов и пористости шихты

Синтез пигментов различных систем (см. гл. III, таблица 3.1) проводили в установке постоянного давления на воздухе, при атмосферном давлении. Использовались образцы разного диаметра: малого – 15, 20 мм, среднего – 40 мм, 60 мм и большого – 80, 90 мм. Применялись как свободно насыпные, так и прессованные образцы, при этом пористость варьировалась в пределах от 50 до 80 %. Температурные измерения фиксировались с помощью вольфрам-рениевых термопар. Процесс синтеза на малых образцах протекал преимущественно в режиме теплового взрыва. Режим послойного горения осуществлялся на всех диаметрах образцов, при этом использовался предварительный подогрев шихты до температуры ~ 500 °С. СВС процесс инициировался с помощью спирали или поджигающего состава - прессованных таблеток Ni + Al (50 мас. %).

Установлено, что при переходе от малых образцов к средним, на пористых образцах стационарность процесса несколько нарушается. Послойное горение протекает с искривлением фронта, что связано с затруднением процессов теплопередачи в высокопористой среде. На больших образцах 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. 5.1, а). Из-за сложности процесса на больших образцах могут возникать спиновые движения фронта реакций, когда очаг движется по винтовой траектории (рис. 5.1, б). Такой механизм наблюдается в результате плохого предварительного прогрева образца.

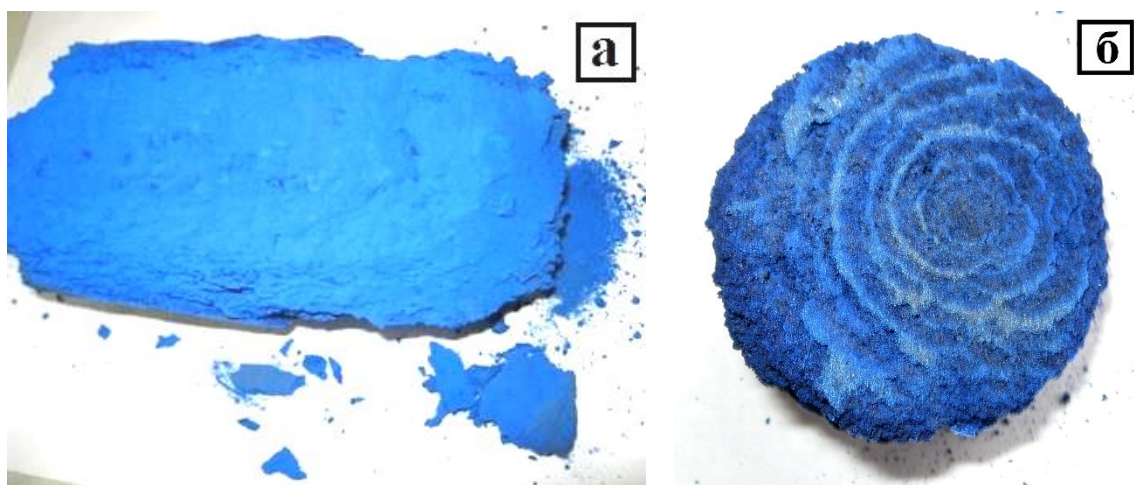


Рисунок 5.1 – Синтез пигмента системы $\text{MgO-Co}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, а) в режиме послойного горения (диаметр 80 мм) б) нестационарный режим горения, по винтообразной спиновой волне (диаметр 60 мм, поперечный разрез)

В результате частичного искривления фронта горениям на образцах большого диаметра скорость распространения волны горения незначительно уменьшается (таблица 5.1).

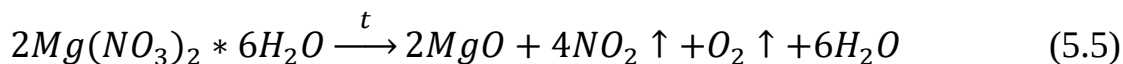
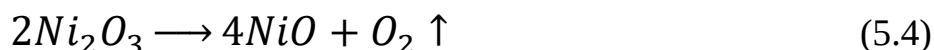
Таблица 5.1 – Зависимость скорости горения от диаметра образцов насыпной плотности при получении алюмокобальтового пигмента УКЦ-3 системы $\text{ZnO-Co}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, исходная шихта которого состоит из Co_2O_3 , Al_2O_3 , ZnO , Al

№	$D_{\text{обр}}, \text{ м}$	Пористость, %	$v_{\text{г}}, \text{ м/с}$
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	$1,2 \cdot 10^{-3}$

Искривление фронта горения на больших образцах, связано с увеличением объема образца при окислении алюминия, приводящее также к изменению его пористости.



Разложение нитрата магния и оксидов кобальта Co_2O_3 , Co_3O_4 и никеля Ni_2O_3 сопровождающиеся выделением кислорода, паров воды и оксидов азота способствует разрыхлению образцов. В результате более рыхлая структура может приводить к затруднению процессов теплопередачи и изменять фильтрацию воздушной среды, усложняя механизм горения.



Проведенные исследования показали, что наибольшее влияние на скорость горения оказывает пористость исходных образцов. На рисунке 5.2 представлена зависимость скорости горения от пористости при диаметрах образцов 15 мм и 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 %, что хорошо согласуется с литературными данными [64].

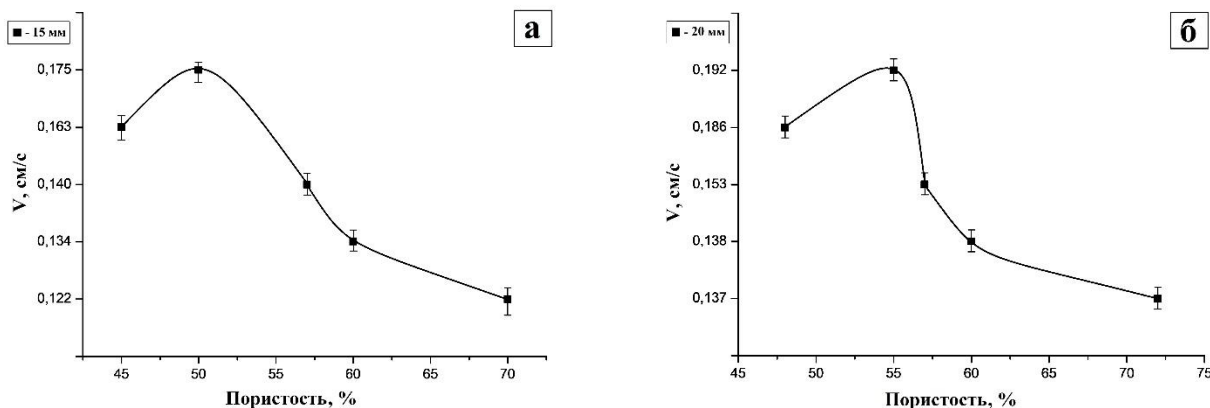


Рисунок 5.2 – Зависимость скорости горения от пористости образцов системы $\text{ZnO-Co}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, исходная шихта которого состоит из Co_2O_3 , Al_2O_3 , ZnO , Al , а – диаметр образцов 15 мм, б – диаметр образцов 20 мм

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, время механохимической активации исходной шихты, делают процесс сложным для воспроизведения и анализа. Надо отметить, что при горении образцов больших диаметров и высокой пористости в системах $\text{ZnO-Co}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{MgO-ZnO-Co}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{ZnO-Ni}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, в се образцы полностью сгорают, демонстрируя высокую степень воспроизводимости результатов. Получаемые пигменты в виде порошка обладают отличными цветовыми характеристиками.

Процессы перехода от стационарных режимов к нестационарным оказывают негативное влияние на цветовые характеристики пигментов. Так, в результате движения очагового фронта, где по мере перемещения происходит слияние (схлопывание) возникших очагов, в продуктах синтеза пигмента №52 системы $\text{ZnO-Ni}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ на больших диаметрах наблюдались области пережога (рис. 5.3).

Синтез пигмента №52 системы $\text{ZnO-Ni}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ необходимо проводить на образцах диаметром не более 60 мм, поскольку на больших образцах (80–90 мм) в

центре из-за плохого теплоотвода наблюдается потемнение пигмента, вызванное частичным разложением алюмо никелевой шпинели.



Рисунок 5.3 – Фотография пигмента №52 системы $\text{ZnO-Ni}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$

диаметром 80 мм

Пористость образцов оказывает большое влияние и на температурные параметры при синтезе пигментов. В таблице 5.2 приведены характеристики горения для прессованных образцов и образцов с насыпной плотностью с применением МА и без нее.

Таблица 5.2 – Зависимость температуры горения от механохимической активации и пористости исходной шихты пигмента системы $\text{ZnO-Ni}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$

Пигмент	Механо-активация	Диаметр образца, мм	Пористость, %		Тепловой взрыв		ΔT , °C
					T _о , °C	T _{max} , °C	
52	без МА	20	насыпные	68,0	800	1980	1180
	МА	20		67,6	700	1900	1200
	без МА	20	прессованные	51,0	800	1800	1000
	МА	20		53,0	750	1780	1030

Установлено, что с уменьшением пористости образцов (с МА и БМА) максимальные температуры синтеза возрастают, что связано с хорошей фильтрацией воздуха внутрь образца и увеличением полноты реакций окисления.

Аналогичные результаты были получены при синтезе пигментов УКЦМ-12 системы $\text{MgO-ZnO-Co}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$. Максимальные температуры синтеза для свободнонасыпных образцов выше, чем у прессованных. В таблице 5.3 представлена зависимость температур горения от состава шихты и механообработки исходных компонентов пигментов.

Как видно из таблицы 5.3, механоактивация шихты в планетарной мельнице МЗ в течение 60 сек существенно снижает температуру начала синтеза пигментов. Для прессованных образцов она уменьшается на 230 °С, для свободно насыпных – на 170 °С пигмента УКЦМ-12 системы $\text{MgO-ZnO-Co}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Al}$ (рис. 5.6, а, б).

Таблица 5.3 – Зависимость температур горения от состава шихты и механообработки исходных компонентов пигментов на основе алюмокобальтовой шпинели

№	Пигмент	Оксид кобальта	Механо-активация	Пористость %		Температура		
						$T_o, ^\circ\text{C}$	$T_{\max}, ^\circ\text{C}$	$\Delta T, ^\circ\text{C}$
1	УКЦМ-1	На основе Co_3O_4	без МА	Свободная насыпка	73,0	650	1750	1100
2			МАПШ		75,0	540	1740	1200
3			МА		77,0	480	1730	1250
4	УКЦМ-1	На основе Co_3O_4	без МА	Прессованные	61,0	1000	1710	710
5			МАПШ		60,9	950	1700	750
6			МА		60,5	770	1710	940
7	УКЦ-3	На основе Co_2O_3	без МА	Свободная насыпка	79,7	630	1750	1120
8			МАПШ		78,8	600	1730	1130
9			МА		76,0	470	1710	1240

Причем наибольшее снижение начальных температур горения наблюдается при использовании механоактивации всей шихты. Однако при этом наблюдается

увеличение $\Delta T = (T_{\max} - T_o)$ на составах с применением механоактивации, что связано с увеличением полноты превращения при ее использовании.

СВ-синтез прессованных образцов несколько отличается от свободно насыпных. Так, с увеличением плотности образцов начальная температура синтеза увеличивается. Это связано с затруднением поступления кислорода вглубь образцов, что замедляет процесс окисления алюминия. Кроме того, ΔT намного меньше, чем в свободно насыпных образцах, что указывает на неполное протекание химических реакций.

В прессованных образцах, вследствие ограниченного поступления кислорода, происходит образование смешанной шпинели, в структуре которой алюминий занимает тетраэдрические позиции вместо кобальта, что ухудшает цветовые характеристики пигментов. Поэтому синтез пигментов шпинельного типа проводили преимущественно на образцах насыпной плотности.

5.2. Технологическая схема СВ-синтеза пигментов шпинельного типа

Методом самораспространяющегося синтеза были синтезированы керамические пигменты шпинельного типа, исследована структура, изучены механизмы горения и фазовый состав в системах $\text{MeO-Al}_2\text{O}_3$, а также отработана технологическая схема синтеза с использованием механохимической активации в масштабах опытно-промышленного производства.

Процессы горения в СВС системах обладают целым рядом особенностей, обусловленных сложной кинетикой условий формирования продуктов различного назначения [64]. Известно, что образование шпинелей сопровождается выделением тепла, поэтому для их получения может быть использован метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Процесс СВС может проходить в разных режимах: послойное горение (ПГ) и тепловой взрыв (ТВ). В случае послойного горения экзотермическая реакция инициируется кратковременным подводом тепла к торцевой поверхности. Химическая реакция

при этом происходит не сразу во всём объёме вещества, а последовательно в узком слое движущейся волны горения, оставляя после себя синтезированный продукт.

Надо отметить, что большое влияние на конечный состав продуктов, оказывает качество перемешивания исходной шихты, в нашем случае это оптимальные параметры механохимической активации (МА). Кроме того, на МА исходных реагентов и продуктов реакции оказывает влияние соотношения шаров к массе загружаемой смеси, времени активации, материала шаров и используемой футеровки барабана и т.д. Для осуществления СВС в режиме теплового взрыва исходную шихту (смесь разнородных порошков рассчитанного состава) помещается в печь сопротивления, где она равномерно нагревается. Для синтеза в режиме послойного горения смесь предварительно нагревают до заданной температуры, после чего реакция инициируется либо посредством использования поджигающей таблетки, либо путем подвода тепла к торцевой части образца (рис. 5.4).

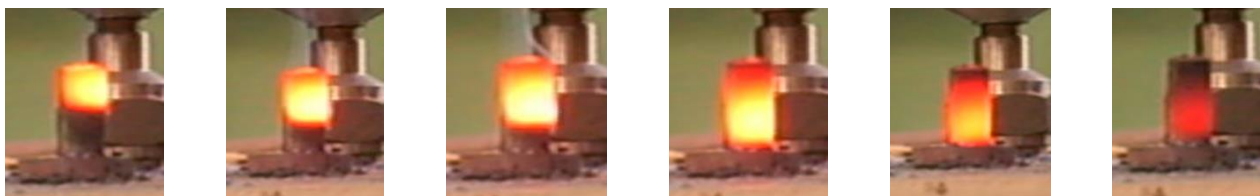


Рисунок 5.4 – Режим послойного горения образца кобальтсодержащего пигмента системы $\text{MgO-ZnO-Co}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ диаметром 15 мм с поджигающей таблеткой

Технологическая схема производства пигментов на основе шпинелей методом СВС имеет свои особенности и включает следующие технологические стадии (рис. 5.5):

Стадия I. Получение шихтовых заготовок для СВС

1) Дозировка компонентов.

В работе использовались порошки оксидов металлов квалификации «ч», «хч», «чда» и порошок алюминия АСД-4. Дозирование компонентов проводили на

лабораторных весах (точность измерения ± 20 мг). Технические весы использовали при изготовлении больших количеств смесей для полупромышленных партий.



Рисунок 5.5 – Технологическая схема получения пигментов шпинельного типа

2) Смешивание.

- а) Порошки смешивали в фарфоровой ступке сухим способом, тщательно перетирая пестиком.
- б) Механохимическая активация (МА).

МА проводилась с целью тщательного перемешивания, измельчения веществ и образования межфазовых поверхностей и зародышей шпинельной фазы.

Механическую активацию проводили в шаровой планетарной мельнице МЗ с ускорением 45g (рис. 2.1, а). Использовали следующие условия загрузки: в стальные барабаны объемом 1000 см³ засыпали стальные шары диаметром 5–7 мм массой 200 г и смеси порошков массой 50 г, время активации 30–180 с. Соотношение загружаемой смеси к массе шаров здесь 1÷4, что было подобрано экспериментально. При большем соотношении, а именно 1÷6 и более происходит разогрев смеси в процессе механического смешения, так же наблюдается значительное намазывание шихты на стенки барабана и поверхность шаров. Использование меньшего

соотношения не приводит к желаемому результату, поскольку происходит лишь перемешивание шихты и не наблюдаются предпосылки к образованию зародышей новых фаз. Для полупромышленного производства пигментов использовали шаровую мельницу с объемом барабанов 8000 см^3 , соотношение загружаемой смеси к массе шаров 1:4, время активации составляло 30–120 мин (рис. 2.1, б).

3) Подготовка образцов.

Для синтеза использовались образцы в виде прессованных цилиндров и образцы с насыпной плотностью.

В зависимости от состава и условий синтез это могут быть:

а) Цилиндрические образцы диаметром 10–30 мм, массой до 50 г, сформованные в пресс-форме на гидравлических прессах;

б) Образцы насыпной плотности. Для насыпных образцов применяли стаканчики из нержавеющей стали диаметром 10–80 мм, массой загружаемой смеси от 10 г до полутора килограмм.

Для синтеза брали, как не активированные, так и механохимически активированные смеси.

Стадия II. СВС пигментов

1) Загрузка и синтез.

Для реализации СВС разработаны разнообразные виды надежных установок, они просты в эксплуатации, имеют значительный ресурс применения и превосходят высокотемпературные печи, в которых слабым элементом являются нагреватели. СВ-синтез проводился на воздухе в установке постоянного давления (рис. 5.6). Для осуществления синтеза в режиме послойного стационарного горения применяли предварительный подогрев, с использованием градиентной печи сопротивления. Для измерения температуры при СВ-синтезе пигментов и записи термограмм использовали вольфрам-рениевые термопары (100 мкм), помещенные у поверхности и в центре образцов. Использовали аналого-цифрового преобразователь электрического сигнала от термопар для регистрации и записи в память компьютера.

Для синтеза пигментов использовали шихтовые образцы различной

пористости, от свободно насыпных до прессованных. Пористость, согласно составу, определяли по формуле:

$$\eta = \left(1 - \frac{\sum_{i=1}^n \frac{m_i}{\rho_i}}{2\pi r^2 h} \right) \times 100\% \quad (2.1)$$

где ρ_i – плотность i компонента смеси (компактного), кг/м³;

r – радиус образца, м; m_i – масса i компонента смеси, кг;

h – высота образца, м; n – количество компонентов в смеси.

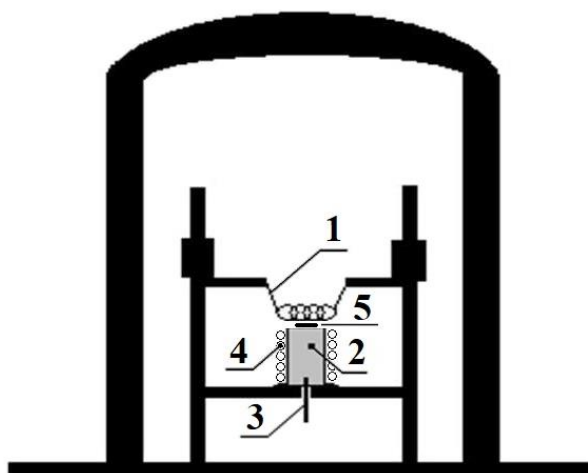


Рисунок 5.6 – Принципиальная схема установки постоянного давления, где
1 – молибденовая спираль, для инициирования горения, 2 – шихтовой образец,
3 – термопара для измерения, 4 – печь сопротивления, 5 – поджигающий
состав (таблетка)

- Зажигание образцов производили двумя методами:
-
- от поджигающего состава Ni+Al (50 мас. % Al) с торцевой поверхности образца электрозапалом (ток 20 мА). Химическая реакция происходит в узком слое движущейся волны горения, оставляющей за собой синтезированный продукт. Для осуществления режима стационарного послойного горения на воздухе шихту предварительно прогревали до ~ 500 °С.
- прогревом смеси в печи сопротивления до температуры воспламенения. Синтез проводили в режиме теплового взрыва. Такой режим отмечался только на

образцах небольшого диаметра — от 10 до 20 мм. Максимальная температура при тепловом взрыве достигается внутри объёма вещества, поскольку поверхностные слои имеют более низкую температуру из-за теплопотерь в окружающую среду.

Для больших образцов в условиях опытнопромышленного участка применяли градиентную печь сопротивления диаметром до 160 мм (рис. 5.7), подключенную к трансформатору тока для равномерного предварительного прогрева образцов и реализации стационарного послойного горения (рис. 5.8).

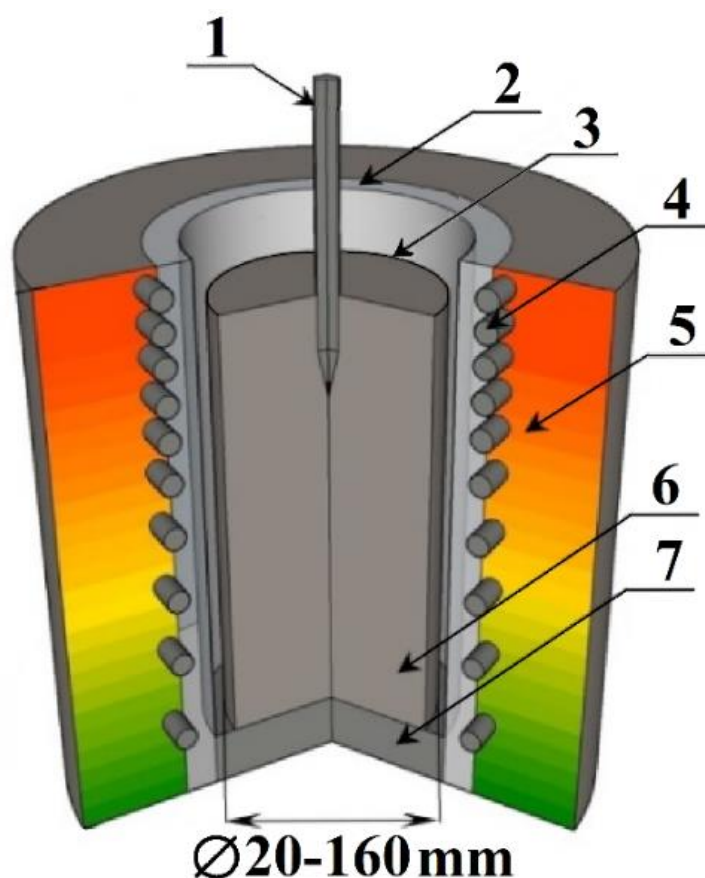


Рисунок 5.7 – Принципиальная схема экспериментальной установки, где
1 – термопара, 2 – кварцевая трубка, 3 – металлическая сетка, 4 – нихромовая спираль (печь), 5 – футеровка, 6 – образец, 7 – керамическая подложка



Рисунок 5.8 – Вытяжной шкаф с трансформатором тока и печью сопротивления для образцов диаметром 60–80 мм

2) Охлаждение и выгрузка продуктов СВС.

После прохождения синтеза (тепловой взрыв или послойное горение) стаканчики доставали из печи. После полного остывания готовый продукт извлекали из стаканчика – в виде порошка или пористого хрупкого штабика, в зависимости от условий синтеза (рис. 5.9).

Стадия III. Переработка продукта СВС в порошок

В большинстве случаев СВС-пигменты представляют собой мелкодисперсные легко измельчаемые порошки. Полученные пигменты подвергали дезагрегации, перетирали в ступке до дисперсности порядка ~ 10 мкм. При синтезе пигментов в состав которого входил гидроксид алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$, были получены мелкодисперстные порошки не требующие измельчения. Проводили только дезагрегацию.



Рисунок 5.9 – Фотографии синтезируемых пигментов

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.

5.3. Свойства и применение полученных пигментов

Методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза получены керамические пигменты шпинельного типа. Изучение механизмов химических превращений во фронте волны, изучение фазового состава и микроструктуры пигментов, выявление промежуточных продуктов позволило оптимизировать условия синтеза (состав шихты, режимы горения), чтобы получить продукты с заданными свойствами и обладающих качественными характеристиками цвета. Фазовый состав полученных пигментов представлен твердыми растворами шпинелей, устойчивыми до температуры 1300–1500 °С, а значит, они могут быть использованы в производстве керамических красок, а именно сохранять свой цвет при высоких температурах. Основной фракцией пигментов является фракция с размером частиц менее 2–5 мкм. В таблице 5.4 представлены расчетные данные доминирующей длины волны и чистоты цвета пигментов системы $\text{MgO-ZnO-Co}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{ZnO-Ni}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Таблица 5.4 – Расчетные значения доминирующей длины волны и чистоты цвета синтезируемых пигментов

Система	Цвет	Доминирующая я длинна волны λ_d , Нм	Чистота цвета	Координаты цвета	
				$X_{10}=$	$Y_{10}=$
Кобальт содержащие пигменты					
Пигмент №12 системы $MgO-ZnO-Co_3O_4-Al_2O_3$	синий	480	0,278	0,252	0,265
Пигмент №13 системы $MgO-ZnO-Co_3O_4-Al_2O_3$ на основе $Al(OH)_3$	голубой	481	0,321	0,237	0,267
Никельсодержащие пигменты					
Пигмент №52 системы $ZnO-Ni_2O_3-Cr_2O_3-Al_2O_3$	зеленый	560	0,156	0,321	0,364
Пигмент №52(OH) системы $ZnO-Ni_2O_3-$ $Cr_2O_3-Al_2O_3$ на основе $Al(OH)_3$	зеленый	559	0,145	0,319	0,365

ИК-спектроскопический анализ показал образование твердых растворов шпинельных структур в кобальт- и никельсодержащих пигментах (рис. 5.10).

В системах наблюдаются полосы поглощения тетраэдрически координированных никеля $[\text{NiO}_4]$, кобальта $[\text{CoO}_4]$ и $[\text{NiO}_4] + [\text{CoO}_4]$ при $642,7 \text{ см}^{-1}$, $661,5 \text{ см}^{-1}$ и $662,9 \text{ см}^{-1}$ соответственно. Колебание связи октаэдрически координированного алюминия $[\text{AlO}_6]$ проявляется при $554,70 \text{ см}^{-1}$ (кривые 2 и 3) [97,100]. Эквимолекулярное замещение NiO на CoO и Al_2O_3 на Cr_2O_3 приводят к образованию твердых растворов шпинелей сине-зеленой окраски. Увеличение содержания замещенного хрома в октаэдрической позиции сдвигает эту полосу поглощения в низкочастотную область спектра (кривая 1).

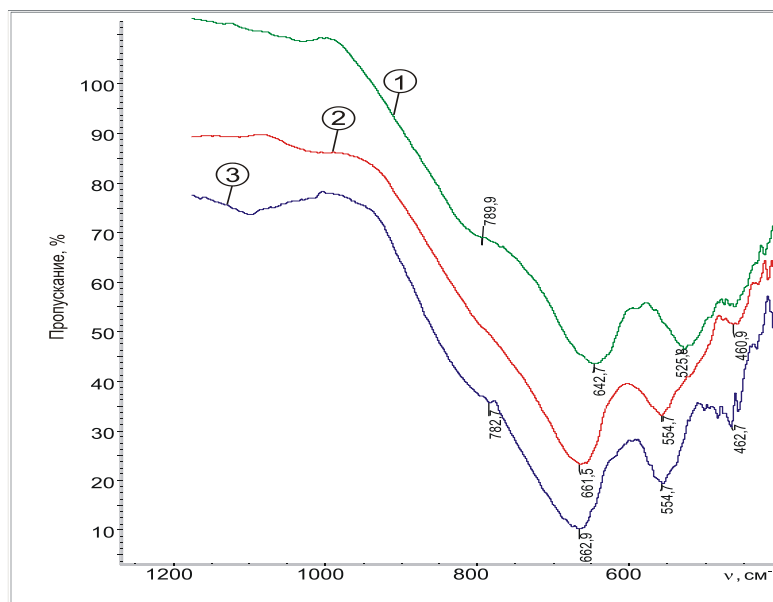


Рисунок 5.10 – ИК-спектры пигментов, полученных СВС-методом:

1 – система $\text{ZnO-Ni}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, 2 – система $\text{MgO-ZnO-Co}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$,

3 – система $\text{ZnO-Co}_3\text{O}_4\text{-Ni}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$

Фиксируемый в области $\sim 460 \text{ см}^{-1}$ пик свидетельствует о присутствии в составе пигментов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Обнаруживается в продуктах синтеза никельсодержащих пигментов небольшое количество частично обращенной шпинели, колебания связей которой проявляются при $\sim 1090 \text{ см}^{-1}$ и в области $\sim 780\text{--}790 \text{ см}^{-1}$. Это обусловлено тем, что катионы никеля могут размещаться как в тетраэдрических, так и октаэдрических пустотах кристаллической решетки шпинели, в отличие от катиона кобальта, для которого присуща только тетраэдрическая координация.

Кобальт- и никельсодержащие пигменты шпинельного типа методом СВС получены в мелкодисперсном состоянии с размером частиц преимущественно <10 мкм, что позволяет исключить трудноосуществимую для этих материалов стадию измельчения.

При большой пористости на больших диаметрах горение всех систем стабильно, все образцы сгорают полностью и пигменты мелкодисперсные, имеют качественные цветовые характеристики, представленные в таблице 5.5.

Таблица 5.5 – Характеристики цвета пигментов (в системе МКО 1964)

Пигмент системы	Шихта на основе	Цвет	Координаты цветности		Тон, λ_d нм	Чистота цвета, %
			X ₁₀	Y ₁₀		
MgO-ZnO-Co ₃ O ₄ -Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	ультрамарин	0,250	0,311	488	23
ZnO-Co ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	ультрамарин	0,245	0,248	476	34
ZnO-Ni ₂ O ₃ -Cr ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	травянисто-зеленый	0,221	0,387	496	32
MgO-ZnO-Co ₃ O ₄ -TiO ₂ -Al ₂ O ₃	Al(OH) ₃	бирюзовый	0,230	0,330	493	29
ZnO-MgO-Co ₃ O ₄ -Al ₂ O ₃	Al(OH) ₃	ярко голубой	0,239	0,258	479	33
ZnO-Ni ₂ O ₃ -Cr ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	Al(OH) ₃	светло зеленый	0,317	0,370	551	13

Полученные методом СВС неорганические пигменты в системах ZnO-Co₂O₃-Al₂O₃, MgO-ZnO-Co₃O₄-Al₂O₃, ZnO-Ni₂O₃-Cr₂O₃-Al₂O₃, MgO-ZnO-Co₃O₄-TiO₂, MgO-ZnO-Co₃O₄-TiO₂-Al₂O₃ в мелкодисперсном состоянии (менее 10 мкм) можно применять в различных областях промышленности, они свето- и химически стойки, в зависимости от состава устойчивы к температурам 1300–1500 °С поэтому их можно применять не только в составе надглазурных и подглазурных красок для керамических, фаянсовых, фарфоровых изделий, но и в порошковом окрашивании металлических изделий. Пигменты хорошо показали себя в пластиках, полимерах для 3D-принтинга. На рисунке 5.11 представлен пруток, включающий в себя основу – полимер SBS (99 мас. %) и пигмент (1 мас. %). SBS – стирольный пластик высокого качества на основе сополимера стирола и бутадиена с температурой плавления 210÷230 °С. Синий цвет прутка обусловлен СВС пигментом на основе алюмокобальтовой шпинели. Зеленый цвет на основе алюмоникелевой шпинели.



Рис. 5.11 – Пруток, основа – полимер SBS (99 мас. %) и пигмент (1 мас. %)

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. Работы (рис. 5.12 (а, б), выполнены в мастерской декоративной штукатурки «Вектор Декор» г. Томск; работа (рис. 5.12 (в) выполнена с использованием акрилового лака сотрудниками НИ ОСМ ТНЦ СО РАН).

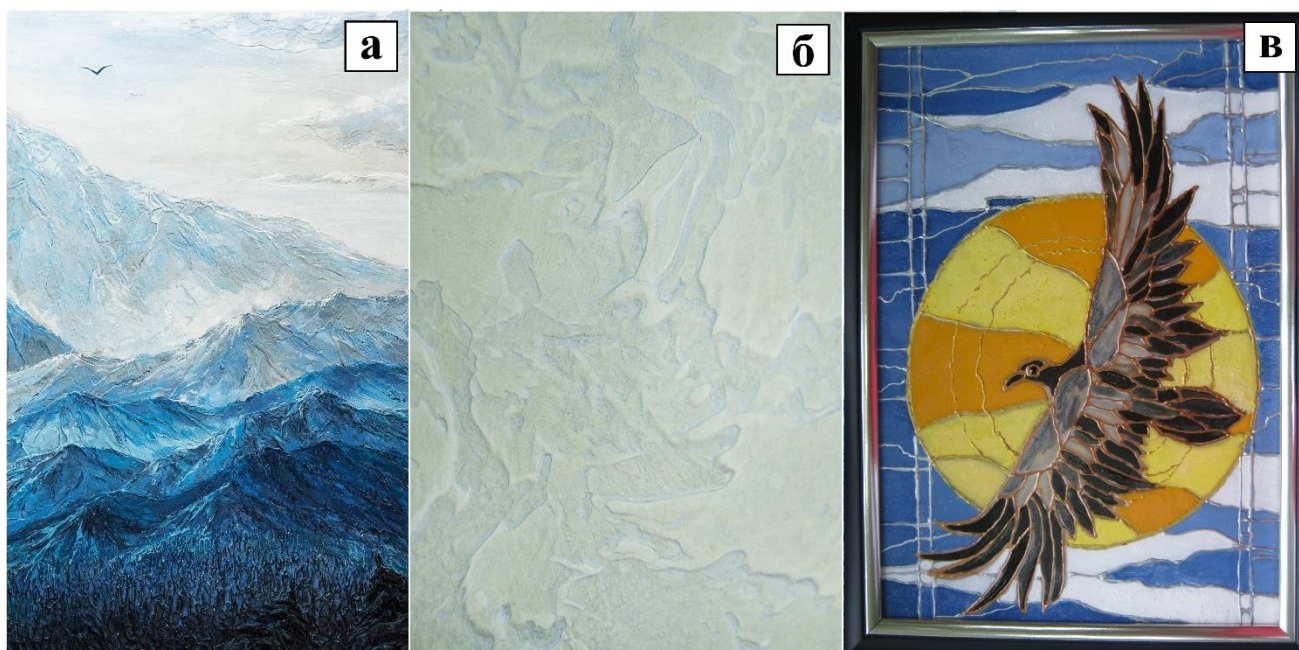


Рис. 5.12 – Применение пигментов в декоративных целях

В ходе совместных работ с промышленным партнером (ПО «Копыловская керамика» п. Копылово, Томская обл.) были установлены наиболее оптимальные составы высокотемпературных неорганических пигментов, используемые в цветных ангобных и торкретирующих покрытиях на их основе для производства окрашенного керамического кирпича (рис. 5.13).



Рис. 5.13 – Керамические кирпичи ПО «Копыловская керамика»

Установлено, что покрытия обладают хорошей адгезией к керамическому материалу, интенсивной и равномерной окраской, а также достаточно высокой стойкостью к механическим повреждениям. Оптимальная толщина слоя покрытия составляет 100–200 мкм, что соответствует расходу суспензии ангоба 5–6 г на один кирпич. Анализ данных, полученных в испытательной лаборатории отдела технического контроля ПО «Копыловская керамика», показал, что наличие ангобного покрытия различных цветов и составов на поверхности керамического кирпича не оказывает негативного воздействия на основные технические и эксплуатационные характеристики готового изделия.

Выводы к главе 5

1. Для образцов с высокой плотностью начальная температура синтеза выше и соответственно ΔT уменьшается, что связано с затруднением поступления кислорода вглубь образцов, замедляя процесс окисления алюминия. А неполное протекание химических реакций и образование обращенной шпинели, приводят к ухудшению цветовых характеристик.
2. В результате частичного искривления фронта горения на образцах большого диаметра скорость распространения волны горения уменьшается.
3. Мелкодисперсные пигменты шпинельного типа получены методом СВС непосредственно в волне горения с применением предварительной МА или при

использовании в составе шихты гидроксида алюминия $Al(OH)_3$ где выделение газообразных продуктов в процессе синтеза, препятствует спеканию шпинелей.

4. Разработана технологическая схема позволяющая получать пигменты на основе шпинелей в мелкодисперсном состоянии непосредственно в волне горения исключая трудоемкую стадию измельчения продуктов. Метод СВС, в отличии от традиционных методов синтеза пигментов прост и производителен за счет масштабирования установок и использования тепла экзотермических реакций синтеза.

5. Полученные неорганические пигменты могут быть использованы в составе керамических красок, в цветных ангобных покрытиях, а также в полимерах для 3D-принтинга.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Основными компонентами для синтеза пигментов на основе шпинелей методом СВС являются алюминий ($\sim 6 \div 11$ мас. %), оксид алюминия ($\sim 39 \div 65$ мас. %), оксид титана ($\sim 0 \div 46$ мас. %), и оксиды хромофоров (до ~ 59 мас. %), при соотношении $Al_2O_3:Al = 5,8 \div 6,5$ и $TiO_2:Al = 7,5$.

2. Оксиды хрома в количествах ($\sim 0 \div 20$ мас. %) и титана ($\sim 0 \div 100$ мас. %) приводят к образованию, наряду с алюмомагнезимальной шпинелью, хромитов $RO \cdot Cr_2O_3$ и титановых шпинелей $RO \cdot Ti_2O_3$ 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 ($Me = Cr, Co, Ni, Ti, Zn$) с алюминием и прямое окисление алюминия, вызывающее разогрев исходных смесей до температур синтеза шпинелей ($1200-1400^\circ C$). В результате алюмотермических реакций с оксидами Cr, Co, Ni, Ti, Zn происходит образование только небольших металлических

вкраплений 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 $\text{MgO-ZnO-Co}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ с 1750°C до 1600°C и в системе $\text{ZnO-Ni}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ с 1800°C до 1600°C , 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 мехактивации 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 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 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 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и появлению зародышей новой фазы – шпинели, что ускоряет процессы синтеза пигментов. В процессе синтеза с использованием мехактивации шихты достигается дисперсность пигментов, равная 9 мкм.

6. Введение оксида алюминия гидроксидом алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$ в процессе горения выделяется газообразные продукты препятствующие спеканию шпинелей, что обеспечивает получение пигментов дисперсностью 1-2 мкм.

7. Титансодержащие пигменты дисперсностью 1-5 мкм, получены в результате уменьшения максимальных температур синтеза с 1900°C до 1400°C и 1100°C за счет введения в состав шихты инертных добавок MgO (30 мас.%), MgO (30 мас.%) и $\text{Al}(\text{OH})_3$ (20 мас.%) соответственно.

8. Температура процесса СВС при постоянном содержании других компонентов определяется отношением гидроксида алюминия и алюминия в исходной смеси. Оптимальным является отношение $\text{Al}(\text{OH})_3:\text{Al} \sim 9:11$, при котором достигается температура $1100\text{--}1200^\circ\text{C}$ и образуются мелкодисперсные порошкообразные

пигменты. При $\text{Al}(\text{OH})_3:\text{Al}>11$ реакция СВС не инициируется, либо протекает в неустойчивых режимах горения. Если $\text{Al}(\text{OH})_3:\text{Al}<9$, то происходит спекание продукта за счет увеличения температуры синтеза до 2000°C и выше. При частичной замене $\text{Al}(\text{OH})_3$ на Cr_2O_3 в исходной шихте никельсодержащих пигментов мелкодисперсная структура образуется при соблюдении отношения $(\text{Al}(\text{OH})_3+\text{Cr}_2\text{O}_3):\text{Al}=\sim 8,7\div 10$.

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 послойное 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) синеголубой гаммы в системах $\text{ZnO}-\text{Co}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ (доминирующая длина волны $\lambda_d=476$ нм), $\text{MgO}-\text{ZnO}-\text{Co}_3\text{O}_4-\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\lambda_d=488$ нм), $\text{ZnO}-\text{MgO}-\text{Co}_3\text{O}_4-\text{Al}_2\text{O}_3$ на основе $\text{Al}(\text{OH})_3$ ($\lambda_d=479$ нм); зеленые в системах - $\text{ZnO}-\text{Ni}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\lambda_d=496$ нм), $\text{ZnO}-\text{Ni}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ на основе $\text{Al}(\text{OH})_3$ ($\lambda_d=551$), $\text{MgO}-\text{ZnO}-\text{Co}_3\text{O}_4-\text{TiO}_2$ ($\lambda_d=560$ нм) и бирюзовые в системе $\text{MgO}-\text{ZnO}-\text{Co}_3\text{O}_4-\text{TiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ на основе $\text{Al}(\text{OH})_3$ ($\lambda_d=493$ нм).

12. Разработанные пигменты обеспечивают получение цветных надглазурных ($T_{\text{обжига}}=980^\circ\text{C}$) и подглазурных красок ($T_{\text{обжига}}=1030^\circ\text{C}$), 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 СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

АСД – алюминий сферический дисперсный;

АЦП – аналого-цифровой преобразователь;

БЭТ – теория адсорбции Брунаура, Эммета, Теллера;

ДРОН – дифрактометр рентгеновский общего назначения;

ДТА – дифференциально-термический анализ;

ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия;

ИК – инфракрасная спектроскопия;

МА – механохимическая активация;

МКО – колориметрическая система основных цветов XYZ;

РФА – рентгенофазовый анализ;

СВС – самораспространяющийся высокотемпературный синтез;

СГР – синтез при горении растворов;

ТГ – термогравиметрия;

ТГА – термогравиметрический анализ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пат. №2057729 РФ Гладун Г.Г., Исакова А.З., Ксандопуло Г.И. Шихта для получения керамического пигмента цвета морской волны., Институт проблем горения, заявл. 07.04.92, опубл. 10.04.96.
2. Чапская, А.Ю. Влияние состава и условий синтеза на структуру кобальтсодержащих пигментов шпинельного типа / Чапская А.Ю., Радишевская Н.И., Касацкий Н.Г., Лепакова О.К., Найбороденко Ю.С., Верещагин В.И. // Стекло и керамика. – 2005. – №12. – С.27-29.
3. Радишевская, Н.И. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез пигментов шпинельного типа / Радишевская Н.И., Касацкий Н.Г., Чапская А.Ю., Лепакова О.К., Китлер В.Д., Найбороденко Ю.С., Верещагин В.И. // Стекло и керамика. – 2006. – №2. – С.20-22.
4. Чапская, А.Ю. Влияние хромсодержащих добавок на структуру пигментов шпинельного типа / Чапская А.Ю., Радишевская Н.И., Касацкий Н.Г., Лепакова О.К., Голобоков Н.Н., Найбороденко Ю.С., Верещагин В.И. // Стекло и керамика. – 2007. – №3. – С.19-20.
5. Чапская, А.Ю. Синтез никельсодержащих пигментов шпинельного типа в режиме горения / Чапская А.Ю., Радишевская Н.И., Касацкий Н.Г., Лепакова О.К., Китлер В.Д., Найбороденко Ю.С., Верещагин В.И. // Стекло и керамика. – 2009. – №1. – С.13-14.
6. Чапская, А.Ю. Получение керамических пигментов на основе шпинелей методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза: диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук: 05.17.11 / Чапская Анастасия Юрьевна. – Томск, 2007. – 183 с.
7. Масленникова, Г.И. Керамические пигменты / Г.И. Масленникова, И.В. Пищ. – М.: ООО РИФ «Стройматериалы», 2009. – 224 с.
8. Визир, В.А. Керамические краски / В.А. Визир, М.А. Мартынов. – Киев: Техника, 1964. – 255 с.

9. Орлова, О.В. Технология лаков и красок / О.В. Орлова, Т.Н. Фомичева // М.: Химия, – 1990. – 384 с.
10. Ермилов, П.И. Пигменты и пигментированные лакокрасочные материалы / П.И. Ермилов, Е.А. Индейкин, И.А. Толмачев. – Л.: Химия, 1987. – 199 с.
11. Шампетье, Г. Химия лаков, красок и пигментов; пер. с фр. Н. П. Аграненко / Г. Шампетье, Г. Рабатэ // под ред. А. А. Беловицкого. – Москва: Госхимиздат, 1962. – 576 с.
12. Беленький, Е.Ф. Химия и технология пигментов / Е.Ф. Беленький, И.В. Рискин. – Л.: Государственное научно-техническое издательство химической литературы, 1960. – 756 с.
13. Narang, SB. Nickel Spinel Ferrites: A review / SB. Narang, K. Pubby // Journal of magnetism and magnetic materials. – 2021, – Vol. 519 №167163. – DOI 10.1016/j.jmmm.2020.167163.
14. Ganesh, I. A review on magnesium aluminate (MgAl_2O_4) spinel: synthesis, processing and applications/ I. Ganesh // Int. Mater. Rev. – 2013. – Vol. 58. – P. 63-112. – DOI 10.1179/1743280412Y.0000000001.
15. Zhang, Z. Effect of polymorphism of Al_2O_3 on the synthesis of magnesium aluminate spinel / Z. Zhang, N. Li // Ceram. Int. – 2005. Vol. 31. – P. 583-589. – DOI 10.1016/j.ceramint.2004.06.025.
16. Lv, L. Improved thermal shock resistance of low-carbon Al_2O_3 -C refractories fabricated with C/ MgAl_2O_4 composite powders / L. Lv, G. Xiao, D. Ding // Ceram. Int. – 2021. – Vol. 47. – P. 20169-20177. – DOI 10.1016/j.ceramint.2021.04.023.
17. Shafiee, H. Effect of synthesis method on structural and physical properties of $\text{MgO}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ nanocomposite as a refractory ceramic / H. Shafiee, A. Salehirad, A. Samimi // Appl. Phys. A. – 2020. – Vol. 126. – DOI 10.1007/s00339-020-3369-z.
18. Liu, Y. Transparent MgAl_2O_4 ceramics prepared by microwave sintering and hot isostatic pressing / Y. Liu, J. Zhu, B. Dai // Ceram. Int. – 2020. – Vol. 46. – P. 25738-25740. – DOI 10.1016/j.ceramint.2020.07.051.

19. Murphy, S.T. Non-stoichiometry in MgAl_2O_4 spinel / S.T. Murphy, C.A. Gilbert, R. Smith, T.E. Mitchell, R.W. Grimes // *Phil. Mag.* – 2010. – Vol. 46. – P. 1297-1305. – DOI 10.1080/14786430903341402.
20. Chiang, Y. Grain-boundary migration in nonstoichiometric solid solutions of magnesium aluminate spinel: I, grain growth studies / Y. Chiang, W.D. Kingery // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1989. – Vol. 72. – P. 271-277. – DOI 10.1111/j.1151-2916.1989.tb06113.x.
21. Fujii, K. Activities of the constituents in spinel solid solution and free energies of formation of MgO , $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ / K. Fujii, T. Nagasaka, M. Hino // *ISIJ International*. – 2000. – Vol. 40. – No. 11. – P. 1059–1066. – DOI 10.2355/isijinternational.40.1059.
22. Navrotsky, A. Thermochemistry of MgAl_2O_4 - $\text{Al}_{18}\text{O}_{14}$ defect spinels / A. Navrotsky, B.A. Wechsler, K. Geisinger, F. Seifert // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1986. – Vol. 69. – P. 418-422. – DOI 10.1111/j.1151-2916.1986.tb04772.x.
23. Pal, S. MgAl_2O_4 - γ - Al_2O_3 solid solution interaction: mathematical framework and phase separation of α - Al_2O_3 at high temperature/ S. Pal, A.K. Bandyopadhyay, S. Mukherjee, B.N. Samaddar, P.G. Pal // *Bull. Mater. Sci.* – 2011. – Vol. 34. – P. 859-864. – DOI 10.1007/s12034-011-0206-1.
24. Miller, J. Mechanical and optical properties in precipitated regions of alumina-rich magnesium aluminate spinel / J. Miller, I. Reimanis, W. Miao, J. Salem // *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* – 2017. – Vol. 14. – P. 236-244. – DOI 10.1111/ijac.12644.
25. Hallstedt, B. Thermodynamic assessment of the system MgO - Al_2O_3 / B. Hallstedt // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1992. – Vol. 75. – P. 1497-1507. – DOI 10.1111/j.1151-2916.1992.tb04216.x.
26. Хорошавин, Л.Б. Шпинелидные нано огнеупоры / Л.Б. Хорошавин / Екатеринбург: УрО РАН, 2009. – 600 с.
27. Орлова, О.В. Технология лаков и красок / О.В. Орлова, Т.Н. Фомичева – М.: Химия, 1990. – 384 с.
28. Бельский, Е.Ф. Химия и технология пигментов / Е.Ф. Бельский, И.В. Рискин. – Л.: Государственное научно-техническое издательство химической литературы, 1960. – 756 с.

29. Радишевская, Н.И. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез пигментов шпинельного типа / Н.И. Радишевская, Н.Г. Касацкий, А.Ю. Чапская, О.К. Лепакова, В.Д. Китлер, Ю.С. Найбороденко, В.И. Верещагин // *Стекло и керамика*. – 2006. – №2. – С. 20-21.
30. Чапская, А.Ю. Влияние состава и условий синтеза на структуру кобальтсодержащих пигментов шпинельного типа / А.Ю. Чапская, Н.И. Радишевская, Н.Г. Касацкий, О.К. Лепакова, Ю.С. Найбороденко, В.И. Верещагин // *Стекло и керамика*. – 2005. – №12. – С. 27-28.
31. Han, M. Physical properties of $MgAl_2O_4$, $CoAl_2O_4$, $NiAl_2O_4$, $CuAl_2O_4$, and $ZnAl_2O_4$ spinels synthesized by a solution combustion method / M. Han, ZS. Wang, Y. Xu, R. Wu, SH. Jiao, Y. Chen, SH. Feng // *Materials chemistry and physics*. – 2018. – Vol. 215. – P. 251-258. – DOI 10.1016/j.matchemphys.2018.05.029.
32. Mahi, K. Structural and Optical Properties of MAI_2O_4 Spinel-type Prepared by Solution Combustion Synthesis Method for Photocatalytic Application / K. Mahi, R. Mostefa // *Journal of physical science*. – 2021. – Volume 32. – Issue 3. – Page 61-73. – DOI 10.21315/jps2021.32.3.5.
33. Ma, PJ. Solution combustion of spinel $CuMn_2O_4$ ceramic pigments for thickness sensitive spectrally selective (TSSS) paint coatings / PJ. Ma, QF. Geng, XH. Gao, SR Yang, G. Liu // *Ceramics international*. – 2016. – Volume 42. – Issue 10. Page 11966-11973. – DOI 10.1016/j.ceramint.2016.04.12.2.
34. Ianos, R. Synthesis of $Mg_{1-x}Co_xAl_2O_4$ blue pigments via combustion route/ R. Ianos, R. Lazau, P. Barvinschi // *Advanced Powder Technology*. – 2011. №22. – P. 396-400.
35. Ahmed I.S. Synthesis and cracterization of $Ni_xMg_{1-x}Al_2O_4$ nano ceramic pigments via a combustion route / I.S. Ahmed, H.A. Dessouki, A.A. Ali // *Polyhedron*. – 2011. – №30. – P. 584-591.
36. Морозов, В. В. Нанотехнологии в керамике: монография. В 2 ч. / В.В. Морозов, Э.П. Сысоев; М-во образования и науки РФ, Гос. образоват. учреждение высш. проф. образования "Владимир. гос. ун-т". — Владимир : Изд-во Владимирского государственного университета, 2010. — 20. — ISBN 978-5-9984-0075-9.

37. Туманов, С.Г. Получение керамических пигментов шпинельного типа / С.Г. Туманов, В.П. Пырков, А.С. Быстриков // Стекло и керамика. – 1969. – №3. – С. 30-31.
38. Заявка №96114695/03 РФ Россия МКИ⁶ C03 с 1/04 / Тимошин В.Н., Селин В.В., Михелин Ю.М., Кривошеев Н.А., Яковлев С.И. Шихта для получения керамического пигмента синего цвета., Федеральный центр двойных технологий “Союз”. – №96114695/03.
39. Заявка №2005105535/03 РФ Радишевская Н.И., Касацкий Н.Г., Шульпеков А.М., Чапская А.Ю., Верещагин В.И., Найборошенко Ю.С., Максимов Ю.М. Способ получения керамического пигмента цвета ультрамарина. Заявл. 28.02.2005.
40. Mouyane, M. Sintering behavior of magnesium aluminate spinel $MgAl_2O_4$ synthesized by different methods / M. Mouyane, B. Jaber, B. Bendjemil, J. Bernard, D. Houivet, JG. Noudem // International journal of applied ceramic technology. – 2019. – Volume 16. – Issue 3. – Page 1138-1149. – DOI:10.1111/ijac.13172.
41. Bartunek, V. Synthesis and Properties of Nanosized Stoichiometric Cobalt Ferrite Spinel / V. Bartunek, D. Sedmidubsky, S. Huber, M. Svecova, P. Ulbrich, O. Jankovsky // Materials. – 2018. – Volume 11. – Issue 7. – № 1241. – DOI: 10.3390/ma11071241.
42. Бобкова, Н.М. Получение исходных веществ для шпинелидной керамики методом химического осаждения / Н.М. Бобкова, Е.В. Радион, А.Е. Соколовский // Стекло и керамика. – 2002. – №9. – С.16-17.
43. Пат. №2139307 РФ Герасимова Л.Г., Склокин Л.И., Касиков А.Г., Ильенок А.А., Ключников М.И. Способ получения кобальтсодержащих пигментов., Герасимова Лидия Георгиевна, Склокин Леонид Иринеевич, Касиков Александр Георгиевич, Ильенок Андрей Алексеевич, Ключников Михаил Иванович, заявл. 06.07.98, опубл. 10.10.99.
44. Пищ, И.В. Синтез пигментов на основе системы $CuO-Cr_2O_3-Al_2O_3$ методом осаждения / И.В. Пищ, Н.Ф. Поповская, Е.В. Радион // Стекло и керамика. – 1999. – №10. – С. 23-25.

45. Пищ, И.В. Получение пигментов перовскитоподобной структуры на основе титаната никеля методом осаждения / И.В. Пищ, Е.В. Радион // Стекло и керамика. – 2003. – №5. – С.30-32.
46. Naskar, M.K. Magnesium Aluminate (MgAl_2O_4) Spinel Powders from Water-Based Sols / M.K. Naskar, M. Chatterjee // J. Am. Ceram. Soc. – 2005. – V.88. – №1. – P.38-44.
47. Khalil, N. M. Sintering, mechanical and refractory properties of MA spinel prepared via co-precipitation and sol-gel techniques / N. M. Khalil, M. B. Hassan, E. M. M. Ewais, F. A. // Journal of alloys and compounds. – 2010. – Volume 496. Issue 1-2. – Page 600-607. – DOI: 10.1016/j.jallcom.2010.02.123.
48. Власов, А.С. Кобальтсодержащая краска на основе шпинели/ А.С. Власов, Н.С. Югай, В.М. Логинов, Т.Л. Неклюдова, Н.Ю. Якубовская // Стекло и керамика. –1996. – №3. – С.12-14.
49. Nolan, NT. Crystallization and Phase-Transition Characteristics of Sol-Gel-Synthesized Zinc Titanates / NT. Nolan, MK. Seery, SC. Pillai // Chemistry of materials. – 2011. – Volume 23. – Issue 6. – Page 1496-1504. – DOI: 10.1021/cm1031688.
50. Крохин, В.П. Синтез иттрий-алюминиевого граната / В.П. Крохин, В.С. Бессмертный, О.В. Пучка, О.Н. Швыркина // Стекло и керамика. – 1998. – №5. – С.18-20.
51. Алексеев, Н.В. Синтез наночастиц оксида алюминия при окислении металла в потоках термической плазмы / Н.В. Алексеев, А.В. Самохин, Е.Н. Куркин К.Н. Агафонов, Ю.В. Цветков // ФХОМ. – 1997. – №3. – С.33-38.
52. Охлопкова, А.А. Пластики, наполненные ультрадисперсными неорганическими соединениями / А.А. Охлопкова, А.В. Виноградов, Л.С. Пинчук. – Гомель: ИММС НАНБ., – 1999. – 164 с.
53. Вильке, К.Т. Выращивание кристаллов / К.Т. Вильке. – М.: Недра, 1977. – С. 388-402.
54. Пат. №2248418 РФ Габриелян В.Т., Денисов А.В., Грунский О.С. Способ выращивания кристаллов, НИИ Российский центр лазерной физики, заявл. 07.09.2003, опубл. 20.03.2005.

55. Tan, L. Research on the low-temperature synthesis of cobalt aluminum spinel type blue pigments / L. Tan, QK. Wang, ZP. Cheng, ZW. Hu, K. Liu, YQ. Wang, QB. Chang // Journal of alloys and compounds. – 2021. – Volume 864. – № 158625. – DOI: 10.1016/j.jallcom.2021.158625.
56. Гордеев, Н.Е. Разработка экспериментов по беспламенному горению в жидких средах, поражающему дисперсные оксиды металлов. для внедрения в студенческий практикум по химии в техническом ВУЗе / Гордеев Н.Е., Лебедев Ю.А., Болдырев В.С. // Фундаментальные исследования. – 2018. – № 4. – С. 7-12.
57. Varma, A. Solution Combustion Synthesis of Nanoscale Materials / Varma Arvind, Mukasyan A.S., Rogachev A.S., Manukyan Khachatur V. // Chem. Rev. – 2016.– V. 116. № 23.– P. 14493–14586.
58. Минин, Р.В. Синтез наноразмерных порошков кубических феррошпинелей методом золь-гель-горения и исследование их фундаментальных магнитных свойств / Минин Р.В., Найден Е.П., Итин В.И. / Известия высших учебных заведений. Физика. – 2013.– Т. 56, № 8/2.– С. 249–251.
59. Левашов, Е.А. Физико-химические основы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / Е.А. Левашов, А.С. Рогачев, В.И. Юхвид, И.П. Боровинская. – М.: ЗАО “Изд-во Бином”, – 1999. – 176 с.
60. Gladoun, G.G. Study of colour formation regularity in SHS-systems / G.G. Gladoun // Third International Symposium on Self-Propagation High-Temperature Synthesis. – Wuhan, China. – 1996. – P.196.
61. Пат. №2029745 РФ Гладун Г.Г., Исакова А.З., Ксандопуло Г.И. Шихта для керамического пигмента., Ин-т пробл. горения, заявл. 19.05.92, опубл. 27.02.95.
62. Мержанов, А.Г. Процессы горения в химической технологии и металлургии. – Черноголовка, – 1975. – 290 с.
63. Концепция развития СВС как области научно-технического прогресса / Под ред. проф. А.Г. Мержанова – Черноголовка: Территория, – 2003. – 368 с.

64. Итин, В.И. Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений / В.И. Итин, Ю.С. Найбороденко / Под ред. д.ф.-м.н. Коротаева А.Д. –Томск: Изд-во Томск. ун-та, – 1989. – 215 с.
65. Ziatdinov, M. Kh. From the history of nitrided ferroalloys / M. Kh Ziatdinov // Izvestiya. Ferrous Metallurgy. – 2020. –vol. 63. – no. 10. – P.773–781. – DOI: 10.17073/0368-0797-2020-10-773-781.
66. Manashev, I. R. Utilization of dispersed waste of ferroalloy production on the basis of metallurgical SHS-process / I. R. Manashev, T. O. Gavrilova, I. M. Shatokhin, M. Kh. Ziatdinov, and L. I. Leont'ev // Izvestiya. Ferrous Metallurgy. – 2020. –vol. 63. – no. 8. – P. 591–599. – DOI: 10.17073/0368-0797-2020-8-591-599.
67. Xanthopoulou, G. SHS Oxide Catalysts: Synthesis, Properties and Applications / G. Xanthopoulou, G. Vekinis // 11th International Ceramics Congress. – 2006. – DOI: 10.4028/www.scientific.net/ast.45.1058.
68. Milyukova, I. V. Thermostimulation of titanium aluminide synthesis by high-calorie mixtures / I. V. Milyukova, R. D. Yunusov // Yugra State University Bulletin, – 2020 vol. 15. no. 4. – P. 17–23. – DOI: 10.17816/byusu2019417-23.
69. Boyarchenko, O. D. SHS Joining Via Combustion of Ti-Containing Systems/ Boyarchenko, O. D., Vadchenko, S. G., Sachkova, N. V., Sytshev, A. E. // Eurasian Chemico-Technological Journal. – 2013. – vol. 15. – no. 2. – p. 95. – DOI:10.18321/ectj145.
70. Амосов, А.П. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов / А.П. Амосов, И.П. Боровинская, А.Г. Мержанов // Учеб. пособ. под научной редакцией В.Н. Анцыферова. – М.: Машиностроение-1, 2007. – 567 с.
71. Процессы горения в химической технологии и металлургии / Под ред. проф. Маржанова А.Г. - Черноголовка: Редакционно-издательский отдел ОИХФ АН СССР, 1975. – 289 с.
72. Филимонов, В.Ю. Макрокинетика твердофазного синтеза активированной смеси $3\text{Ni}+\text{Al}$ в режиме теплового взрыва / В.Ю. Филимонов, М.А. Корчагин, Е.В. Смирнов, Н.З. Ляхов // Физика горения и взрыва. – 2010. – Т.46. – №4. – С.90-99.

73. Аввакумов, Е.Г. Механические методы активации химических процессов / Е.Г. Аввакумов. – Новосибирск: «Наука», 1976. – 256 с.
74. Аввакумов, Е.Г. Механические методы активации химических процессов / Е.Г. Аввакумов // 2-е изд., перераб. и доп. – Новосибирск: Наука, 1986. – 306 с.
75. Юшкин Н.П. Механические свойства минералов. Ленинград: Наука, 1971. – 284 с.
76. Молчанов, В.И. Физические и химические свойства тонкодиспергированных минералов / В.И. Молчанов, Т.С. Юсупов. М.: Недра, 1981. – 160 с.
77. Смоляков, В.К. Макроскопическая кинетика механохимического синтеза / В.К. Смоляков, О.В. Лапшин. – Томск: Изд-во Института оптики атмосферы СО РАН, 2011. – 192 с.
78. Ляхов, Н.З. Влияние механоактивации на процессы фазо- и структурообразования при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе/ Н.З. Ляхов, Т.Л. Талако, Т.Ф. Григорьева. – Новосибирск: Параллель, 2008. – 168 с.
79. Похил, П.Ф. Горение порошкообразных металлов в активных средах / Похил П.Ф., Беляев А.Ф., Фролов Ю.В., Логачев В.С., Коротков А.И. – М.: Наука, 1972. – 294 с.
80. Найден, Е.П. Влияние условий механохимического синтеза и термической обработки на фазовый состав, структурные параметры и магнитные свойства наноразмерных порошков феррошпинели кобальта / Е.П. Найден, В.И. Итин, А.А. Магаева, О.Г. Терехова, В.А. Костинова, Л.В. Загребин, С.С. Шестов // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2011. – №1. – С.3-8.
81. Молчанов, В.И. Активация минералов при измельчении / В.И. Молчанов, О.Г. Селезнева, Е.Н. Жирнов // М: Недра, 1988. – 208 с.
82. Болдырев, В.В. Фундаментальные основы механической активации, механосинтеза и механических технологий/ В.В. Болдырев и др. // отв. ред. Е.Г. Аввакумов; Рос.акад. наук, Сиб. отд.-ние, Ин-т химии твердого тела и механохимии и др. – Новосибирск: Издательство СО РАН, 2009. – 343 с.
83. Фиалко, М.Б. Методы исследования неорганических веществ / М.Б. Фиалко, В.А. Батырева, В.Н. Бирюлина, Р.А.Чупахина, В.В. Козик, А.Н. Сергеев, С.М. Шандаров – Томск: Изд-во Томск. ун-та, 1984. – 130 с.

84. Уманский, Я.С. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия / Я.С. Уманский, Ю.С. Скаков, А.Н. Иванов, Л.Н. Расторгуев – М.: Металлургия, 1982. – 632 с.
85. Савицкая, Л.К. Методы рентгеноструктурных исследований / Л.К. Савицкая // Учебное пособие. – Томск: Томский государственный университет, 2003. – 258 с.
86. Миркин, Л.И. Рентгеноструктурный анализ / Л.И. Миркин. – М.: Наука, 1976. – 326 с.
87. Горелкин, С.С. Рентгенографический и электроннооптический анализ / С.С. Горелкин, Л.Н. Расторгуев, Ю.А. Скаков // М.: Металлургия, Второе изд-е. – 1970. – 366 с.
88. Фиалко, М.Б. Неизотермическая кинетика в термическом анализе / М.Б. Фиалко. – Томск: Издательство Томского университета, 1981. – 110 с.
89. Вудраф, Д. Современные методы исследования поверхности / Д. Вудраф, Т. Делчар // Пер. с англ. Е.Ф.Шека под ред. В.И. Раховского. – М: Мир, 1989. – 568 с.
90. Приборы и методы физического металловедения / под ред. Ф. Вейнберга. Пер. с англ. Предисловие канд. физ.-мат. наук Колесникова В.Н., выпуск 2. – М.: Мир, 1974. – 368 с.
91. Практическая растровая электронная микроскопия / под. ред Дж. Гоулдстейна и Х. Яковица. Пер. с англ. Под ред. Петрова В.И. – М.: Мир, 1978. – 656 с.
92. Приборы и методы физического металловедения / Пер. с англ. под ред. Вейнберга Ф. – Выпуск 2. – М.: Мир, 1974. – 368 с.
93. Боровский, И.Б. Локальные методы анализа материалов / И.Б. Боровский, Ф.Ф. Водоватов, А.А. Жуков, В.Т. Черепин. – М.: Металлургия, 1973. – 296 с.
94. Накамото, К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / К. Накамото / Пер. с англ. Под ред. Ю.А. Пентина. – М.: Мир, 1991. – 536 с.
95. Харитонов, Ю.Я. Колебательные спектры в неорганической химии / Ю.Я. Харитонов. – М.: Наука, 1971. – 355 с.

96. Баличева, Т.Г. Электронные и колебательные спектры неорганических и координационных соединений / Т.Г. Баличева, О.А. Лобанева. – Л.: Издательство ЛГУ, 1983. – 117 с.
97. Болдырев, А.И. Инфракрасные спектры минералов / А.И. Болдырев. – М: Недра, 1976. – 200 с.
98. Киселев, А.В. Инфракрасные спектры поверхности соединений / А.В. Киселев, В.И. Лыгин. – М.: Наука, 1972. – 460 с.
99. ИК-спектроскопия в исследовании поверхности / под ред. М.Е. Акопяна. Межвед. Сборник Успехи фотоники, Вып.9. – Л.: Изд-во Ленинг. ун-та, 1987. – 224 с.
100. Барабанов, В.Ф. Современные физические методы в геохимии / В.Ф. Барабанов. – Л.: Издательство ЛГУ, 1990. – 391 с.
101. Либерман, Н.П. Спектроскопические методы в химии комплексных соединений / Н.П. Либерман. – Л.: Химия, 1964. – 268 с.
102. Зинюк, Р.Ю. ИК-спектроскопия в неорганической технологии / Р.Ю. Зинюк, А.Г. Балыков, И.Б. Гавриленко и др. – Л.: Химия, 1983. – 160 с.
103. Булатов, М.И. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа / М.И. Булатов, И.П. Калинин. – Л.: Химия, 1986. – 432 с.
104. Коузов П.А. Основы анализа дисперсного состава промышленных пылей и измельченных материалов. – 2-е изд., испр. – Л.: Химия, 1974. – 279 с.
105. Джадд, Д. Цвет в науке и технике / Д. Джадд, Г. Вышецкий / Пер. с англ. под ред. Л.Ф. Артюшина. – М.: Мир, 1978. – 592 с.
106. Манджини, А. Цвет и красители / А. Манджини. – М.: Звание, 1983. – 64 с.
107. Миркин, Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов / Л.И. Миркин. – М.: Физматгиз, 1961. – 863 с.
108. Коузов, П.А. Основы анализа дисперсного состава промышленных пылей и измельченных материалов. – Л.: Химия, 1987. – 264 с.

109. Абовян, Л.С. Активированное горение системы $\text{SiO}_2\text{-Al-C}$ и синтез композиционных порошков $\text{SiC/Al}_2\text{O}_3$ / Л.С. Абовян, Г.А. Нерсисян, С.Л. Харатян // Физика горения и взрыва. – 2000. – Т.36. – №2. – С. 51-55.
110. Анциферов, В.Н. Механизм и кинетика процессов обработки порошковой смеси в высокоэнергетической мельнице / В.Н. Анциферов, С.А. Оглезнева, С.Н. Пещеренко // Физика и химия обработки материалов. – 1997. – № 3. – С. 88-93.
111. Kwon, Y.S. Ball temperatures during mechanical alloying in planetary mills / Y.S. Kwon, K.B. Gerasimov, S.K. Yoon // Journal of alloys and compounds. – 2002. – Vol. 346. – No. 1-2. – P. 276-281.
112. Корчагин, М.А. Твердофазный режим горения в механически активированных СВС-системах / М.А. Корчагин, Т.Ф. Григорьева, Б.Б. Бохонов, М.Р. Шарафутдинов, А.П. Баринова, Н.З. Ляхов // Физика горения и взрыва. – 2003. – Т. 39. – № 1. – С. 51-68.
113. Raygan, S. Effect of mechanical activation on the packed-bed, high-temperature behavior of hematite and graphite mixture in air / S. Raygan, J.V. Khaki, M.R. Aboutalebi // J. Materials Synthesis and Processing. – 2002. – Vol. 10. – No. 3. – P. 113-120.
114. Sepelak V., Menzel M., Becker K.D., Krumeich F. Mechanochemical reduction of magnesium ferrite / V. Sepelak, M. Menzel, K.D. Becker, F. Krumeich // J. Phys. Chem. B. 2002. – Vol. 106. – Iss. 26. – P. 6672-6678.
115. Рогачев, А.С. О микрогетерогенном механизме безгазового горения / А.С. Рогачев // Физика горения и взрыва. – 2003. – Т.39. – №2. – С. 38-47.
116. Физико-химические свойства окислов / Справочник. Под ред. Г.В. Самсонова. – М.: Металлургия, 1978. – 471 с.
117. Рабинович, В.А. Краткий химический справочник / В.А. Рабинович, З.Я. Хавин. – Л.: Химия, 1977. – 78с.
118. Болдырев, В.В. Экспериментальные методы в механохимии твердых неорганических веществ / В.В. Болдырев. – Новосибирск: Наука, 1983. – 100 с.
119. Новиков, Н.П. Термодинамический анализ реакции самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / Н.П. Новиков, И.П. Боровинская, А.Г. Мержанов //

- В сб.: Процессы горения в хим. технологии и металлургии. – Черногоровка, 1975. С.174-188.
120. Рипан, Р. Неорганическая химия / Р.Рипан, И. Четяну // перевод с румынского под ред. В.И. Спицына, И.Д. Колли. – М.: Мир, 1972. – Т.2. – 872 с.
 121. Мусин, Р.А. Соединения металлов с керамическими материалами / Р.А. Мусин, Г.В. Конюшков. – М.: Машиностроение, 1991. – 224 с.
 122. Шабанова, Н.А. Химия и технология нанодисперсных оксидов / Н.А. Шабанова, В.В. Попов, П.Д. Саркисов // Учебное пособие. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. – 309 с.
 123. Волков, А.И. Большой химический справочник / А.И. Волков, И.М. Жарский. – Минск: Современная школа, 2005. – 608 с.
 124. Рузинов, Л.П. Равновесные превращения металлургических реакций / Л.П. Рузинов, Б.С. Гуляницкий. – М.: Металлургия, 1975. – 416 с.
 125. Talanov, V.M. Theory of structural phase transition in MgTi_2O_4 / V.M. Talanov, V.V. Ivanov, V.B. Shirokov, M.V. Talanov // Crystallography Reports. – 2015. – Т. 60. – № 1. – С. 101-110. – DOI: 10.7868/S0023476113010189.
 126. Губайдуллин, Р.Р. Особенности образования титаномагнетитов ряда $\text{Mg}_2\text{TiO}_4\text{--FeFe}_2\text{O}_4$ / Р.Р. Губайдуллин, В.И. Максимочкин, М.Я. Гареева, Н.Н. Биккулова // Геофизические исследования. – 2015. – Том 16. – № 2. – С.77-88.
 127. Тонков, Е.Ю. Фазовые диаграммы соединений при высоком давлении / Е.Ю. Тонких. – М: Нака, 1983. – 280 с.
 128. Shaheen, S. Synthesis of titanium dioxide nanoparticles and its various properties / S. Shaheen, U.L.N.M.V.S Prakash, A. Kumar, M. Arif, S. Thirumavalavan // Journal of mechanics of continua and mathematical sciences. – 2019. – Special Issue 2. – Page 755-764. DOI: 10.26782/jmcms.spl.2019.08.00091.
 129. Osinkina, T.V. Influence of Conditions for Metallothermic Reduction of Titanium Dioxide on the Phase Formation of Titanium Aluminides / T. V. Osinkina, S. A. Krasikov, A. S. Russkih, E. M. Zhilina, A.V. Dolmatov, R. A. Apakashev, M. Adeli // AIP Conference Proceedings. – 2020. – Vol. 2313. № 060013. DOI: 10.1063/5.0032884.

130. Araoyinbo, A.O. Phase study of titanium dioxide nanoparticle prepared via sol-gel process / A.O. Araoyinbo, M.M.A. Abdullah, M.A.A.M. Salleh, N.N.A. Aziz, A.I. Azmi // International conference conference and exhibition in advanced materials and microscopy 2017 (ICEAMM 2017) / IOP Conference Series-Materials Science and Engineering. – Vol. 343. – № 012011. – DOI: 10.1088/1757-899X/343/1/012011.
131. Schell, J. A hyperfine look at titanium dioxide / J. Schell, D. Zyabkin, D.C. Lupascu, H.C. Hofsass, M.O. Karabasov, A. Welker, P. Schaaf // AIP Advances. – 2019. – Vol. 9. – Iss. 8. – № 085208. – DOI: 10.1063/1.5097459.
132. Przywecka, K. The use of titanium dioxide as a filler in phosphate anticorrosive pigments / K. Przywecka, B. Grzmil, K. Kowalczyk // Ochrona przed korozia. – 2018. – Vol. 61 – Iss. 5. – P. 134-134.
133. Mihailova, I. Co₂TiO₄ spinel: synthesis and catalytic activity in oxidation reactions/ I. Mihailova, L. Radev, D. Mehandjiev // Oxidation communications. – 2012. – Vol. 35 – Iss. 1. – P. 58-71.
134. Yang, K.C. On the spinel formation in Co_{1-x}O/Co₂TiO₄ composites via reactive sintering, exsolution and oxidation / K.C. Yang, P.Y. Shen // Ceramics international. – 2011. – Vol. 37. – Iss. 4. – P. 1345-1351. DOI: 10.1016/j.ceramint.2010.12.011.
135. Khanahmadzadeh, S. Synthesis, characterization and optical band gap of the Co₂TiO₄ nanoparticles / S. Khanahmadzadeh, M. Enhessari, Z. Solati, A. Mohebalizadeh, A. Alipouramjad // Materials science in semiconductor processing. – 2015. – Vol. 31. – P. 599-603. DOI: 10.1016/j.mssp.2014.12.043.
136. Nayak, S. Spectroscopic studies of Co₂TiO₄ and Co₃O₄ two-phase composites / S. Nayak, K. Dasari, D. C. Joshi, P. Pramanik, R. Palai, V. Sathe, R. N. Chauhan, N. Tiwari, S. Thota // Physica Status Solidi B-basic Solid-State Physics. – 2016. – Vol. 253. – Iss. 11. – P. 2270-2282. DOI: 10.1002/pssb.201600295.
137. Ramezani, M. Controlled Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Application of Co₂TiO₄ Nanoparticles / M. Ramezani, S.M. Hosseinpour-Mashkani // Journal of electronic materials. – 2017. – Vol. 46. – Iss. 2. – P. 1371-1377. DOI: 10.1007/s11664-016-5129-6.

138. Thota, S. Nature of Magnetic Ordering in Cobalt-Based Spinel / S. Thota, S. Singh // Magnetic spinels – synthesis, properties and applications. – 2019. – P. 75-98. – DOI: 10.5772/65913.
139. Prosnikov, M.A. Lattice dynamics and electronic structure of cobalt-titanium spinel Co_2TiO_4 / M. A. Prosnikov, A. D. Molchanova, R. M. Dubrovin, K. N. Boldyrev, A. N. Smirnov, V. Yu. Davydov, A. M. Balbashov, M. N. Popova, R. V. Pisarev // Physics of the solid state. – 2016. – Vol. 58. – Iss. 12. – P. 2516-2522. DOI: 10.1134/S1063783416120258.
140. 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. Кетлер, Ю.С. Найбороденко // Физика горения и взрыва. – Новосибирск: изд-во СО РАН, 2012. – Т.48. – №1. – С. 64-70.
141. Радишевская, Н.И. Синтез неорганических кобальтсодержащих пигментов шпинельного типа методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / Н.И. Радишевская, А.Ю. Назарова, **О.В. Львов**, Н.Г. Касацкий // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2020. – №2. – С. 21-28 – DOI: 10.17073/1997-308X-2020-2-21-28.
142. 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.
143. Радишевская, Н.И. Применение СВ-синтеза в получении керамических пигментов шпинельного типа / Н.И. Радишевская, А.Ю. Чапская, **О.В. Львов**, Н.Г. Касацкий, Ю.С. Найбороденко // Материалы научного семинара посвященного 35-летию СВС в Томске и 20-летию отдела структурной макрокинетики ТНЦ СО РАН «Фундаментальные и прикладные проблемы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза». – Изд-во ИОА СО РАН, 2009. – С.115-116.

144. Radishevskaya, N.I. Cobalt and iron-containing pigments of spinen type, obtained with SHS method / N.I. Radishevskaya, A.Yu. Chapskaya, N.G. Kasatskii, **O.V. Lvov**, V.D. Kitler, Yu.S. Naiborodenko // Abstrakts Book X International Symposium on Self-propagating High-Temperature Synthesis. – Armenia, 2009. – P.188.
145. Львов, О.В. Изучение влияния механохимической активации на процессы высокотемпературного синтеза кобальтсодержащих пигментов шпинельного типа / **О.В. Львов**, Н.И. Радишевская, Н.Г. Касацкий / Научные труды XV Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Современные техника и технологии». – Томск. – 2009. – Т.2. – С.73-74.
146. Львов, О.В. Фазовый состав и структура кобальтсодержащих пигментов, полученных СВС методом / **О.В. Львов**, Н.Г. Касацкий, Н.И. Радишевская // Материалы V Всероссийской конференции молодых ученых. – Томск: ТМЛ-Пресс, 2009. – С.525-528.
147. Львов, О.В. Влияние механохимической активации на фазовый состав и структуру кобальтсодержащих пигментов, полученных СВС методом / **О.В. Львов**, Н.Г. Касацкий, Н.И. Радишевская // Научные труды VII Международной конференции студентов и молодых учёных «Перспективы развития фундаментальных наук. – Томск, 2010. – С.322-325.
148. Львов, О.В. Получение кобальтсодержащих шпинелей СВС-методом / **О.В. Львов** // Материалы VII Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов. – Москва, 2010. – С. 214-218.
149. 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. Верецагин, А.В. Коршунов // Известия ТПУ, Химия. – 2011. – Т.318. – №3. – С.19-23.
150. Radishevskaya, N.I. FEATURES OF ALUMO-COBALT SPINEL SHS-SYNTHESIS / N.I. Radishevskaya, **O.V. Lvov**, N.G. Kasatsky, A.Yu. Chapskaya, Yu. S. Naiborodenko // BOOK OF ABSTRACTS SHS 2011 XI International Symposium of Self-Propagation High Temperature Synthesis. – Greece, 2011. – P. 228-229.

151. Львов, О.В. Получение кобальтсодержащих шпинелей СВС-методом/ **О.В. Львов** // Материалы VII Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов». – М.: Интерконтакт Наука, 2010. – С.329-330.
152. Львов, О.В. Особенности горения в оксидных системах / **О.В. Львов**, Н.И. Радишевская, Ю.С. Найбороденко, А.Ю. Чапская, Н.Г. Касацкий / Материалы Седьмой Всероссийской научной конференции «Фундаментальные и прикладные проблемы современной механики», посвященной 50-летию полета Ю.А. Гагарина и 90-летию со дня рождения основателя и первого директора НИИ ПММ ТГУ А.Д. Колмакова. – Томск.: Изд-во ТГУ, 2011. – С.99-101.
153. 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. – 2013. – №5. – С. 66-69.
154. Львов, О.В. Особенности СВС синтеза шпинелей в системе $\text{MgO-ZnO-Co-Al}_2\text{O}_3$ / **О.В. Львов**, Н.Г. Касацкий, Н.И. Радишевская // Материалы ежемесячного научного журнала Евразийского Союза Ученых. – 2015. – №2(11). – ч.1. – С.150.
155. Львов, О.В. Особенности самораспространяющегося высокотемпературного синтеза шпинелей в системе $\text{MgO-ZnO-Co-Al}_2\text{O}_3$ / **О.В. Львов**, Н.Г. Касацкий, Н.И. Радишевская // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XVI Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых, посвященной 115-летию со дня рождения профессора Л.П. Кулёва. – Томск: изд-во Томского политехнического университета, 2015. – Том 1. – С.56-60.
156. Львов, О.В. Влияние механической активации на фазовый состав и структуру шпинельсодержащих СВС пигментов / **О.В. Львов**, Н.Г. Касацкий, Н.И. Радишевская // Перспективы развития фундаментальных наук: сборник трудов XII Международной конференция студентов и молодых ученых. – Томск: изд-во Томского политехнического университета, 2015. – С.447-449.

157. Львов, О.В. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез алюмокобальтовых шпинелей с использованием нанопорошка алюминия / **О.В. Львов**, Н.Г. Касацкий, Н.И. Радишевская // Полифункциональные химические материалы и технологии: материалы Международной научной конференции. – Томск: Издательский Дом ТГУ, 2015. – Том 1. – С.112-114.
158. 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. – 2015. – №3. – С.94-98.
159. Львов, О.В. Влияние механической активации на фазовый состав и структуру шпинельсодержащих СВС-пигментов / **О.В. Львов**, Н.Г. Касацкий, Н.И. Радишевская // Весник Томского государственного университета. Химия. – 2015. – №1. – С.26-32. DOI: 10.17223/24135542/1/4.
160. Львов, О.В. Синтез микронных порошков алюмошпинелей методом СВС / **О.В. Львов**, Н.Г. Касацкий, Н.И. Радишевская // Материалы XXI Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Современные техника и технологии». – Томск: изд-во Томского политехнического университета, 2015. – С.395-397.
161. Львов, О.В. Влияние размерного фактора образцов на механизмы горения шпинелей/ **О.В. Львов**, А.Ю. Назарова, Н.И. Радишевская // Перспективы развития фундаментальных: сборник трудов XIII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. – Томск: изд-во – Национальный Исследовательский Томский политехнический университет, 2016. – С. 268-270.
162. Львов, О.В. Технология СВ-синтеза шпинелей в системе $MgO-ZnO-CoO-A_2O_3$ / **О.В. Львов**, А.Ю. Назарова, Н.Г. Касацкий, Н.И. Радишевская // Материаловедение, технологии и экология в третьем тысячелетии: Материалы VI Всероссийской конференции молодых ученых. – Томск: Издательство ИОА СО РАН, 2016. – С. 174-176.

163. Львов, О.В. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез шпинельсодержащих пигментов в системе $\text{ZnO-MgO-CoO-Al}_2\text{O}_3$ / **О.В. Львов**, А.Ю. Назарова, Н.Г. Касацкий, Н.И. Радишевская // Вестник Томского государственного университета. Химия. – 2016. – №1. – С.35-44. DOI: 10.17223/24135542/3/4.
164. Львов, О.В. Влияние размерного фактора на СВ-синтез никельсодержащих пигментов шпинельного типа / **О.В. Львов**, А.Ю. Назарова, Н.Г. Касацкий, Н.И. Радишевская // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XVII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени профессора Л.П. Кулёва, посвященной 120-летию Томского политехнического университета. – Томск: изд-во Томского политехнического университета, 2016. – С.96-97.
165. Пат. №2015105472 Радишевская Н.И., Касацкий Н.Г., Назарова А.Ю., **Львов О.В.**, Максимов Ю.М., Способ получения керамических пигментов на основе алюмомагнезиальной шпинели, Федеральное государственное учреждение науки Томский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук, заявлено 17.02.15, опубликовано 10.04.2016.
166. Пат. №2015108488 Радишевская Н.И., Касацкий Н.Г., Назарова А.Ю., **Львов О.В.**, Верецагин В.И., Максимов Ю.М., Способ получения керамических пигментов шпинельного типа, Федеральное государственное учреждение науки Томский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук, заявлено 10.03.15, опубликовано 10.04.2016.
167. 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.
168. 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. Golobokov / 2018 J. Phys.: Conf. Ser. 1115 042050. – DOI: 10.1088/1742-6596/1115/4/042050.

169. Назарова, А.Ю. Синтез алюмомагнезиальной шпинели в режиме горения/ А.Ю. Назарова, О.В. Львов, Н.И.Радишевская, Н.Г. Касацкий // Материалы Двадцать четвертой Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых (ВНКСФ-24). – Томск: издательство АСФ России, 2018. – С.378-379.
170. Radishevskaya, N.I. Formation of the phase composition and structure of alumomagnesium spinel obtained by the SHS method. / N.I. Radishevskaya, A.Yu. Nazarova, **O.V. Lvov**, N.G. Kasatsky // 6th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects (Efre 2018): Abstracts. – Tomsk: TPU Publishing House, 2018. – P.638.
171. Lvov, O.V., Effekt of tin oxides on the phase composition and structure of OF CoO-Al₂O₃-SnO₂ and NiO-Al₂O₃-SnO₂ spinels obtained by SHS method / **O.V. Lvov**, N.I. Radishevskaya/ 6th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects (Efre 2018): Abstracts. - Tomsk: TPU Publishing House, 2018. – P.640.
172. Kasatsky, N.G. Use of mechanochemical activation for the synthesis of garnet-type pigments / N.G. Kasatsky, A.Yu. Nazarova, **O.V. Lvov**, N.I. Radishevskaya // 6th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects (Efre 2018): Abstracts. – Tomsk: TPU Publishing House, 2018. – P.643.
173. Radishevskaya, N. I. Synthesis of magnesium aluminate spinel in the MgO-Al₂O₃-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.
174. Радишевская, Н.И. Синтез шпинели MgAl₂O₄ 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. – Том 56. – №2. – С. 151-159. – DOI:10.31857/S0002337X2001011X.
175. Radishevskaya, N.I. SELF-PROPAGATING HIGH-TEMPERATURE SYNTHESIS OF MGAL₂O₄ 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.

176. 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.
177. 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.
178. 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.
179. 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.
180. Львов, О.В. Синтез неорганических пигментов в волне горения методом СВС / **О.В. Львов**, Н.И. Радишевская / Материалы XX Международной научно - конференции имени профессора Л.П. Кулёва студентов и молодых ученых // Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2019. – С.84-85.
181. Львов, О.В. Влияние механической активации на структуру СВС-пигментов/ **О.В. Львов**, Н.И. Радишевская, Н.Г. Касацкий, А.Ю. Назарова / Материалы Международной научной конференции «Полифункциональные химические материалы и технологии». Сборник статей. – Том 2 // Под ред. Ю.Г. Слижова. «Офсет Центр». – Томск, 2019. – С.33-35.
182. Львов, О.В. Особенности синтеза алюмомагнезиальной шпинели методом СВС/ **О.В. Львов**, Н.И. Радишевская, А.Ю. Назарова, Н.Г. Касацкий / Сборник тезисов,

- материалы Двадцать пятой Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых (ВНКСФ-25, Крым): материалы конференции, тезисы докладов: В 1 т.Т.1 – Екатеринбург – Ростов-на-Дону-Крым: издательство АСФ России, 2019. – С. 424-425.
183. **Львов, О.В.** ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА ОБРАЗЦОВ НА МЕХАНИЗМЫ ГОРЕНИЯ ШПИНЕЛЕЙ / XVI Международная конференция студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук». – Россия, Томск, 2019. – С. 132-134.
 184. Lvov, O.V. SHS OF PIGMENTS BASED ON COBALT AND MAGNESIUM TITANATES / **O.V. Lvov**, N.I. Radishevskaya, N.G. Kasatsky, A.Yu. Nazarova // Abstracts 7th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects (EFRE-2020). – Russia, Tomsk, 2020. – P.581.
 185. Lvov, O.V. SYNTHESIS OF INORGANIC PIGMENTS BASED ON VANADIUM COMPOUNDS / **O.V. LVOV**, N.G. KASATSKY, N.I. RADISHEVSKAYA, A.Yu. NAZAROVA // Abstracts 7th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects (EFRE-2020). – Russia, Tomsk, 2020. – P.582.
 186. RADISHEVSKAYA, N.I. HIGH TEMPERATURE SYNTHESIS OF INORGANIC PIGMENTS IN THE ZnO-MgO-CoO-Al(OH)₃-Al SYSTEM / N.I. RADISHEVSKAYA, A.Yu. NAZAROVA, **O.V. LVOV**, N.G. KASATSKY // 7th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects (EFRE-2020 online): Abstracts. – Tomsk: Publishing House of IAO SB RAS, 2020. – P. 570.
 187. 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.
 188. 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.
189. Radishevskaya, N.I. Characteristics of phase formation during combustion of the $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-Mg(NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O-Al-B}$ system / N.I. Radishevskaya, O.K. Lepakova, A. Yu Nazarova, **O.V. L'vov**, 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.
190. Львов, О.В. Влияние механохимической активации на высокотемпературный синтез и фазообразование в системе $\text{ZnO-Co}_3\text{O}_4\text{-Mg(NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-Al}$ / **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.
191. 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.
192. Lvov, O.V. Influence of Mechanochemical Activation on the Combustion Parameters and Phase Composition of $\text{ZnO-Co}_3\text{O}_4\text{-Mg(NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-Al}$ 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.
193. 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.
194. 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. – DOI: 10.1016/j.ceramint.2024.05.292.

ПРИЛОЖЕНИЯ

ПРИЛОЖЕНИЕ А. ПАТЕНТ 1 – СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ
ПИГМЕНТОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМОМАГНЕЗИАЛЬНОЙ ШПИНЕЛИ

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



(19) RU (11)

2580343 (13) C1

(51) МПК

C03C1/04 (2006.01)

C04B35/443 (2006.01)

C01F7/16 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

Статус: по данным на 18.04.2016 - действует

(21), (22) Заявка: 2015105472/03, 17.02.2015

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
17.02.2015

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 17.02.2015

(45) Опубликовано: 10.04.2016

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: RU 2121463 C1, 10.11.1998. RU 2305075 C2,
27.08.2007. RU 2097346 C1, 27.11.1997. UA 102962
C2, 27.08.2013. WO 2002/079090 A1, 10.10.2002.

Адрес для переписки:

634021, г. Томск, пр. Академический, 10/3, отдел
структурной макрокинетики ТНЦ СО РАН,
руководителю патентной группы Юрковой Л.А.

(72) Автор(ы):

Радишевская Нина Ивановна (RU),
Касацкий Николай Григорьевич (RU),
Назарова Анастасия Юрьевна (RU),
Львов Олег Владимирович (RU),
Максимов Юрий Михайлович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Томский научный центр
Сибирского отделения Российской академии
наук (ТНЦ СО РАН) (RU)(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ ПИГМЕНТОВ НА ОСНОВЕ
АЛЮМОМАГНЕЗИАЛЬНОЙ ШПИНЕЛИ

(57) Реферат:

Изобретение относится к технологии производства керамических пигментов и может быть использовано в составе надглазурных и подглазурных красок для строительных керамических и фарфоровых изделий. Способ получения керамического пигмента на основе алюмомагнезиальной шпинели осуществляют путем тщательного перемешивания шихты, содержащей, мас. %: оксид алюминия Al_2O_3 (39,0-70,0), порошкообразный алюминий Al (7,0-11,0), оксид магния MgO (14,0-30,0), азотнокислый магний (0-30,7), краситель (0-25,0), бор B (0,5-4,0), термосинтеза в режиме самоподдерживающегося послойного локально инициированного горения. В качестве красителя используют оксиды переходных металлов или их термически разлагаемые соли - нитраты, карбонаты, сульфаты, ацетаты, оксалаты. Технический результат изобретения - снижение энергозатрат, так как использование добавок бора и проведение синтеза в послойном режиме горения позволяют получить пористый легко измельчаемый продукт. Способ обеспечивает получение керамических пигментов более высокого качества и широкой цветовой палитры за счет увеличения полноты реагирования компонентов. 6 з.п. ф-лы, 1 ил., 1 табл., 2 пр.

**ПРИЛОЖЕНИЕ Б. ПАТЕНТ 2 – СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ
ПИГМЕНТОВ ШПИНЕЛЬНОГО ТИПА**

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2580542

**СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ ПИГМЕНТОВ
ШПИНЕЛЬНОГО ТИПА**

Патентообладатель(ли): *Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Томский научный центр Сибирского
отделения Российской академии наук (ТНЦ СО РАН) (RU)*

Автор(ы): *см. на обороте*

Заявка № 2015108488

Приоритет изобретения 11 марта 2015 г.

Зарегистрировано в Государственном реестре
изобретений Российской Федерации 16 марта 2016 г.

Срок действия патента истекает 11 марта 2035 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

 Г.П. Ивашин



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ(19) RU⁽¹¹⁾(51) МПК
C03C1/04 (2006.01)2580542⁽¹³⁾ C1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

Статус: по данным на 18.04.2016 - действует

(21), (22) Заявка: 2015108488/03, 11.03.2015

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
11.03.2015

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 11.03.2015

(45) Опубликовано: 10.04.2016

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: RU 2305075 C2, 27.08.2007. SU 939500 A1,
30.06.1982. SU 1144985 A1, 15.03.1985. RU 2090583
C1, 20.09.1997. WO 2007056404 A2, 18.05.2007.

Адрес для переписки:

634055, г. Томск, пр. Академический, 10/3, отдел
структурной макрокинетики ТНЦ СО РАН,
руководителю патентной группы Юрковой Л.А.

(72) Автор(ы):

Радишевская Нина Ивановна (RU),
Касацкий Николай Григорьевич (RU),
Назарова Анастасия Юрьевна (RU),
Львов Олег Владимирович (RU),
Верещагин Владимир Иванович (RU),
Максимов Юрий Михайлович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Томский научный центр
Сибирского отделения Российской
академии наук (ТНЦ СО РАН) (RU)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ ПИГМЕНТОВ ШПИНЕЛЬНОГО ТИПА

(57) Реферат:

Изобретение относится к технологии производства керамических пигментов шпинельного типа. Технический результат изобретения заключается в расширении цветовой палитры пигментов и уменьшении их размеров до микронного. Способ получения керамических пигментов шпинельного типа осуществляют путем тщательного перемешивания шихты, содержащей, мас. %: гидроксид алюминия $Al(OH)_3$ 40.0-60.0, порошкообразный алюминий Al 5.0-7.0, оксид цинка ZnO 0-20.0, краситель 5.0-45.0. Шихту подогревают до температуры 500°C. Термосинтез осуществляют в режиме локально инициированного послойного горения. В качестве красителя используют взятые отдельно или в сочетании оксиды переходных металлов хрома, кобальта, никеля, железа. 1 з.п. ф-лы, 1 ил., 1 табл., 3 пр.

**ПРИЛОЖЕНИЕ В. ТАБЛИЦА 1 – РЕЗУЛЬТАТЫ МИКРОАНАЛИЗА
ПРОДУКТОВ СИНТЕЗА ПИГМЕНТА №52 СИСТЕМЫ ZnO-Ni₂O₃-Al₂O₃-Cr₂O₃**

Вес. %	1	2	3	4	5
Cr	1,152	41,483	3,191	27,950	1,836
Ni	15,164	2,997	10,756	16,001	6,452
Al	27,904	0,239	43,953	1,036	51,333
Zn	12,927	18,769	6,753	10,340	1,463
O	42,853	36,511	35,347	44,673	38,917
Общее к-во	100,000	99,999	100,000	100,000	100,000
Ат. %	1	2	3	4	5
Cr	0,529	23,281	1,466	14,150	0,784
Ni	6,163	1,490	4,376	7,174	2,441
Al	24,676	0,259	38,913	1,011	42,254
Zn	4,719	8,378	2,468	4,164	0,497
O	63,913	66,592	52,777	73,501	54,024
Вес. %	6	7	8	9	10
Cr	0,560	35,666	6,521	0,193	1,667
Ni	75,471	5,085	3,629	0,516	49,307
Al	0,000	0,176	41,040	37,648	37,659
Zn	0,242	20,983	1,624	0,370	1,118
O	23,727	38,091	47,186	61,274	10,249
Общее к-во	100,000	100,001	100,000	100,001	100,000
Ат. %	6	7	8	9	10
Cr	0,387	19,706	2,678	0,071	1,096
Ni	46,191	2,488	1,320	0,167	28,709
Al	0,000	0,187	32,483	26,611	47,711
Zn	0,133	9,221	0,531	0,108	0,585
O	53,288	68,397	62,987	73,043	21,899

ПРИЛОЖЕНИЕ Г. АКТ ВНЕДРЕНИЯ СИНЕГО ПИГМЕНТА УКЦМ-12 НА ООО «КОПЫЛОВСКИЙ КИРПИЧНЫЙ ЗАВОД»

УТВЕРЖДАЮ

Управляющий индивидуальный
предприниматель
ООО «Копыловский Кирпичный Завод»

О.А. Иванова
2024 г.

АКТ ВНЕДРЕНИЯ

**синего пигмента УКЦМ-12 (НИ ОСМ ТНЦ СО РАН)
в качестве красителя для ангобных покрытий
лицевого керамического кирпича**

Настоящий акт подтверждает внедрение результатов диссертационной работы Львова О.В. «Разработка технологии получения пигментов в системах $RO(RO_2)-Al_2O_3$, $RO-Al_2O_3-Cr_2O_3$ на основе шпинелей методом СВС с использованием добавок», а именно использования синего пигмента УКЦМ-12 в качестве красителя для ангобных покрытий лицевого керамического кирпича, а также проведение испытаний полученной партии на морозостойкость.

В результате проведенных испытаний было выявлено:

1. Внешний вид: все образцы керамического кирпича после нанесения ангоба с синим пигментом УКЦМ-12, обжиг при температуре $1050^{\circ}C$ в течение 8 часов в соответствии с технологическим процессом завода, имели равномерную окраску без видимых дефектов. Цвет соответствовал заявленным характеристикам пигмента.

2. Морозостойкость: после более чем 50 циклов замораживания-оттаивания на образцах не обнаружено признаков разрушения, шелушения или изменения цвета. Покрытие сохранило свою целостность и декоративные свойства.

Заключение:

На основании проведенных испытаний синий пигмент УКЦМ-12 показал высокую эффективность в качестве красителя для ангобных покрытий лицевого керамического кирпича. Покрытие обладает хорошей морозостойкостью и сохраняет свои декоративные свойства даже после длительного воздействия низких температур.

Главный технолог: _____  /Карионова Нина Петровна/

Начальник ОТК: _____  /Берг Дарья Владимировна/