ИЗУЧЕНИЕ ЭФФЕКТА ТЕРМОГЕННОГО ОКРАШИВАНИЯ ЖАРОПРОЧНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ТИТАНАТА АЛЮМИНИЯ

Т. Л. Леканова¹, В. П. Лютоев², О. С. Головатая³

¹ Сыктывкарский лесной институт, Сыктывкар
gregertamara@yandex.ru

² Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар
vlutoev@geo.komisc.ru

³ СГУ им. Питирима Сорокина, Сыктывкар
itnit@syktsu.ru

Изучены особенности изменения окраски жаропрочного материала на основе титаната алюминия, полученного высокотемпературной термообработкой и закалкой в жидком азоте эквимоллярных смесей совместно осажденных гидроксидов алюминия и титана или механического помола соответствующих оксидов. Состав исходной смеси оксидов алюминия и титана контролировали методом химического анализа. Фазовый состав синтезированных образцов был определен методом рентгеновской порошковой дифрактометрии. Количественные определения ионов Ti^{3+} в титанате алюминия и кинетические параметры их окисления-восстановления выполнены методом ЭПР. В титанате алюминия, полученном закалкой в жидком азоте обожженной при 1550—1300 °С эквимоллярной смеси Al_2O_3 и TiO_2 , ионы титана частично восстанавливаются до трехвалентного парамагнитного состояния, стабилизированного ближайшей вакансией кислорода в концентрации не более 0.1 % от общего содержания титана. При температуре обжига в диапазоне 1550—1450 °С оксиды алюминия и титана полностью трансформируются в псевдобрукитовый титанат алюминия, а энергия активации его частичной диссоциации с появлением Ti^{3+} составляет (4.9 ± 0.4) эВ. Наличие малых количеств Ti^{3+} в решетке закаленного титаната алюминия является причиной его серо-фиолетовой, голубоватой окраски. Центры окраски остаются стабильными в атмосфере до 1100 °С, процесс окисления титана характеризуется энергией активации в (1.1 ± 0.3) эВ.

Ключевые слова: титанат алюминия, совместное осаждение гидроксидов, закалка, электронный парамагнитный резонанс (ЭПР), центры окраски, механический помол.

STUDY OF THERMOGENIC COLOR SHIFT OF HIGH-TEMPERATURE MATERIAL OF ALUMINIUM TITANATE

T. L. Lekanova¹, V. P. Lyutoev², O. S. Golovataya³

¹ Syktyvkar Forest Institute, Syktyvkar

² Institute of Geology Komi SC UB RAS, Syktyvkar

³ Syktyvkar State University, Syktyvkar

We studied the peculiarities of the color change of heat-resistant material based on aluminum titanate obtained by high temperature heat treatment and quenching in liquid nitrogen equimolar mixtures jointly precipitated hydroxides of aluminium and titanium or mechanical grinding of the respective oxides. The composition of the original mixture of oxides of aluminum and titanium was controlled by chemical analysis. The phase composition of the synthesized samples was determined by x-ray powder diffraction. Quantitative determination of Ti^{3+} ions in the titanate aluminium and kinetic parameters of oxidation-restoration were performed by the EPR method. In the aluminum titanate obtained by quenching in liquid nitrogen annealed at 1550—1300 °C of equimolar mixture Al_2O_3 and TiO_2 , titanium ions are partially restored to the trivalent paramagnetic state, stabilized by the nearest oxygen vacancies, with concentration no more than 0.1% of the total content of titanium. When the firing temperature is in the range 1550—1450 °C oxides of aluminum and titanium are fully transformed in pseudobrookite titanate aluminum, and the activation energy of its partial dissociation with occurrence of Ti^{3+} is 4.9 ± 0.4 eV. The presence of small amounts of Ti^{3+} in the lattice of tempered aluminum titanate results grey-violet, bluish color. The color centers remain stable in the atmosphere up to 1100 °C, the process of oxidation of titanium is characterized by activation energy of 1.1 ± 0.3 eV.

Keywords: aluminium titanate, joint hydroxide precipitation, hardening, electron paramagnetic resonance (EPR), color centers, mechanically mixed powders.

Введение

Начало освоения компаниями «Руститан» и «Ярега-Руда» крупнейших в России Пижемского и Ярегского титановых месторождений и создания на их базе вертикально-интегрированного химико-металлургического комплекса по переработке титановых руд актуализируют дальнейшие изучения минералогических, физико-технологических и химических свойств титановых руд, возможнос-

тей расширения ассортимента производимых из них материалов. Керамические материалы на основе титаната алюминия, отвечающего составу Al_2TiO_5 с псевдобрукитовым типом решетки, интересны своими уникальными свойствами: высокой тугоплавкостью (~1890 °С), близким к нулю термическим коэффициентом линейного расширения и высокой стойкостью к тепловому удару [1, 3]. Эти качества позволяют получать материалы для создания жа-

ропрочных конструкций специального назначения. Эксплуатация таких устройств происходит в условиях высоких температур и резких колебаний температуры.

Однако в области температур 1300–700 °С соединение Al_2TiO_5 становится неустойчивым и обратимо распадается на оксиды титана и алюминия. Синтез титаната алюминия осуществляется из оксидов титана и алюминия при более высоких температурах, и для стабилизации его структуры на стадии охлаждения применяются различные легирующие добавки или быстрая закалка. В последнем случае кристаллическая структура соединения частично сохраняет присущие высоким температурам дефекты, нестехиометричность состава, необычные валентные состояния ионов. В частности, в закаленном после высокотемпературного обжига титанате алюминия появляется окраска голубых тонов, недостаток по кислороду [5].

Целью данной работы является изучение причины появления данной окраски. Экспериментальным методом, позволяющим определять валентное состояние, симметрию локального окружения примесных парамагнитных центров и центров окраски в диэлектрических кристаллах, является спектроскопия электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

Методы и объекты исследования

Использованные в работе порошки были получены двумя методами: совместным осаждением гидроксидов алюминия и титана (шихта 1) и механическим помолом оксидов алюминия и титана (шихта 2). Известно, что совместное осаждение гидроксидов из растворов солей значительно облегчает твердофазное взаимодействие компонентов при последующей прокатке осадков, поскольку в этом случае образуются смешанные комплексы металлов уже на уровне гидроксидов [6]. Тонкодисперсные порошки характеризуются высокой дефектностью структуры в поверхностном слое. Следовательно, движущей силой диффузионных потоков, обуславливающих массоперенос в процессе реакционного спекания, будет выступать не только стремление к уменьшению поверхностной энергии, но и существование значительного градиента концентрации структурных и вакансионных дефектов на поверхности [4].

Совместное осаждение гидроксидов (шихта 1) проводили из смешанных растворов титанисulfата $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и sulfата алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ квалификации «ч», взятых в отношении $\text{Al} : \text{Ti} = 2 : 1$. Осаждение осуществляли из эквимолярной смеси растворов солей алюминия и титана избытком аммиака концентрацией 26 % до достижения $\text{pH} = 8$. Осадки тщательно промывали до отрицательной реакции на анион SO_4^{2-} . Все исходные реактивы имели квалификацию не ниже «ч.д.а». Мелкодисперсные оксиды титана и алюминия получали термолизом соответствующих гидроксидов при 500 °С в течение 2 часов на воздухе.

Порошок механического помола оксидов алюминия и титана (шихта 2) получали путем смешения порошков $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и TiO_2 в форме рутила квалификации «ч» при атомном отношении $\text{Al} : \text{Ti} = 2 : 1$. Помол оксидов вели мокрым способом в течение 6 часов, водный шликер пропускали через сито № 0050, затем его высушивали при 120 °С до постоянной массы.

Формование смесей для высокотемпературной обработки осуществлялось полусухим прессованием под давлением 150 МПа. В качестве связки использовался 10%-

ный водный раствор поливинилового спирта. Заготовки имели форму балок $20 \times 5 \times 5$ мм, плотность запрессовок составляла 2.0 г/см³. Обжиг образцов проводили на воздухе в диапазоне температур 1000–1550 °С в электрической печи с карбид-кремниевыми нагревательными элементами, изотермическая выдержка образцов — 5 мин. Выбор нижней границы обжига обусловлен температурой, при которой начинается реакция синтеза титаната алюминия, а верхняя температурная граница определяется техническими возможностями применяемого типа печи. Закалка продуктов, полученных реакционным спеканием смеси оксидов титана и алюминия, осуществлялась в жидком азоте (–196 °С).

Состав исходной смеси оксидов алюминия и титана контролировали методом химического анализа. Для определения содержания диоксида титана была выбрана методика фотометрирования пероксидных комплексов. Определение массовой доли оксида алюминия проводили методом обратного титрования трилона Б (дигидрат динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), раствором ZnCl_2 в присутствии индикатора ксиленового оранжевого. Фазовый состав образцов после термообработки исследовали методами рентгеновской порошковой дифрактометрии на установке ДРОН-3М с использованием CuK_α -излучения. Спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) порошков титаната алюминия были получены на радиоспектрометре ЦКП «Геонаука» ИГ Коми НЦ УрО РАН SE/X-2547 (RadioPAN, Польша) при комнатной температуре и температуре кипения жидкого азота (77 К). Спектры в виде первой производной сигнала поглощения записывались при мощности СВЧ-излучения 7 мВт, на частоте ВЧ-модуляции 0.05 мТ, навеска образца составляла около 100 мг. Определение абсолютных концентраций парамагнитных центров производилось методом двойного интегрирования линии образца и стандарта количества спинов ДФПГ-472 ($7 \cdot 10^{16}$ спин). Значения определяемых g-факторов линий в спектрах откалиброваны по линии ДФПГ с аттестованным значением $g_0 = 2.0036$.

Результаты и их обсуждение

По данным рентгенофазового анализа, необожженный порошок гидратированных оксидов алюминия и титана, полученных соосаждением (шихта 1), был рентгеноаморфным (рис. 1). После обжига при 1000 °С на рентгенограмме порошка присутствуют рефлексы отражения, соответствующие корунду и рутилу, которые начиная с 1300 °С вступают в реакцию твердофазного синтеза титаната алюминия по следующему уравнению:

Скорость взаимодействия при указанной температуре невысока, после изотермической выдержки в течение 5 минут синтез происходит не полностью, и на рентгенограммах образцов присутствуют рефлексы отражения как титаната алюминия, так и корунда и рутила. Увеличение температуры до 1500 °С приводит к завершению образования β -фазы титаната алюминия. На рентгеновских дифрактограммах образцов соосажденных гидроксидов титана и алюминия (шихта 1), отожженных при 1550 °С и затем подвергнутых закалке, наблюдается расщепление рефлексов титаната алюминия с индексами Миллера (00l), что, возможно, связано с появлением на поверхности зерен высокотемпературной α -фазы титаната алюминия [13].

Синтезированные образцы имели серо-фиолетовую или голубоватую окраску, интенсивность которой зависела от способа подготовки шихты и температуры обжига перед закалкой в жидком азоте. В спектрах диффузного отражения (рис. 2) окрашенных образцов присутствует провал в области $24000\text{—}12000\text{ см}^{-1}$, связанный, вероятно, с появлением в структуре титаната алюминия ионов Ti^{3+} , d - d -полосы поглощения которых и полосы переноса заряда Ti^{3+} - Ti^{4+} , по данным разных авторов, располагаются в названном спектральном интервале [8, 11]. Появление в решетке титаната алюминия вакансий кислорода может сопровождаться частичным восстановлением титана до Ti^{3+} :

По результатам ранее выполненного дифференциального термического анализа предположено, что образец, полученный из соосаженных гидроксидов титана и алюминия (шихта 1), обожженный при 1550°C и затем закаленный в жидком азоте, имеет предполагаемый состав $\text{Al}^{3+}_2\text{Ti}_{1-x}^{4+}\text{Ti}_x^{3+}\text{O}_{5-x/2}$, а доля восстановленных ионов Ti^{3+} , косвенно оцененная по приросту массы за счет заполнения вакансий кислорода, достигает значения 0.7% ($x = 0.007$) [5].

Прямые количественные определения ионов Ti^{3+} в титанате алюминия, кинетических параметров термоактивированного восстановления Ti^{4+} при закалке вещества и обратного окисления трехвалентной формы при медленном охлаждении на воздухе нагретой керамики выполнены методом ЭПР.

В спектрах ЭПР всех синтезированных, закаленных в жидком азоте образцов титаната алюминия, снятых при комнатной температуре, присутствует характерная линия с $g = 4.3$, обусловленная ионами Fe^{3+} в сильно искаженных октаэдрических позициях. В спектрах некоторых образцов зарегистрирована одиночная линия с $g = 2.0$ и $\Delta B_{\text{pp}} = 10\text{—}40\text{ мТ}$, связанная, возможно, с примесями железистых фаз.

При понижении температуры образцов до 77 К в спектрах проявляется интенсивная асимметричная уширенная ($\Delta B_{\text{pp}} \sim 6.5\text{—}7\text{ мТ}$) линия с центром при $g = 1.95$ (рис. 3). Форма линии соответствует парамагнитным центрам с г-тензором аксиальной симметрии: $g_{\parallel} = 1.973$, $g_{\perp} = 1.937$ (± 0.001), характерным для парамагнитных d^1 -ионов Ti^{3+} в оксидах титана. Так, в спектрах ЭПР порошков частично восстановленного рутила с недостатком кислорода ионы Ti^{3+} обуславливают линию с хорошо разрешенными компонентами $g_{\parallel} = 1.973$, $g_{\perp} = 1.938$ [11]. В нестехиометричном допированном рутиле зарегистрированы Ti^{3+} -центры с несколько отличными g -факторами [9]. Низкая разрешенность компонент спектра Ti^{3+} в наших образцах связана с вариацией координации Ti^{3+} , а также с присутствием в ближайшем окружении ионов титана магнитных ядер ^{27}Al , обуславливающих неразрешенную суперсверхтонкую структуру (ССТС). Смазанные следы таковой, действительно, заметны на $g_{\perp}$ -компоненте линии Ti^{3+} , и она становится явной после пострегистрационной процедуры сужения спектрального контура (рис. 3). Нами использован алгоритм сужения контуров Г. В. Новикова [7]; аналогичный, но более «зашумленный» результат получается после двукратного дифференцирования спектров. Положение выделенных компонент ССТС и распределение их интенсивностей довольно хорошо соответствуют случаю взаимодействия d^1 -электрона Ti^{3+} с двумя эквивалентными ядрами ^{27}Al с расщеплением ССТС $a \sim 1.1\text{—}1.2\text{ мТ}$. Дан-

Рис. 1. Фазовые превращения в образцах системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—TiO}_2$, приготовленных: 1 — из порошков соосаждения гидроксидов Al и Ti (шихта 1); 2 — механического помола (шихта 2) в зависимости от температуры термообработки: ∇ — корунд, $\circ$ — рутил, $\square$ — титанат алюминия с псевдобрукитовой решеткой

Fig. 1. Phase transformations in samples of system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—TiO}_2$, made: 1 — by the means of joint Al and Ti hydroxide precipitation; 2 — from mechanically mixed powders in dependence of thermal treatment's temperature: ∇ — corundum, $\circ$ — rutile, $\square$ — pseudobrookite type of aluminium titanate

Рис. 2. Оптические спектры отражения образцов титаната алюминия, обожженных при 1550°C , полученных на основе: а — порошка соосаждения гидроксидов Al и Ti (шихта 1) и б — механического помола (шихта 2)

Fig. 2. Optical spectra of the aluminium titanate samples, burnt at a temperature of 1550°C and made: а — by the means of joint Al and Ti hydroxide precipitation (the batch 1) and б — from mechanically mixed powders (the batch 2)

ная величина расщепления соответствует величине электронной плотности электрона Ti^{3+} на s -орбитали иона Al $0.007\text{—}0.008$. Отметим, что парамагнитные центры Ti^{3+} , взаимодействующие с двумя неэквивалентными атомами алюминия, характеризующиеся существенно иными значениями g -факторов и ССТС, были обнаружены в допированном алюминием и восстановленном в вакууме рутиле [11].

В изученной серии закаленных при 1550°C образцов, полученных из двух типов шихты, измеренная концентрация Ti^{3+} составляет от 0.01 до 0.1% от общего содержания Ti. Эти значения, даже в максимуме, почти на порядок ниже оценки методом термического анализа. Видимо, данное несоответствие связано с тем, что методом ЭПР выявляется только та часть ионов Ti^{3+} , которая находится в объеме зерен с относительно хорошо упорядоченной кристаллической решеткой, а в термоактивированном поглощении атмосферного кислорода в ходе термического анализа за-

Рис. 3. Спектры ЭПР двух образцов титаната алюминия, обожженных 5 мин при 1550 °С и закаленных в жидком азоте. Черные линии — экспериментальные спектры, серые линии — результат обработки спектра по алгоритму [7]. В верхней части приведено расчетное соотношение и положение ССТС-компонент от двух эквивалентных ядер ^{27}Al

Fig. 3. EPR spectra of the aluminium titanate samples, burnt at a temperature of 1550 °C for 5 minutes and hardened by liquid nitrogen. Black lines — mean experimental spectra, gray lines — the result of processing spectra by the algorithm [7]. At the top of the graph you can see calculation correlation and attitude of superhyperfine structure (SHFS) towards presence of two atomic nuclei of ^{27}Al

действован весь объем зерен и их дефектные поверхностные участки. Судя по ЭПР-концентрациям Ti^{3+} , объем зерен характеризуется составом $\text{Al}_2^{3+}\text{Ti}_{1-x}^{4+}\text{Ti}_x^{3+}\text{O}_{5-x/2}$ с формульным значением $x = 0.0001-0.001$.

Известно, что реакция диссоциации титаната алюминия с восстановлением титана, за исключением очень низких давлений, относится к реакции первого порядка [2], а конечными продуктами являются кислород и смесь твердого раствора титаната алюминия $\text{Al}_{2(1-x)}\text{Ti}_{2x}^{3+}\text{Ti}_x^{4+}\text{O}_5$ со структурой псевдобрукитового типа и оксида алюминия:

Согласно кинетическому уравнению реакции первого порядка, в случае изотермического отжига и малой доли ионов Ti^{3+} по отношению к основному состоянию Ti^{4+} количество генерируемых ионов Ti^{3+} при изотермическом обжиге и закалке в восстановительных условиях можно представить уравнением:

$$\ln[n(\text{Ti}^{3+})/\text{N}(\text{Ti})] = \ln(A_1 t) - E_{a1}/kT, \quad (4)$$

а их окисление на воздухе уравнением:

$$\ln\{-\ln[n(\text{Ti}^{3+})/n_0(\text{Ti}^{3+})]\} = \ln(A_2 t) - E_{a2}/kT, \quad (5)$$

где $n(\text{Ti}^{3+})/\text{N}(\text{Ti})$ — доля восстановленных ионов Ti , $n(\text{Ti}^{3+})/n_0(\text{Ti}^{3+})$ — текущая доля неокисленных ионов Ti^{3+} , $A_{1,2}$ и $E_{a1,2}$ — частотные факторы и энергия активации процесса по уравнению Аррениуса. Величины $n(\text{Ti}^{3+})/n_0(\text{Ti}^{3+})$ и $n(\text{Ti}^{3+})/\text{N}(\text{Ti})$ могут быть получены непосредственно из измерений линии Ti^{3+} -центров методом ЭПР. На рис. 4 приведены спектры ЭПР серии закалки в жидком азоте ших-

ты 1, обожженной в течение 5 мин при различных температурах. Четкий сигнал Ti^{3+} -центров с $n(\text{Ti}^{3+})/\text{N}(\text{Ti}) = 0.004\%$ появился в спектре ЭПР после обжига при температуре 1425 °С и быстро возрастает на порядок с повышением температуры. Согласно результатам измерений, при температурах в диапазоне 1550–1450 °С энергия активации процесса восстановления титана составляет (4.9 ± 0.4) эВ (рис. 4, вставка). Эта величина энергии активации, очевидно, может быть соотнесена с энергией формирования в решетке титаната алюминия вакансий кислорода по уравнению (2). При более низких температурах в диапазоне 1425–1300 °С энергия активации процесса повышается вдвое, что, очевидно, связано с неполной реакцией (1) и наличием в составе продуктов закалки примесей оксидов алюминия и титана, не учитываемых в ЭПР-определениях долей $n(\text{Ti}^{3+})/\text{N}(\text{Ti})$.

Рис. 4. Спектры ЭПР Ti^{3+} серии закалки в жидком азоте шихты 1, обожженной в течение 5 мин при различных температурах. На врезке — график Аррениуса согласно уравнению (4)

Fig. 4. EPR spectra of Ti^{3+} of the first batch, which was burnt for 5 minutes at different temperatures and hardened by liquid nitrogen. At the small picture — Arrhenius plot according to the equation (4)

На рис. 5 приведены спектры ЭПР закаленного в жидком азоте после обжига при 1550 °С и затем заново обожженного в течение 5 мин и медленно охлажденного на воздухе образца керамики с исходным после закалки относительным содержанием ионов Ti^{3+} 0.008 %. Интенсивность линии ЭПР Ti^{3+} начинает снижаться при температурах второго отжига выше 1100 °С. Полученная в результате восстановительного обжига синяя окраска керамики и, соответственно, количество Ti^{3+} -центров стабильны в температурном диапазоне до 1100 °С. При дальнейшем повышении температуры, вероятно, вследствие аннигиляции атмосферным кислородом вакансий кислорода интенсивность линии ЭПР Ti^{3+} -центров снижается с энергией активации по уравнению (5), равной (1.1 ± 0.3) эВ и более чем в 4 раза меньшей, чем энергия активации восстановления титана.

Рис. 5. Спектры ЭПР Ti^{3+} серии 5 мин обжига и медленного охлаждения на воздухе закаленной в жидком азоте шихты 1, обожженной в течение 5 мин при различных температурах. На врезке — график %-го изменения

Fig. 5. EPR spectra of Ti^{3+} of the first batch, which was burnt for 5 minutes at different temperatures, hardened by liquid nitrogen, once more for the same time burnt and then cooled down slow. At the small picture — the percentage graph

Выводы

Согласно результатам исследований, в титанате алюминия, полученном закалкой в жидком азоте обожженных при 1550—1300 °С эквимольных смесей Al_2O_3 и TiO_2 , ионы титана частично восстанавливаются до трехвалентного парамагнитного состояния, стабилизированного вакансиями кислорода. При температуре обжига в диапазоне 1550—1450 °С оксиды алюминия и титана полностью трансформируются в псевдобрукитовый титанат алюминия, а энергия активации процесса его частичной диссоциации в $Al^{3+}_2Ti_{1-x}^{4+}Ti_x^{3+}O_{5-x/2}$ составляет (4.9 ± 0.4) эВ. Понижение температуры предзакалочного обжига до 1425—1300 °С ведет к двукратному увеличению эффективного значения энергии активации вследствие наличия в составе продуктов закалки остатков непрореагировавших оксидов алюминия и титана. Более низкие температуры предзакалочного обжига не приводят к формированию фазы титаната алюминия и появлению валентного состояния Ti^{3+} .

Сопоставление концентраций ионов Ti^{3+} , стабилизированных в данном соединении вакансиями кислорода, оцененных по данным прямой регистрации методом ЭПР и по величине поглощения закаленным титанатом алюминия атмосферного кислорода в термическом анализе, позволяют заключить, что нестехиометрия соединения в основном обусловлена составом поверхностного слоя кристаллических зерен керамики. Структура объема зерен описывается псевдобрукитовой решеткой Al_2TiO_5 , а в трехвалентном состоянии находится не более 0.1 % от общего содержания титана.

Наличие малых количеств Ti^{3+} в решетке закаленного титаната алюминия является причиной его серо-фиолетовой, голубоватой окраски. Данные центры окраски остаются стабильными в атмосфере до 1100 °С, а их разрушение, то есть переход парамагнитных ионов Ti^{3+} в диамагнитную Ti^{4+} форму, характеризуется относительно низкой энергией активации — (1.1 ± 0.3) эВ.

Выявленные закономерности могут быть использованы при оценке распределения температурных полей в рабочих зонах жаропрочных конструкций, выполненных из керамики на основе титаната алюминия.

Работа проведена при финансовой поддержке проекта УрО РАН № 15-11-5-33 «Развитие инновационных технологий с целью эффективного и комплексного использования минерального сырья и получения новых материалов на минеральной основе».

Литература

1. Бобкова Н. М., Силич Л. М. Термостойкая керамика и стеклокерамика на основе титаната алюминия // Журнал Всесоюзного химического общества им. Д. И. Менделеева. 1991. Т. XXXVI. № 5. С. 564—569.
2. Водопьянов А. Г., Кожеевников Е. В., Аликина Е. В., Моисеев Г. К., Паньков В. А. О последовательности превращений при совместной карбидизации оксидов кремния и титана // Неорган. материалы. 1998. Т. 34. № 4. С. 424—428.
3. Дмитриев И. А., Подковыркин М. И., Клещева Т. М. Модифицированная керамика на основе Al_2O_3 // Стекло и керамика. 1990. № 1. С. 27—29.
4. Леканова Т. Л., Дудкин Б. Н., Севбо О. А. Золь-гель-процесс в технологии синтеза алюмотитаната // Золь-гель-процессы получения неорганических материалов: семинар: Тез. докл. (Пермь, 22—25 окт. 1991 г.). Пермь, 1991. С. 74.
5. Леканова Т. Л., Рябков Ю. И., Севбо О. А., Филиппов В. Н. Взаимодействие в системе $Al_2TiO_5-Ti_2O_3$ // Ж. прикл. химии. 2005. Т. 78. № 8. С. 1247—1251.
6. Леканова Т. Л., Дудкин Б. Н., Севбо О. А. Сравнительные характеристики порошков для получения алюмотитанатной керамики. Сыктывкар, 1992. 12 с.
7. Новиков Г. В. N-процедура. URL: <http://messbauer.iem.ac.ru/rus/n-procedure.html>.
8. Платонов А. Н. Природа окраски минералов. Киев: Наукова думка, 1976. 264 с.
9. Hodgskiss S. W., Thorp J. S., Brown G. Light induced ESR spectra in rutile powders // Journal of materials science. 1983. V. 18. P. 2361—2370.
10. Kerssen J., Volger J. Electron paramagnetic resonance study of slightly reduced rutile (TiO_2) // Physica. 1973. V. 69. No 2. P. 535—561.
11. Khomenko V. M., Langer K., Rager H., Fett A. Electronic absorption by Ti^{3+} ions and electron delocalization in synthetic blue rutile // Phys. Chem. Minerals. 1998. V. 25. P. 338—346.
12. Vlasova M., Kakazey V., Sosa Coeto B., Marquez Aguilar P. A., Rosales I., Escobar Martinez A., Stetsenko V., Bykov A., Ragulya A. Laser Synthesis of Al_2TiO_5 and $Y_3Al_5O_{12}$ Ceramics from Powder Mixtures $Al_2O_3-TiO_2$ and $Al_2O_3-Y_2O_3$ // Science of Sintering. 2012. V. 44. P. 17—24. DOI: 10.2298/SOS1201017V.

References

1. Bobkova N. M., Silich L. M. *Termostoikaia keramika i steklokeramika na osnove titanata aliuminiia* (heat-resistant ceramics and glass-ceramics based on aluminum titanate). *Zhurnal Vsesoiuznogo himicheskogo obshchestva im. D. I. Mendeleeva*. 1991, No. 5, pp. 564—569.
2. Vodopianov A. G., Kozhevnikov E. V., Alikina E. V., Moiseev G. K., Pankov V. A. *O posledovatelnosti prevrashchenii pri sovmestnoi karbidizatsii oksidov kremniia i titana* (Sequence of transformations at the joint carbonization of silicon and titanium oxides). *Neorgan. materialy*. 1998, V. 34, pp. 424—428.

3. Dmitriev I. A., Podkovyrkin M. I., Cleshcheva T. M. *Modifitsirovannaya keramika na osnove Al_2O_3* (Modified Al_2O_3 based ceramics). *Steclo i keramika*, 1990, No. 1, pp. 27—29.
4. Lekanova T. L., Dudkin B. N., Sevbo O. A. *Zol-gel-process v tekhnologii sinteza aliumotitanata* (sol-gel-process in the aluminotitanate synthesis technology). Theses of report (Perm, 22—25 October. 1991), Perm, 1991, pp. 74.
5. Lekanova T. L., Riabkov Iu. I., Sevbo O. A., Philippov V. N. *Vzaimodeistvie v sisteme Al_2TiO_5 - Ti_2O_3* (Interactions in Al_2TiO_5 - Ti_2O_3 system). *Zhurnal prikladnoy khimii*, 2005, 78, No. 8, pp. 1247—1251.
6. Lekanova T. L., Dudkin B. N., Sevbo O. A. *Sravnitelnye harakteristiki poroshkov dlia polucheniia aliumotitanatnoi keramiki* (Comparative characteristics of powder for aluminotitanate ceramics) Syktyvkar, 1992, 12 pp.
7. Novikov G. V. *N-procedura* (N-procedure). <http://messbauer.iem.ac.ru/rus/n-procedura.html>.
8. Platonov A. N. *Priroda okraski mineralov* (nature of mineral painting). Kiev, Naukova Dumka, 1976, 264 pp.
9. Hodgskiss S. W., Thorp J. S., Brown G. Light induced ESR spectra in rutile powders. *Journal of materials science*. 1983, V. 18, pp. 2361—2370.
10. Kerssen J., Volger J. Electron paramagnetic resonance study of slightly reduced rutile (TiO_2) // *Physica*. 1973. V. 69. No. 2. P. 535—561.
11. Khomenko V. M., Langer K., Rager H., Fett A. Electronic absorption by Ti^{3+} ions and electron delocalization in synthetic blue rutile. *Phys. Chem. Minerals*. 1998. V. 25, pp. 338—346.
12. Vlasova M., Kakazey V. B. Sosa Coeto B., Marquez Aguilar P. A., Rosales I., Escobar Martinez A., Stetsenko V., Bykov A., Ragulya A. Laser Synthesis of Al_2TiO_5 and $Y_3Al_5O_{12}$ Ceramics from Powder Mixtures Al_2O_3 - TiO_2 and Al_2O_3 - Y_2O_3 . *Science of Sintering*, 2012, V. 44, pp. 17—24.