

УДК 536.46 + 546

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-2-21-28

Синтез неорганических кобальтсодержащих пигментов шпинельного типа методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза

© 2020 г. Н.И. Радишевская, А.Ю. Назарова, О.В. Львов, Н.Г. Касацкий

Томский научный центр СО РАН, г. Томск

Статья поступила в редакцию 09.12.19 г., доработана 24.12.19 г., подписана в печать 26.12.19 г.

В системе $\text{ZnO-MgO-CoO-Al(OH)}_3\text{-Al}$ методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) получены кобальтсодержащие пигменты шпинельного типа цвета ультрамарина. Исходными компонентами являлись оксиды кобальта (Co_3O_4) и цинка (ZnO), гидроксид алюминия (Al(OH)_3) и 6-водный нитрат магния ($\text{Mg(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). В качестве металла-восстановителя использовался порошок алюминия марки АСД-4. Синтез осуществлялся на образцах диаметром 40 мм. Скорость распространения волны горения составляла 1–2 мм/с, максимальная температура синтеза – 1180 °С. Ведущими реакциями, обеспечивающими синтез керамических пигментов на основе шпинелей в режиме послойного горения, являются параллельные процессы: окисление алюминия и алюмотермические реакции. В результате их протекания происходит саморазогрев шихты до температур синтеза шпинелей, образующихся также с выделением тепла. Быстрое разрушение Al(OH)_3 при нагреве приводит к образованию активного субмикронного $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, участвующего в дальнейшем синтезе мелкодисперсной структуры шпинели. Эндоэффекты, связанные с разложением Al(OH)_3 , приводят к охлаждению горящего образца, что затрудняет реализацию СВС и требует дополнительного подвода тепла. Выделяющиеся в процессе термического разложения газы разрыхляют шихту в зоне прогрева, снижают максимальную температуру горения, что позволяет вести синтез в твердой фазе без сплавления продукта, получая его в мелкодисперсном состоянии. Исследования микроструктуры образцов посредством растровой электронной микроскопии подтвердили мелкодисперсную структуру пигментов. ИК-спектроскопический и рентгенофазовый анализы выявили структуры шпинели. В работе приведены гистограммы распределения частиц по размерам для исходного Al(OH)_3 и после его нагрева, а также синтезированных шпинелей. Показано, что в пигменте максимально содержание частиц диаметром 903 нм. Таким образом, получение пигментов шпинельного типа в мелкодисперсном состоянии твердофазным синтезом непосредственно в волне горения значительно упрощает технологическую схему их производства за счет отсутствия стадии измельчения.

Ключевые слова: неорганические пигменты, шпинель, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, горение.

Радишевская Н.И. – канд. техн. наук, ст. науч. сотрудник отдела структурной макрокинетики Томского научного центра СО РАН (634055, г. Томск, пр. Академический, 10/3). E-mail: osm.ninaradi@yandex.ru.

Назарова А.Ю. – канд. техн. наук, науч. сотрудник отдела структурной макрокинетики Томского научного центра СО РАН. E-mail: osm.nazarova@yandex.ru.

Львов О.В. – мл. науч. сотрудник отдела структурной макрокинетики Томского научного центра СО РАН. E-mail: lvov-osm@yandex.ru.

Касацкий Н.Г. – ст. науч. сотрудник отдела структурной макрокинетики Томского научного центра СО РАН. E-mail: osm.kasatsky@yandex.ru.

Для цитирования: Радишевская Н.И., Назарова А.Ю., Львов О.В., Касацкий Н.Г. Синтез неорганических кобальтсодержащих пигментов шпинельного типа методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2020. No. 2. С. 21–28. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-2-21-28.

Radishevskaya N.I., Nazarova A.Yu., Lvov O.V., Kasatsky N.G.

Synthesis of inorganic cobalt-containing spinel pigments by SHS method

Cobalt-containing spinel-type ultramarine pigments were obtained by self-propagating high-temperature synthesis (SHS) in the $\text{ZnO-MgO-CoO-Al(OH)}_3\text{-Al}$ system. Starting components were oxides of cobalt (Co_3O_4) and zinc (ZnO), aluminum hydroxide (Al(OH)_3), and 6-water magnesium nitrate ($\text{Mg(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). ASD-4 grade aluminum powder was used as a reducing metal. The samples with a diameter of 40 mm were synthesized. The combustion wave velocity was 1–2 mm/s, and the maximum synthesis temperature was 1180 °C. Parallel aluminum oxidation and aluminothermic reactions were the leading reactions providing the synthesis of spinel-based ceramic pigments in the layer-by-layer combustion mode. They result in charge self-heating up to the synthesis temperatures of spinels that are also formed with the release of heat. The fast destruction of Al(OH)_3 upon heating leads to

the formation of active submicron γ - Al_2O_3 , which is involved in the further synthesis of finely dispersed spinel. Endothermic effects associated with $\text{Al}(\text{OH})_3$ decomposition lead to burning sample cooling. This complicates the SHS implementation and requires additional heat supply. Gases emitted during thermal decomposition loosen the charge in the heating zone and reduce the maximum combustion temperature that allows solid-phase synthesis without any melting of the product to obtain it in a finely dispersed state. The microstructural analysis of samples by scanning electron microscopy confirmed the finely dispersed structure of pigments. IR spectroscopy and X-ray diffraction analysis revealed spinel structures. The paper presents the particle size distribution histograms for starting $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ after heating, and synthesized spinels. It was shown that the pigment contains the maximum number of 903 nm particles. Therefore, obtaining finely dispersed spinel-type pigments by solid-phase synthesis directly in the combustion wave greatly simplifies their production process due to the absence of a grinding stage.

Keywords: inorganic pigments, spinel, self-propagating high-temperature synthesis, combustion.

Radishevskaya N.I. – Cand. Sci. (Tech.), Senior research, Department of structural macrokinetics, Tomsk scientific centre SB RAS (634055, Russia, Tomsk, Akademicheskii PR., 10/3). E-mail: osm.ninaradi@yandex.ru.

Nazarova A.Yu. – Cand. Sci. (Tech.), Research scientist, Department of structural macrokinetics, Tomsk scientific centre SB RAS. E-mail: osm.nazarova@yandex.ru.

Lvov O.V. – Junior researcher, Department of structural macrokinetics, Tomsk scientific centre SB RAS. E-mail: lvov-osm@yandex.ru.

Kasatsky N.G. – Senior research, Department of structural macrokinetics, Tomsk scientific centre SB RAS. E-mail: osm.kasatsky@yandex.ru.

Citation: Radishevskaya N.I., Nazarova A.Yu., Lvov O.V., Kasatsky N.G. Synthesis of inorganic cobalt-containing spinel pigments by SHS method. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Universities' Proceedings. Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2020. No. 2. P. 21–28 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-2-21-28.

Введение

Синтез тугоплавких материалов в режиме горения, основанный на реакциях взаимодействия оксидов переходных металлов с металлом-восстановителем, относится к одному из направлений самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) с металлотермической стадией. Главное отличие СВС от традиционных печных способов синтеза — это достижение высоких градиентов температур во фронте горения в результате скоростных процессов, использующих тепло высококалорийных окислительно-восстановительных химических реакций, протекающих в неравновесных условиях и влияющих на формирование структуры продуктов горения [1–6].

В последние годы разработан новый экологичный способ СВС для получения высокотемпературных пигментов шпинельного типа в мелкодисперсном состоянии [7–12]. Как правило, цветные шпинели получают керамическим или золь-гель методами с последующей прокалкой [13–18]. Однако повышенная энергоёмкость этих процессов сказывается на цене пигментов. Активно изучаются процессы СВС в экзотермических органических системах, но на данный момент они малопроизводительны. Преимущества процесса твердофазного синтеза пигментов заключаются не только в их получении в одну стадию, но и в про-

столе оборудования, безотходности производства, энергосбережении.

Пигменты со шпинельной структурой, выдерживающие высокие температуры, агрессивные среды и УФ-облучение, относятся к одним из лучших керамических пигментов и широко применяются в керамическом производстве [19]. Высокая твердость алюмошпинелей (7–8 ед. по шкале Мооса) требует значительных затрат при их измельчении, что усложняет технологический процесс.

В связи с этим целью данной работы являлось получение СВС-пигментов шпинельного типа с микрометровым размером частиц непосредственно в волне горения и изучение их фазового состава и структуры.

Методика эксперимента

Для синтеза пигментов сине-голубой гаммы применялись оксиды Co_3O_4 , ZnO , MgO и гидроксид алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$. В качестве металла-восстановителя использовался порошок алюминия марки АСД-4, а окислителем был нитрат магния $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Шихту помещали в печь сопротивления, находящуюся внутри СВС-реактора. Синтез пигментов проводили на воздухе при нормальном давлении.

нии. Для обеспечения режима послойного горения смесь подогревали до температур $\sim 500^\circ\text{C}$, зажигание осуществляли от электроспирали с торцевой поверхности образцов.

Физико-химические и структурные превращения при СВС исследовали с применением широкого комплекса методов анализа. Так, термическое поведение веществ изучали на термоанализаторе STD Q-600 в интервале температур $25\text{--}1300^\circ\text{C}$ со скоростью нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$. Мониторинг состава газовой фазы, образующейся при термическом разложении $\text{Al}(\text{OH})_3$ в нагревательной камере термоанализатора TGA/DSC Q600 STD, осуществляли с помощью квадрупольного масс-спектрометра VG Prolab Benchtop QMS, система которого спроектирована для анализа газов при их малом содержании и давлении, близком к атмосферному. Пробы анализировали с периодичностью ~ 1 мс, при этом регистрировались ионы (молекулы) с массой до 300 а.е.м. Для качественного анализа газовой смеси неизвестного состава использовали библиотеку спектров, входящую в пакет программного обеспечения для управления масс-спектрометром и обработки его данных.

Для контроля температур СВС-пигментов при-

меняли вольфрам-рениевую термопару. Фазовый состав и структуру исходных веществ и продуктов синтеза изучали с помощью рентгенофазового анализа (РФА) (ДРОН-УМ-1, фильтрованное CoK_α -излучение) и ИК-спектроскопии (ИК-Фурье-спектрометр Nicolet 5700). Микроструктуру образцов исследовали с помощью растровой электронной микроскопии («Philips» SEM 515). Дисперсный состав определяли на анализаторе Delsa Max PRO.

Результаты и их обсуждение

Методом СВС были получены непосредственно в волне горения пигменты шпинельного типа с микронным размером частиц. Результаты РФА (рис. 1) составов с различным соотношением $\text{Al}(\text{OH})_3 : \text{Al} = 10$ и 11 при прочих равных условиях показали, что они имеют один и тот же состав и состоят преимущественно из шпинели $\text{Mg}_x\text{Zn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{Al}_2\text{O}_4$ [20]. На уровне шумов обнаружены кобальт и различные модификации оксида алюминия. Поэтому дальнейшие исследования проводились для соотношения с меньшим содержанием алюминия в шихте.

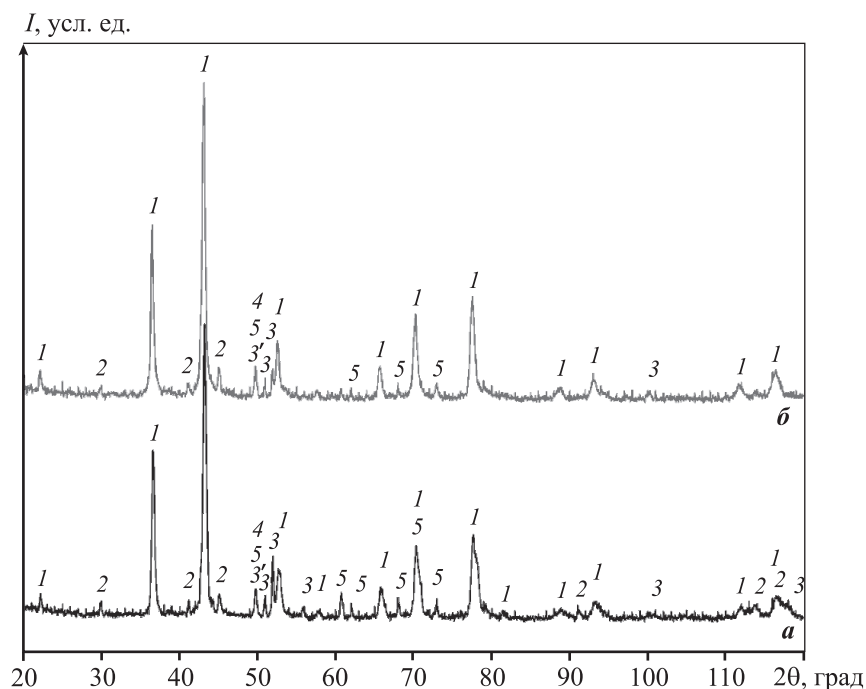


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы пигментов на основе алюмокобальтовой шпинели, синтезированной с использованием $\text{Al}(\text{OH})_3$

а — отношение $\text{Al}(\text{OH})_3 : \text{Al} = 10$, *б* — 11

1 — $\text{Mg}_x\text{Zn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{Al}_2\text{O}_4$, *2* — $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Rhombohedral), *3* — Co (Hexagonal), *3'* — Co (Cubic), *4* — $\text{Al}(\text{OH})_3$ -гибсит, *5* — $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$

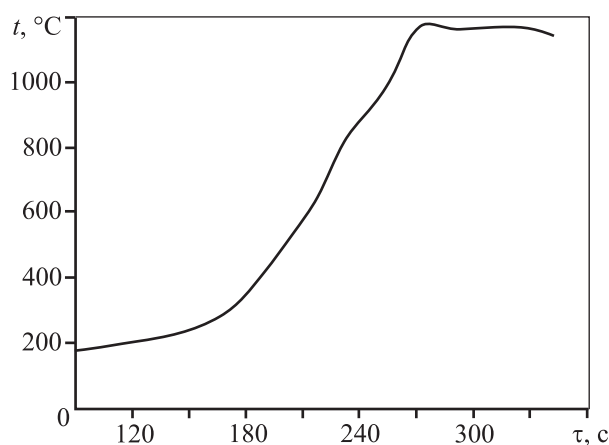
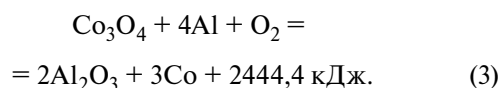
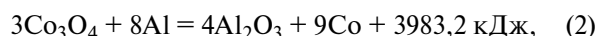
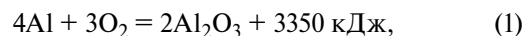


Рис. 2. Термограмма СВС-пигмента системы $\text{ZnO-MgO-CoO-Al}_2\text{O}_3$

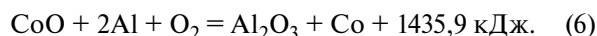
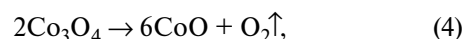
На рис. 2 представлена термограмма СВС кобальтсодержащего пигмента шпинельного типа. Синтез осуществлялся на образцах диаметром 40 мм и высотой 100 мм. После прохождения фронта горения максимальная температура синтеза достигала 1180°C , скорость распространения волны горения — $1\div 2$ мм/с. Горение образца происходит сверху вниз. Зона прогрева широкая, сам фронт горения размыт по ширине, что связано с эндотермическими эффектами разложения $\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Ведущими процессами, ответственными за осу-

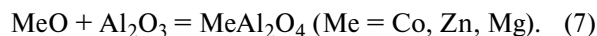
ществление СВС в режиме горения, являются параллельные процессы: окисление алюминия и металлотермические реакции [1]. Они сопровождаются значительным выделением тепла, в результате которого происходит саморазогрев шихты до температур синтеза самих шпинелей, протекающих также с выделением тепла:



При температуре $\sim 840^\circ\text{C}$ происходит разложение оксида кобальта Co_3O_4 (II, III) на CoO (II):



Синтез шпинелей осуществляется с образованием твердых растворов замещения:



По завершении СВС протекают постпроцессы, связанные с окислением кобальта, выделившегося

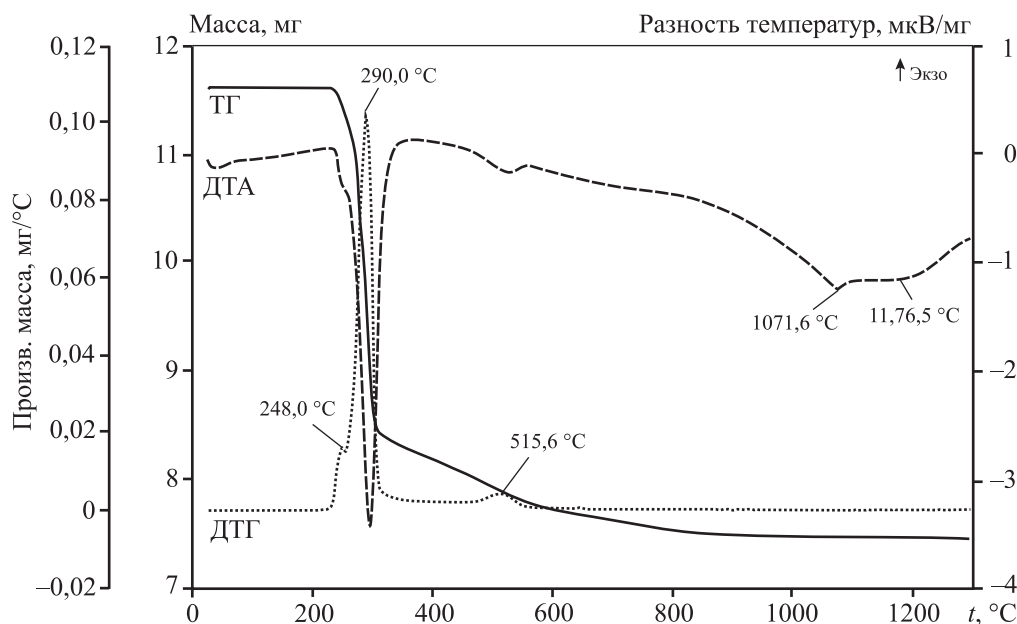
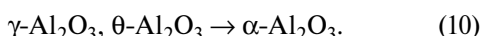
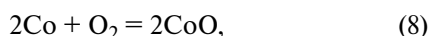


Рис. 3. Кривые ТГ, ДТГ, ДТА термического анализа $\text{Al}(\text{OH})_3$
Максимумы эндозффектов на кривой ДТГ направлены вверх

ся в ходе алюмотермических реакций, и переход полиморфных модификаций оксида алюминия в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$:



Для снижения температуры синтеза и предотвращения спекания и сплавления продуктов реакций исходные смеси на основе термита (оксид кобальта + алюминий) разбавлялись гидроксидом алюминия, вступающим в реакцию образования шпинелей после его разложения на Al_2O_3 при высоких температурах. С применением $\text{Al}(\text{OH})_3$ в составе шихт удалось получить СВС-пигменты с размером частиц $\sim 1\div 2$ мкм. Для лучшего понимания протекающих процессов исследовалось термическое разложение $\text{Al}(\text{OH})_3$ (рис. 3).

В таблице представлены стадии термического разложения $\text{Al}(\text{OH})_3$ при его нагреве до 1300°C . Как видно, дегидратация гидроксида алюминия протекает в 2 этапа и сопровождается эндотерми-

ческим эффектом, характеризующимся наличием двух пиков при 248°C (незначительный пик) и 290°C . При этом образуются оксигидроксид алюминия $\gamma\text{-AlOOH}$ и $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ [21].

Как показали масс-спектроскопические исследования, вода из $\text{Al}(\text{OH})_3$ при нагреве удаляется в виде молекул и ионов 17 и 18 массами соответственно в температурном интервале $220\text{--}380^\circ\text{C}$ с максимумом при 290°C . При дальнейшем повышении температуры наблюдается эндоэффект при $515,6^\circ\text{C}$, сопровождающийся дегидратацией бемита и образованием $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Дальнейшее незначительное снижение массы до температуры 880°C связано также с потерей воды оксигидроксида алюминия $\gamma\text{-AlOOH}$, в этом же интервале происходит постепенный 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 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Поглощение тепла при $1071,6$ и $1176,6^\circ\text{C}$ вызвано переходом метастабильных форм оксида алюминия в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [21]. Рентгенофазовый анализ подтверждает образование $\gamma\text{-AlOOH}$ и широкого набора кристаллографических разновидностей Al_2O_3 .

На рис. 4 приведены гистограммы распределения частиц по размерам в исходном гидроксиде

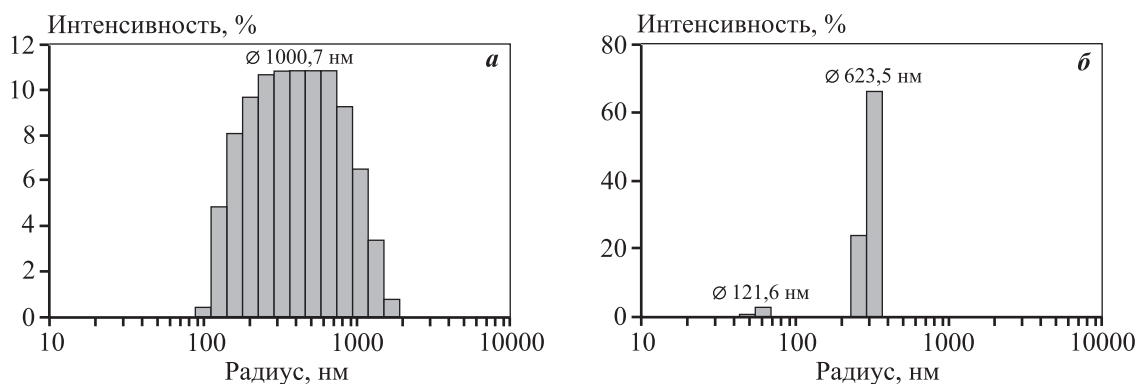


Рис. 4. Гистограмма распределения частиц по размерам в исходном $\text{Al}(\text{OH})_3$ (а) и после его нагрева до 500°C (б)

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

$t, ^\circ\text{C}$	Протекающий процесс	Примечание
248,0	$\text{Al}(\text{OH})_3$ (байерит) $\rightarrow \eta\text{-Al}_2\text{O}_3$	Эндоэффект
290,0	$\text{Al}(\text{OH})_3$ (гиббсит) $\rightarrow \gamma\text{-AlOOH}$ (бемит)	Эндоэффект
515,6	$\gamma\text{-AlOOH}$ (бемит) $\rightarrow \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Эндоэффект
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
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
1176,6	$\theta\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	Эндоэффект

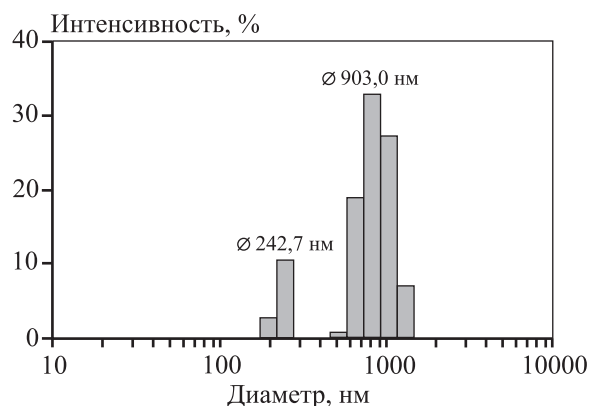


Рис. 5. Гистограмма распределения частиц по размерам в шпинельсодержащем пигменте системы $\text{ZnO-MgO-CoO-Al}_2\text{O}_3$

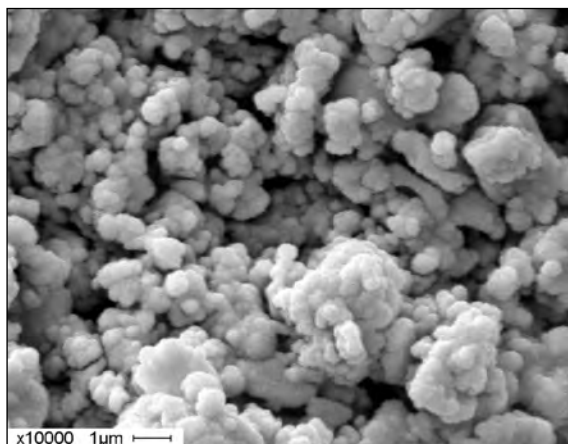


Рис. 6. Микрофотография пигмента системы $\text{ZnO-MgO-CoO-Al}_2\text{O}_3$

де алюминия до и после термической обработки при 500°C . Максимум на гистограмме исходного $\text{Al}(\text{OH})_3$ в диапазоне радиусов $r = 0,1 \div 1,1$ мкм относится к частицам диаметром ~ 1 мкм. Нагрев гидроксида алюминия до $500\text{--}550^\circ\text{C}$ приводит к образованию частичек $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ преимущественно одного, меньшего, размера ($\sim 0,6$ мкм). Как показали исследования, длительная выдержка $\text{Al}(\text{OH})_3$ в печи при $t \sim 500^\circ\text{C}$ или нагрев до $\sim 1000^\circ\text{C}$ способствуют укрупнению этих частиц.

В отличие от печного способа синтеза шпинелей скоростные процессы СВС способствуют достижению высоких температур за короткое время. Благодаря этому структура гидроксида быстро разрушается с выделением газообразных продуктов реакции с образованием субмикронного и активного оксида алюминия, который под действием высоких температур вступает в реакцию с оксидом кобальта, образуя мелкодисперсную структуру шпинели (рис. 5). Это подтверждают результаты исследования микроструктуры образцов с помощью растровой электронной микроскопии («Philips» SEM 515) (рис. 6).

Следует отметить, что пигменты дисперсностью $\sim 1\text{--}2$ мкм с качественными характеристиками цвета получаются только при скоростном процессе СВС. При печном способе синтеза и одинаковом составе шихты наблюдается появление серого оттенка за счет образования смешанной (частично обращенной) шпинели.

Синтезируемые пигменты не требуют измелъ-

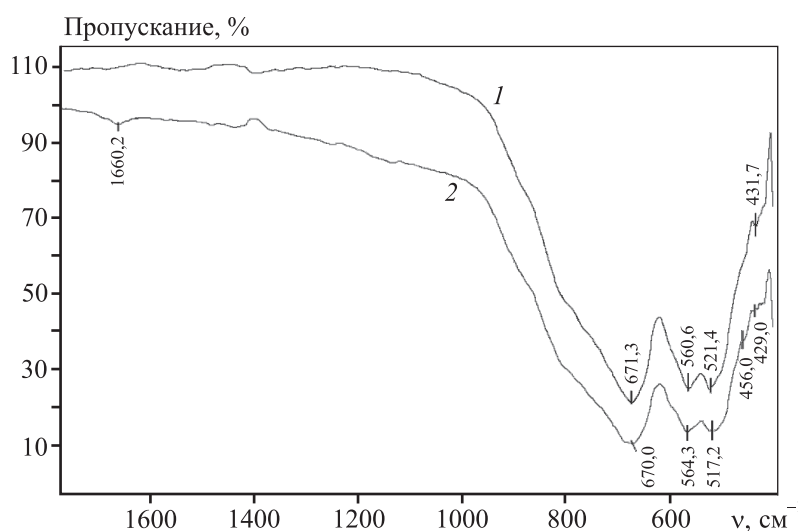


Рис. 7. ИК-спектры пигментов на основе алюмокобальтовой шпинели, синтезированной с использованием $\text{Al}(\text{OH})_3$
1 – отношение $\text{Al}(\text{OH})_3 : \text{Al} = 10$, 2 – 11

чения, благодаря чему упрощается технологическая схема их получения, требуется лишь процесс дезагрегации. Известно, что шпинели — трудно измельчаемый материал, имеющий твердость по шкале Мооса 7—8 ед. Пигменты, полученные нами ранее с использованием в составе шихты оксида алюминия Al_2O_3 , имели дисперсность 6—9 мкм [2].

На рис. 7 представлены ИК-спектры пигментов на основе шпинели. В продуктах синтеза присутствует шпинель $CoAl_2O_4$, колебания тетраэдрического кобальта $[CoO_4]$ которой проявляются при $\nu = 670,0$ и $671,3 \text{ см}^{-1}$, а октаэдрического алюминия $[AlO_6]$ — при $564,3$ и $560,6 \text{ см}^{-1}$.

В продуктах синтеза присутствует оксид алюминия, о чем свидетельствуют колебания связей $[Al—O]$ при $\nu = 429,4$ и $431,7 \text{ см}^{-1}$. При $\nu = 456,0$ (кр. 2) проявляется плечо, относящееся к колебанию связи $[Al—O]$ в корунде $\alpha-Al_2O_3$. Наличие колебания связей $[Al—OH]$ при $\nu = 517,2$ и $521,4 \text{ см}^{-1}$ свидетельствует об остаточном присутствии $Al(OH)_3$ или $AlOOH$ [22, 23].

Таким образом, шпинели на основе оксидов цинка, магния, кобальта легко образуют между собой твердые растворы замещения, что позволяет получить пигменты сине-голубой гаммы различных оттенков.

Выводы

1. В результате скоростных реакций СВС и высоких температур синтеза происходит быстрое разрушение структуры $Al(OH)_3$, содержащегося в шихте, с выделением газообразных продуктов реакции, препятствующих спеканию шпинелей, формирующихся в ходе синтеза.

2. Активный оксид алюминия, образующийся в результате термического разложения $Al(OH)_3$, реагирует с оксидами кобальта, магния и цинка с образованием пигментов шпинельного типа, имеющих размер частиц $\sim 1\div 2 \text{ мкм}$.

Литература/References

1. Мержанов А.Г. Концепция развития СВС как области научно-технического прогресса. Черноголовка: Территория, 2003.
Merzhanov A.G. The concept of development of SHS as a field of scientific and technical progress. Chernogolovka: Territoriya, 2003 (In Russ.).
2. Радишевская Н.И., Львов О.В., Касацкий Н.Г., Чапская А.Ю., Лепакова О.К., Китлер В.Д., Найбороденко Ю.С. Осо-

бенности самораспространяющегося высокотемпературного синтеза пигментов шпинельного типа. *Физика горения и взрыва*. 2012. Т. 48. No. 1. С. 64—70.

Radishevskaya N.I., Lvov O.V., Kasatsky N.G., Charskaya A.Yu., Lepakova O.K., Hitler V.D., Naiborodenko Yu.S. Features of self-propagating high-temperature synthesis of spinel pigments. *Fizika goreniya i vzryva*. 2012. Vol. 48. No. 1. P. 64—70 (In Russ.).

3. Мясоедов Б.Ф., Григорян А.Э. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез завоевывает мир. *Вестник РАН*. 2008. Т. 78. No. 6. С. 549—553.
Myasoedov B.F., Grigoryan A.E. Self-Propagating high-temperature synthesis conquers the world. *Vestnik Rossiyskoy akademii nauk*. 2008. Vol. 78. No. 6. P. 549—553 (In Russ.).
4. Мержанов А.Г. СВС на пути к индустриализации. *Наука — производству*. 2006. No. 2. С. 19—24.
Merzhanov A.G. SAF on the way to industrialization. *Nauka — proizvodstvu*. 2006. No. 2. P. 19—24 (In Russ.).
5. Kharashvili E.Sh., Harashvili E.Sh. Trends in developing ceramic pigments. *Glass and Ceramics (Eng. trans. Steklo i Keramika)*. 1985. Vol. 42. No. 9-10. P. 459—463.
6. Varma A., Diakov V., Shafirovic E. Heterogeneous combustion: Recent developments and new opportunities for chemical engineers. *AIChE Journal*. 2005. Vol. 51. No. 11. P. 2876—2884. DOI: 10.1002/aic.10697.
7. Gorshkov V.A., Miloserdov P.A., Yukhvid V.I., Sachkova N.V., Kovalev I.D. Preparation of magnesium aluminate spinel by self-propagating high-temperature synthesis metallurgy methods. *Inoarg. Mater.* 2017. Vol. 53. No. 10. P. 1046—1052.
8. Merzhanov A.G. SHS on the pathway to industrialization. *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* 2001. Vol. 10. No. 2. P. 237—248. COI: 1:CAS:528:DC%2BD3MXpt1eis74%3D.
9. Юхвид В.И. Высокотемпературные жидкофазные СВС-процессы: новые направления и задачи. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2006. No. 5. С. 62—78.
Yukhvid V.I. High-temperature liquid-phase SHS processes: new trends and task objectives. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Universities' Proceedings Non-Ferrous Metallurgy)*. 2006. No. 5. P. 62—78 (In Russ.).
10. Aruna S.T., Mukasyan A.S. Combustion synthesis and nanomaterials. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. 2008. Vol. 12. No. 3. P. 44—50. DOI: 10.1016/j.cossms.2008.12.002.
11. Максимов Ю.М. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез в Томском научном центре. В кн.: *Синтез и консолидация порошковых материалов: Сб. тез. Междунар. конф. (23—26 окт. 2018 г.)*. М.: Торус Пресс, 2018. С. 472—476.
Maksimov Yu.M. Self-propagating high-temperature syn-

- thesis in Tomsk scientific center. In: *Synthesis and consolidation of powder materials*: Abstr. Inter. conf. (October 23–26, 2018). Moscow: Torus Press, 2018. P. 472–476 (In Russ.).
12. Patil K. C., HegdM. S., Rattan T., Aruna S.T. Chemistry of nanocrystalline oxide materials: Combustion synthesis, properties and applications. *Chemistry of Nanocrystalline Oxide Materials: Combustion Synthesis, Properties and Applications*. 2008. P. 1–345. DOI: 10.1142/9789812793157_fmatter.
 13. Casado P.G., Rasines I. The series of spinels $\text{Co}_3\text{—sAl}_2\text{O}_4$ ($0 < s < 2$): Study of Co_2AlO_4 . *J. Solid State Chem.* 1984. Vol. 52. No. 2. P. 187–190. DOI: 10.1016/0022-4596(84)90190-7.
 14. Ali A.A., Ahmed I.S. Sol-gel auto-combustion fabrication and optical properties of cobalt orthosilicate: Utilization as coloring agent in polymer and ceramic. *Mater. Chem. Phys.* 2019. Vol. 238. Art. No. 121888.
 15. Hwang C.-C., Wu T.-Y., Wan J., Tsa J.-S. Development of a novel combustion synthesis method for synthesizing of ceramic oxide powders. *Mater. Sci. Eng. B.* 2004. Vol. 111. No. 1. P. 49–56. DOI: 10.1016/j.mseb.2004.03.023.
 16. Dimitrov T.I., Ibrevva T.H., Markovska I.G. Synthesis and investigation of ceramic pigments in the system MnO—ZnO—SiO_2 . *Glass and Ceramics*. 2019. Vol.76. No. 5–6. P. 216–218.
 17. Yang G.-Q., Han B., Sun Z.-T., Yan L.-M., Wang X.-Y. Preparation and characterization of brown nanometer pigment with spinel structure. *Dyes and Pigments*. 2002. Vol. 55. No. 1. P. 9–16. DOI: 10.1016/S0143-7208(02)00056-6.
 18. Salem S., Jazayeri S.H., Bondioli F., Allahverdi A., Shirvani M., Ferrari A.M. CoAl_2O_4 nano pigment obtained by combustion synthesis. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 2012. Vol. 9. No. 5. P. 968–978. DOI: 10.1111/j.1744-7402.2011.02704.x.
 19. Масленникова Г.Н., Пищ И.В. Керамические пигменты. М.: ООО РИФ «Стройматериалы», 2009. Maslennikova G.N., Pishch I.V. Ceramic pigments. Moscow: RIF «Stroimaterialy», 2009 (In Russ.).
 20. Yoneda M., Gotoh K., Nakanishi M., Fujii T., Nomura T. Influence of aluminum source on the color tone of cobalt blue pigment. *Powder Technol.* 2018. Vol. 323. P. 574–580.
 21. Носков А.С. Промышленный катализ в лекциях. No. 8. М.: Калвис, 2009. Noskov A.S. Industrial catalysis in lectures. No. 8. Moscow: Kalvis, 2009 (In Russ.).
 22. Болдырев А.И. Инфракрасные спектры минералов. М: Недра, 1976. Boldyrev A.I. Infrared spectra of minerals. Moscow: Nedra, 1976 (In Russ.).
 23. Štanger U.L., Orel B., Krajnc M. Preparation and spectroscopic characterization of blue CoAl_2O_4 coatings. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2003. Vol. 26. No. 1. P. 771–775. DOI: 10.1023/A:1020770810027.