

УДК 541.053+661.862+666.3/7

DOI: 10.15372/KhUR2020196

Механохимически стимулированный синтез алюмомагниевого шпинели и ее низкотемпературное спекание в плотную керамику

Г. Р. КАРАГЕДОВ

*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,
Новосибирск (Россия)**E-mail: garik@solid.nsc.ru*

Аннотация

Рассмотрена последовательность изменений дифрактограмм при нагревании полученных разными методами прекурсоров для синтеза алюмомагниевого шпинели. Показано, что наличие лишь рефлексов одной фазы шпинели может приводить к ошибочному выводу об однофазности продукта и объяснить тем самым низкую активность его к спеканию. Механохимической обработкой стехиометрической смеси гидроксидов магния и алюминия получены прекурсоры, при нагревании которых до 1000 °С образуются порошки однофазной шпинели с размером кристаллитов 15–30 нм (в зависимости от состава газовой атмосферы). Дополнительная дезагрегация этих порошков путем механической обработки в этиловом спирте при низких интенсивностях (ускорение 10g, 5 мин) позволяет повысить активность к спеканию и достичь при спекании на воздухе при 1350 °С плотности сформованной керамики 95 %, что достаточно для последующего применения горячего изостатического прессования. Спекание в вакууме приводит к низким значениям плотности из-за остатков образующихся при обработке в спирте алкоксидных групп, заключенных в газоплотных агрегатах.

Ключевые слова: алюмомагниевого шпинель, механосинтез, спекание

ВВЕДЕНИЕ

Поликристаллическая керамика из алюмомагниевого шпинели широко используется в металлургии, машиностроении, автомобилестроении, электро- и радиотехнике, а в последнее время и в оборонной промышленности. Это обусловлено комбинацией таких свойств, как высокая температура плавления, механическая прочность, низкие диэлектрические потери, устойчивость к химически агрессивным средам, а также прозрачность в диапазоне длин волн 0.2–6 мкм [1–3]. В то же время многие из этих свойств критически зависят от остаточной пористости в спеканном материале и параметров его микроструктуры: чем меньше пористость и размер зерна в керамике, тем выше прочность и прозрачность материала [4]. Получение керамики с минимальной пористостью и одновременным сохранением размеров зерен в субмикронном диапазоне не-

возможно без использования ультрадисперсных порошков шпинели, позволяющих формировать плотный материал при относительно низких температурах, не вызывающих значительный рост зерен. Это инициировало разработку альтернативных методов синтеза нанопорошков шпинели [5], так как при традиционном твердофазном синтезе 100 % выход шпинели достигался лишь при температуре 1500–1600 °С [1], а размер частиц составлял десятки микрометров. Последующее продолжительное интенсивное измельчение шпинели приводило к загрязнению ее материалом мелющих тел и все равно обеспечивало плотность 99.5 % лишь при 1650 °С с размером зерна на уровне 10 мкм [6].

Механохимический метод синтеза нанодисперсной шпинели позволяет снизить температуру ее получения до 750–850 °С с размерами кристаллитов вплоть до 6.6 нм [11] и даже провести его при комнатной температуре [13]. Од-

нако несмотря на наноразмер кристаллитов, определяемый по уширению рефлексов на дифрактограмме, только при температурах 1550–1600 °С удается достичь 97–98 % плотности [9, 10], а средний размер зерна при таких температурах превышает 50 мкм [14]. Возможная причина неудовлетворительной спекаемости описанных порошков шпинели заключается в их агрегированности, а также наличии следов фаз индивидуальных оксидов [8]. Действительно, в работе [11] указано, что при размере кристаллитов 6.6 нм удельная поверхность порошка лишь немного превышает 2 м²/г, что в пересчете на размер сферических частиц соответствует ~800 нм, т. е. порошок сильно агрегирован, и агрегаты газоплотные. С другой стороны, из разности теоретических плотностей оксидов алюминия, магния и шпинели (3.98, 3.58 и 3.58 г/см³ соответственно) следует, что образование из Al_2O_3 и MgO шпинели должно сопровождаться объемным расширением ~8 %. Поэтому если в образце после синтеза содержатся остатки индивидуальных оксидов, то в процессе спекания при температуре выше температуры синтеза произойдет взаимодействие между ними, что вызовет локальное нарушение упаковки частиц и образование трудно “залечиваемых” дефектов.

Для сохранения размера зерна шпинели в субмикронном диапазоне необходимо спекать керамику при температурах не выше 1450 °С [4, 14], причем достижение высокой плотности обеспечивается методом горячего изостатического прессования (ГИП). Поскольку применение ГИП возможно только после предварительного спекания керамики, приводящего к закрытию пор в материале, что обычно происходит при плотностях >90 % от теоретически возможной, необходимо получить порошки, обеспечивающие при предварительном спекании такие плотности в интервале температур 1300–1350 °С, после чего возможно дальнейшее уплотнение материала вплоть до получения прозрачности методом ГИП.

В данной работе предпринята попытка устранить указанные выше причины низкой активности к спеканию и реализовать потенциал нанопорошков шпинели, синтезированной механохимическим методом, для получения высокоплотной керамики при относительно низких температурах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовались гидроксид алюминия $Al(OH)_3$ (ГОСТ 118418–76), гидроксид магния $Mg(OH)_2$ (ТУ 6-09-3759–86), нонагидрат нитрата

алюминия $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (ГОСТ 3757–75), гексагидрат нитрата магния $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (ГОСТ 11088–75), гидроксид аммония NH_4OH (квалификация “ос. ч.”, ГОСТ 24147–80), нанопорошки $\alpha-Al_2O_3$ со средним размером частиц около 20 (α_1) и 50 нм (α_2), полученные по ранее описанным методикам [15, 16].

Соосаждение проводилось путем добавления по каплям NH_4OH в раствор нитратов алюминия и магния с концентрацией 2.8–3.0 моль/л до выпадения гелеобразного осадка при pH 8. Осадок промывался и затем прокаливался на воздухе при температуре 300 °С до прекращения разложения нитратов.

Распылительная сушка осуществлялась путем распыления раствора нитратов магния и алюминия с концентрацией 2.3 моль/л при температуре камеры 160 °С с помощью установки Mini Spray Drier В-290 (BÜCHI Labortechnik AG, Швейцария).

Механическая активация (МА) смесей, содержащих $Al(OH)_3$ и $Mg(OH)_2$ или $\alpha-Al_2O_3$ и $Mg(OH)_2$ в количествах, рассчитанных для получения шпинели $MgAl_2O_4$ стехиометрического состава, проводилась на мельнице АГО-2М (Россия), снабженной регулятором числа оборотов. Соотношение массы загрузки к массе шаров составляло 25 : 1, шары размером 3 мм и стенки барабанов были изготовлены из стабилизированного диоксида циркония.

Полученные прекурсоры прокаливались при различных температурах ($T_{пр}$) в высокотемпературной печи LAC VP 04/17 (Чехия) (или Carbolite STF 15/180 (Великобритания), через которую продувался водяной пар, если требовалось создать атмосферу с повышенной влажностью). Скорость нагрева 5 °С/мин, время изотермической выдержки 1.5 ч.

Полученные порошки прессовали в таблетки диаметром 16 мм и высотой 3–4 мм сухим одноосным прессованием при давлении 30 МПа с последующим изостатическим обжатием при давлении 200–250 МПа на установке АИРЗ-12-60С (American Isostatic Press, США). После прессования проводили спекание образцов на воздухе в печи LAC VP 04/17 со скоростью нагрева 5 °С/мин и изотермической выдержкой 1.5 ч. Вакуумное спекание осуществлялось в печи СНВЭ-1,7.3.1,7/20 (ООО “Призма”, Россия) при давлении 10^{-3} – 10^{-4} Па. Горячее изостатическое прессование предварительно спеченных образцов осуществлялось в графитовой печи в течение 1 ч при давлении аргона 200 МПа с использованием установки АИР6-30Н (American Isostatic Press, США). Плотность полученной керамики

определялась гидростатическим взвешиванием согласно ГОСТ 20018–74.

Для ряда синтезированных порошков шпинели перед прессованием проводилась дезагрегация путем механической обработки в этиловом или изопропиловом спирте при ускорении 10g в течение 5 мин.

Рентгенофазовый анализ (РФА) порошков и определение размеров кристаллитов выполнялись с помощью дифрактометра D8 Advance (Bruker, Германия) с шагом 0.02° по 2θ и временем накопления 0.2 с. Размеры кристаллитов в порошках и зерен в спеченных материалах рассчитывались при помощи программ PowderCell 2.4 или TOPAS с обязательным введением параметров стандартных образцов, полученных в идентичных условиях съемки. Результаты для обеих программ совпадали с точностью до единиц нанометров. Соотношение фаз определялось с помощью программы PowderCell 2.4.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как уже отмечалось, одна из причин, обуславливающая необходимость высокой температуры для получения плотной керамики из нанодисперсного порошка, – возможное наличие в синтезированной шпинели небольшого количе-

ства непрореагировавших индивидуальных оксидов. Все исследователи, публиковавшие результаты по низкотемпературному синтезу шпинели, делали выводы о прохождении реакции исключительно на основании РФА. Однако при интенсивной МА реагентов происходит их аморфизация, и последующая термическая обработка прекурсора при недостаточно высокой температуре может приводить к получению материала, дифрактограмма которого будет содержать рефлексы только фазы, кристаллизующейся первой, создавая иллюзию получения однофазного материала. Более того, из-за сильного уширения при низких температурах рефлексы, относящиеся к фазам, присутствующим в небольших количествах, могут “скрываться” в рефлексах преобладающего соединения. Для проверки этого предположения из раствора, содержащего нитраты алюминия и магния в количестве, необходимом для получения стехиометрической алюмомагниевого шпинели, методами соосаждения гидроксидов и распылительной сушки были синтезированы прекурсоры, которые затем прокаливались при различных температурах (рис. 1 и 2).

Дифрактограмма образца, полученного методом соосаждения и прокаленного при 600°C , содержит исключительно рефлексы, относящиеся к фазе MgAl_2O_4 , которые при повышении тем-

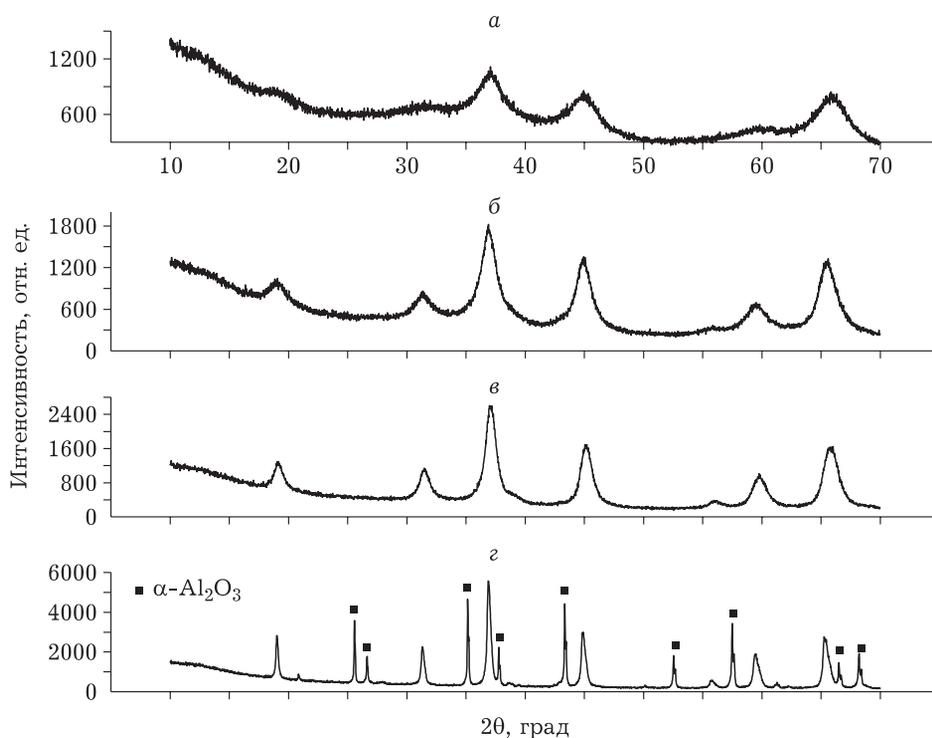


Рис. 1. Дифрактограммы соосажденного из раствора нитратов магния и алюминия продукта, прокаленного при 600°C (а), 750°C (б), 900°C (в) и 1100°C (г).

пературы сужаются (см. рис. 1, а–в). Согласно расчетам, средний размер кристаллитов увеличивается с ростом температуры прокаливания и составляет 3, 5, 9.5 и 20 нм при $T_{пр} = 600, 750, 900$ и 1000 °С соответственно. При этом для образца, прокаленного при 1000 °С, получено значение удельной поверхности 69 м²/г, что в пересчете на размер сферических частиц соответствует ~ 24 нм, хорошо согласуясь с данными РФА. Создается полная иллюзия, что мы имеем набор порошков однофазной шпинели с различным размером кристаллитов. Однако при возрастании $T_{пр}$ до 1100 °С образуется материал, дифрактограмма которого указывает на присутствие в образце $\sim 30\%$ $\alpha-Al_2O_3$ (см. рис. 1, г). Тщательный анализ дифрактограмм показал, что, начиная с $T_{пр} = 750$ °С, рефлексы шпинели постепенно смещаются в сторону больших углов. По-видимому, сосаждение смеси нитратов алюминия и магния гидроксидом аммония при рН 8 не обеспечивает полного осаждения гидроксида магния, и после промывки гелеобразного осадка образец содержит избыток гидроксида алюминия. При нагревании в первую очередь кристаллизуется шпинель, и из данных РФА можно сделать вывод о получении однофазного продукта. $\gamma-Al_2O_3$ образуется после более высокотемпературного прокаливания, но поскольку оксид имеет схожую кристаллическую решетку с чуть мень-

шим параметром и, следовательно, близкое расположение рефлексов на дифрактограмме, его кристаллизацию можно обнаружить лишь по слабому смещению рефлексов шпинели в область больших углов. Только при $T_{пр} = 1100$ °С, когда происходит образование $\alpha-Al_2O_3$ с принципиально иной кристаллической решеткой и, соответственно, дифрактограммой, становится очевидным, что однофазного продукта нет.

Даже если стехиометрия в результате синтеза прекурсора не нарушена, как, например, в случае получения его методом распылительной сушки, наличие на дифрактограмме прокаленного продукта исключительно рефлексов шпинели не может, как оказалось, служить доказательством успешного синтеза. После прокаливания прекурсора при 750 °С его дифрактограмма демонстрирует наличие только $MgAl_2O_4$ (см. рис. 2, а) со средним размером кристаллитов 5.5 нм, однако при повышении температуры всего на 50 °С обнаруживается фаза MgO, совершенно невидимая ранее (см. рис. 2, б). После $T_{пр} = 1000$ °С синтез шпинели доходит до завершения (см. рис. 2, в), и только в этом случае можно утверждать о наличии однофазного продукта, пригодного для получения плотной керамики.

Как следствие, материал, сформованный из продукта, полученного при $T_{пр} = 800$ °С (см.

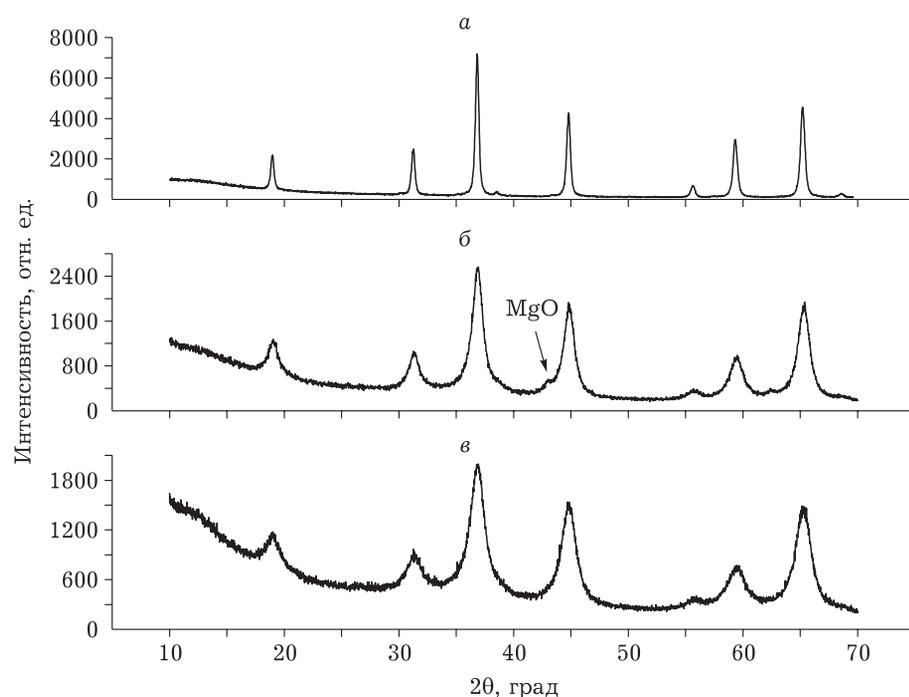


Рис. 2. Дифрактограммы полученного распылительной сушкой из раствора нитратов магния и алюминия продукта, прокаленного при 750 (а), 800 (б) и 1000 °С (в).

рис. 2, б), спекается на воздухе при 1350 °С лишь до плотности 73.5 %, в то время как после полного завершения синтеза (см. рис. 2, в), несмотря на более крупный размер кристаллитов (26 нм), в тех же условиях спекания достигается плотность 92.5 %. Ясно, что использование продукта, состоящего из якобы однофазной шпинели со средним размером кристаллитов 5.5 нм, тем более не позволило бы достичь при его консолидации высоких плотностей.

Таким образом, можно утверждать, что одна из причин низкой активности к спеканию тонких порошков однофазной (по данным РФА) шпинели – наличие остатков непрореагировавших индивидуальных оксидов, которые можно обнаружить, лишь наблюдая изменение дифрактограммы образца в зависимости от температуры его прокаливания.

При проведении механохимического синтеза на первой стадии происходит измельчение реагентов, затем разрушение кристаллической решетки до рентгеноаморфного состояния и только потом перемешивание компонентов на атомно-молекулярном уровне. Если интенсивности механического воздействия достаточно, то процесс может завершиться кристаллизацией продукта, что, видимо, и наблюдалось в работе [13]. Поскольку интенсивная и продолжительная МА приводит к сильно агрегированному состоянию вещества [17], что отрицательно влияет на спекание керамики [18, 19], целесообразно исполь-

зовать минимально возможные времена и интенсивности. В этом случае распределение компонентов в прекурсор не будет гомогенным, и при его нагревании в ряде областей кристаллизация шпинели произойдет при более низкой температуре, в других – менее однородно смешанных – при более высокой, а кое-где будут кристаллизоваться оксиды магния и алюминия, которые, как показано выше, не обязательно проявятся на дифрактограммах. Попытка получить плотную керамику из такого продукта, вероятно, обречена на неудачу за счет объемного расширения, сопровождающего синтез шпинели из оксидов. Поэтому перед использованием синтезированной шпинели в процессе формования и спекания материала необходимо убедиться, что полученный порошок действительно однофазен, и температура прокаливания прекурсора оптимальна для 100 % взаимодействия компонентов.

В табл. 1 приведены условия механохимического синтеза прекурсоров алюмомагниевого шпинели, температуры их прокаливания и плотности полученной из синтезированной шпинели керамики. Перед проведением формования и спекания керамики, анализируя дифрактограммы при постепенном нагревании продукта до 1300 °С, была подтверждена истинная однофазность продукта.

Получить однофазную шпинель, нагревая прекурсор, синтезированный при низких интенсивностях МА смеси $Mg(OH)_2$ с нанодисперсным $\alpha-Al_2O_3$, не удалось вплоть до $T_{пр} = 1200$ °С. Уве-

ТАБЛИЦА 1

Степень превращения механически активированных смесей и плотность спеченной керамики

Реагент	Условия обработки	Степень превращения при прокаливании, %		Средний размер кристаллитов, нм	Плотность при спекании, %		
		Температура, °С			Температура, °С		
		1000	1200		25	1300	1600
$\alpha_1-Al_2O_3+Mg(OH)_2$	Ступка		51	95			
$\alpha_2-Al_2O_3+Mg(OH)_2$	Ступка		85	90			
$\alpha_1-Al_2O_3+Mg(OH)_2^*$	10g, 10мин		96	80		70	
$Al(OH)_3+Mg(OH)_2$	5g, 10мин		<50	–			
$Al(OH)_3+Mg(OH)_2$	10g, 10мин		98	65			
$Al(OH)_3+Mg(OH)_2$	20g, 10мин		100	70	52	61	93 (ГИП)
$Al(OH)_3+Mg(OH)_2$	15g, 10мин	99		25			
$Al(OH)_3+Mg(OH)_2$	20g, 10мин	100		28	55	63	87 (вак)
$Al(OH)_3+Mg(OH)_2^*$	20g, 10мин	100		30	51	83	
$Al(OH)_3+Mg(OH)_2^*$	20g, 10мин	100		30	51	71 (вак)	
$Al(OH)_3+Mg(OH)_2$	20g, 10мин	100 (H ₂ O)		15	47	65	93 (вак)
$Al(OH)_3+Mg(OH)_2^*$	20g, 10мин	100 (H ₂ O)		15	53	93	97 (вак)

Примечание. $\alpha_1-Al_2O_3$ и $\alpha_2-Al_2O_3$ – нанопорошки со средним размером частиц ~20 и ~50 нм соответственно; (H₂O) – прокаливание в парах воды; (вак) – спекание в вакууме; (ГИП) – спекание с применением ГИП.

* Перед прессованием проводилась дезагрегация в спирте.

личить интенсивность обработки не позволяя абразивный характер оксида алюминия, приводящий к износу мелющих тел. Положительный результат удалось достичь при МА смеси гидроксидов при развиваемом в мельнице ускорении 20g. Нагревание активированной смеси приводит к образованию нанодисперсного порошка алюмомагнезиевой шпинели, причем размер составляющих кристаллитов можно регулировать, меняя температуру синтеза. Следует отметить, что проведение синтеза шпинели в парах воды (см. табл. 1) для уменьшения агрегированности продукта, как это удалось осуществить для $\alpha-Al_2O_3$ в работе [20], приводит к уменьшению размера кристаллитов примерно в 2 раза.

Несмотря на наноразмер составляющих шпинель кристаллитов спекание керамики в интересующей нас области температур (1300–1350 °С) не позволяет достичь требуемых плотностей. Последующее применение высокотемпературного вакуумного спекания или даже ГИП также недостаточно эффективно. Очевидно, что это связано с агрегированностью порошков, так как при температуре синтеза шпинели при удалении поверхностных гидроксогрупп между соседними частицами образуются кислородные мостики.

При проведении перед прессованием процедуры дезагрегации порошков, полученных при 1000 °С, плотность спеченной при 1300 °С керамики значительно увеличивается и для прокаленных в парах воды образцов достигает 93 % (см. табл. 1). Более того, если повысить температуру кристаллизации всего на 50 °С, то получившийся в этом случае порошок шпинели со средним размером кристаллитов 37 нм после дезагрегации позволяет при спекании на воздухе при 1350 °С достичь плотности керамики 95 % с практически отсутствующей открытой пористостью. Такая керамика потенциально уже пригодна для применения метода ГИП и получения абсолютно беспористого и, возможно, прозрачного материала.

Однако, ГИП целесообразно использовать в случае материала, спеченного в вакууме, чтобы заключенный в порах газ не создавал противодействующее сжиманию поры давление. Из приведенных в табл. 1 данных видно, что спекание в вакууме при 1300 °С неожиданно приводит к значительно более низким значениям плотности, чем при спекании на воздухе – 71 и 83 % соответственно. Плотность керамики, повторно спеченной на воздухе при той же температуре

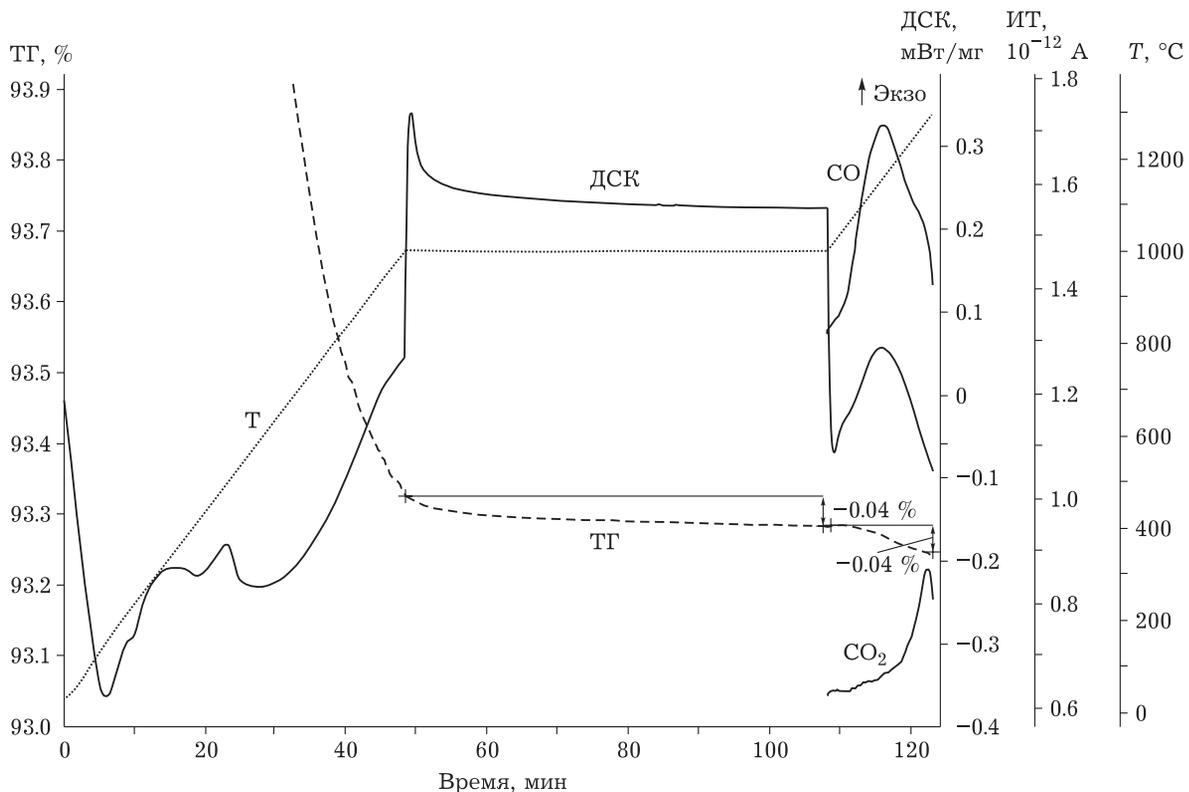


Рис. 3. Термический и масс-спектрометрический анализ спрессованной таблетки из механически обработанного в спирте порошка шпинели.

(81 %), сопоставима с плотностью однократно спеченного материала. Сделано предположение, что неиспарившиеся поверхностные алкоксигруппы, возникшие в процессе дезагрегации в спирте, являются источником обуглероживания частиц при вакуумной термообработке и препятствуют дальнейшему процессу спекания. Поэтому сформованные образцы предварительно в течение 1 ч прогревались при 1000 °С на воздухе для сгорания оставшихся органических молекул, и лишь затем проводилось вакуумное спекание при 1300 °С. Эффект с точки зрения повышения плотности оказался незначительным.

На рис. 3 приведены данные совместного термического и масс-спектрометрического анализа в потоке Ar + 20 % O₂ сформованного образца, для которого в течение 1 ч проводилась изотермическая выдержка при 1000 °С, после чего температура повышалась до 1300 °С. Несмотря на выдержку при подъеме температуры наблюдается отчетливый экзотермический эффект с одновременным выделением небольших количеств CO и CO₂, т. е. происходит окисление органических молекул. Факт, что полного окисления не произошло даже при 1000 °С, видимо, свидетельствует об отсутствии доступа кислорода к остаточным органическим молекулам. Таким образом, при дезагрегации обладающего пластичностью нанопорошка MgAl₂O₄ образуются газоплотные агрегаты, содержащие внутри остаточные алкоксигруппы. Только при достижении значительной подвижности узлов кристаллической решетки в процессе активного уплотнения материала обеспечиваются доступ кислорода к продуктам обуглероживания органических молекул и их удаление. Поэтому для вакуумного спекания механосинтезированных в описанных условиях порошков необходимо разработать иные методы их дезагрегации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В процессе механохимической обработки в планетарной мельнице при ускорении 20g стехиометрической смеси гидроксидов алюминия и магния синтезированы прекурсоры, которые при нагревании до 1000 °С превращаются в однофазную алюмомагниеую шпинель с размерами кристаллитов в нанодиапазоне, причем нагревание в атмосфере повышенной влажности приводит к значительно более мелким размерам кристаллитов. Тем не менее спекание

сформованных из этих порошков материалов не обеспечивает достаточных для последующего ГИП плотностей. В то же время после проведенной дополнительной механической обработки полученной шпинели в спирте при ускорении 10g удается достичь плотности керамики 95 % спеканием на воздухе всего при 1350 °С, и такая керамика уже может подвергаться ГИП.

Спекание в вакууме приводит к существенно меньшим плотностям по сравнению со спеканием на воздухе, что связано с остатками алкоксильных групп, заключенных в газоплотных агрегатах, которые возникают при механической обработке в спирте.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Будников П. П., Злочевская К. М. К синтезу магнезиально-глиноземистой шпинели // Огнеупоры. 1958. Т. 23, № 3. С. 111–115.
- 2 Zawrat M. F. M., El Kheshen A. A. Synthesis and characterization of nanocrystalline MgAl₂O₄ ceramic powders by use of molten salts // Br. Ceram. Trans. 2002. Vol. 101. P. 71–74.
- 3 Gilde G., Patel P., Patterson P., Blodgett D., Duncan D., Hahn D. Evaluation of hot pressing and hot isostatic pressing parameters on the optical properties of spinel // J. Am. Ceram. Soc. 2005. Vol. 88, No. 10. P. 2747–2751.
- 4 Krell A., Klimke J., Hutzler T. Advanced spinel and sub- μm Al₂O₃ for transparent armour applications // J. European Cer. Soc. 2009. Vol. 29. P. 275–281.
- 5 Ganesh I. A review on magnesium aluminate (MgAl₂O₄) spinel: Synthesis, processing and applications // Int. Materials Reviews. 2013. Vol. 58, No. 2. P. 63–112.
- 6 Tarasov K., Isupov V. Low temperature preparation of pure MgAl₂O₄ using “soft” mechanochemical synthesis // Proc. INCOME-2, Novosibirsk, Russia, 1997. P. 124.
- 7 Sarkar R., Das S. K., Banerjee G. Effect of attritor milling on the densification of magnesium aluminate spinel // Ceram. Int. 1999. Vol. 25, No. 5. P. 485–489.
- 8 Морозова Л. В., Панова Т. И., Лапшин А. Л. Низкотемпературные методы синтеза алюмомагниеовой шпинели и влияние на процесс ее спекания оксида иттрия // Журн. приклад. химии. 1999. Т. 72, Вып. 4. С. 547–551.
- 9 Mackenzie K. J. D., Temuujin J., Jadambaa T. S., Smith M., Angerer P. Mechanochemical synthesis and sintering behavior of magnesium aluminate spinel // J. Mater. Sci. 2000. Vol. 35. P. 5529–5535.
- 10 Kong L. B., Ma J., Huang H. MgAl₂O₄ spinel phase derived from oxide mixture activated by a high-energy ball milling process // Mater. Lett. 2002. Vol. 16. P. 238–243.
- 11 Каракчиев Л. Г., Аввакумов Е. Г., Винокурова О. Б., Гусев А. А. Шпинелеобразование при термической обработке механически активированных смесей брусита и гидраргиллита // Журн. неорганической химии. 2005. Т. 50, № 10. С. 1612–1616.
- 12 Liu J., Lv X., Li J., Zeng X., Xu Z., Zhang H., Jiang L. Influence of parameters of high-energy ball milling on the synthesis and densification of magnesium aluminate spinel // Science of Sintering. 2016. Vol. 48, No. 3. P. 353–362.

- 13 Domanski D., Urretavizcaya G., Castro F. J., Gennari F. C. Mechanochemical synthesis of magnesium aluminate spinel powder at room temperature // *J. Am. Ceram. Soc.* 2004. Vol. 87, No. 11. P. 2020–2024.
- 14 Krell A., Hutzler T., Klimke J., Potthoff A. Fine-grained transparent spinel windows by the processing of different nanopowders // *J. Am. Ceram. Soc.* 2010. Vol. 93, No. 9. P. 2656–2666.
- 15 Пат. RU 2392226 С1, 2010.
- 16 Карагедов Г. Р. Получение нанокристаллического α - Al_2O_3 путем введения в прекурсоры затравки // *Химия уст. разв.* 2011. Т. 19, № 4. С. 377–383.
- 17 Karagedov G. R., Lyakhov N. Z. Mechanochemical grinding of inorganic oxides // *KONA. Powder and Particle.* 2003. Vol. 21. P. 76–86.
- 18 Rhodes W. H. Agglomerate and particle size effects on sintering yttria-stabilized zirconia // *J. Am. Ceram. Soc.* 1981. Vol. 64. P. 19–22.
- 19 Lange F. F. Sinterability of agglomerated powders // *J. Am. Ceram. Soc.* 1984. Vol. 67. P. 83–89.
- 20 Карагедов Г. Р., Мызь А. Л., Кичай О. В. Особенности кристаллизации наноразмерного α -оксида алюминия из алюмогидроксидных гелей с введенной затравкой // *Химия уст. разв.* 2016, Т. 24, № 2. С. 157–162.