

## НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 661.862:541.182.023.4

### ОБРАЗОВАНИЕ СУБМИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КОРУНДА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АМОРФНЫХ ГИДРОКСИДОВ И ОСНОВНЫХ ОКСОКАРБОНАТОВ АЛЮМИНИЯ В КАЧЕСТВЕ ПРЕКУРСОРОВ

А. А. ХАНАМИРОВА, А. Р. АДМОСЯН, А. П. АПРЕСЯН и Л. А. ЧИЛИНГАРЯН

Институт общей и неорганической химии им. М.Г.Манвеляна  
НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 24 VI 2005

Разработан способ получения активного субмикрокристаллического корунда из аморфных гидроксидов и основных оксокарбонатов алюминия, полученных конденсационным и диспергационным методами золь-гель технологии с применением термолита и механической активации в присутствии веществ, придающих образующемуся корунду необходимые свойства.

Библ. ссылок 37.

Традиционный способ получения корундовой керамики обжигом глинозема имеет ряд существенных недостатков. Промышленный глинозем полидисперсен и очень агрегирован, поэтому из него без применения длительного помола, специальных добавок и особых технологических приемов невозможно изготовить корунд с оптимальными свойствами [1]. Процесс твердофазного спекания корундовой керамики можно интенсифицировать повышением стабильности состава и свойств корунда, увеличением дисперсности его частиц до нанометровых размеров и дефектности их кристаллической решетки, а следовательно, ростом избыточной свободной энергии и активности [2,3]. Кроме того, необходимо принимать во внимание явление “топохимической памяти” [4], т. е. воспроизводимости активности, дисперсности и других свойств химических предшественников (прекурсоров) корунда при химических превращениях в последующих топохимических реакциях. Исходя из этого положения становится очевидным, что для изготовления прогрессивной корундовой керамики определенные свойства корунда необходимо задавать на

промежуточных стадиях его образования, создавая условия как для получения дисперсных прекурсоров корунда, так и для наследования их структуры при дальнейшей обработке.

Ультрадисперсные монофракционные порошки корунда получают различными методами – химическими, физико-химическими, физическими, механохимическими [3,5-7]. Широко распространены методы химического осаждения гидроксидов металлов из растворов их солей и золь-гель синтез [7-10], позволяющие получать гомогенные оксидные системы с улучшенными функциональными свойствами, благодаря контролю состава и структуры промежуточных продуктов.

Золи по размеру частиц дисперсной фазы занимают промежуточное положение между истинными растворами и суспензиями, поэтому они могут быть получены либо путем соединения отдельных молекул или ионов растворенного вещества в агрегаты коллоидных размеров, либо в результате диспергирования сравнительно больших частиц материалов до частиц коллоидных размеров в любых аппаратах истирающего действия. В соответствии с этим все методы синтеза коллоидных систем подразделяются на конденсационные и диспергационные [11]. Конденсационные способы осуществляются взаимодействием химических реагентов, взятых в виде раствора или в твердом виде, с осадителями в подобранных условиях [5]. Диспергационные методы реализуются при воздействии на химические реагенты механических сил. Способ диспергационного получения аморфных веществ путем совместного кратковременного растирания твердых химических реагентов в ступках хорошо известен по работам [12-17], в которых показано, что сухое растирание в ступках вызывает различные изменения в их кристаллической решетке вплоть до ее полного разрушения.

Ранее нами были разработаны условия получения аморфного гидроксида алюминия при взаимодействии растворов нитрата алюминия с раствором аммиака [18]. Однако применение для получения аморфных осадков гидроксида алюминия буферного раствора ( $\text{NH}_4\text{OH}+\text{NH}_4\text{Cl}$ ) более целесообразно, чем раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$ , рН которого (11,4) существенно превышает рН, необходимый для полного осаждения ионов  $\text{Al}^{3+}$  (6,0-9,2) [19]. При взаимодействии раствора соли алюминия с раствором карбоната или бикарбоната аммония происходит растворение соли, сопровождающееся ее диссоциацией и активацией катиона  $\text{Al}^{3+}$ . Ионы  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{CO}_3^{2-}$  реагируют с ионами  $\text{Al}^{3+}$  в растворе, образуя, по данным одних исследователей [20], гидроксокарбонат аммония-алюминия, содержащий значительные количества ионов  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{CO}_3^{2-}$ , а по данным других авторов [21, 22], – аморфный основной оксокарбонат алюминия.

Технологии керамических порошков, альтернативные традиционному методу, такие, как золь-гель, термохимическая, механохимическая, наряду с общими и специфическими недостатками имеют ряд преимуществ.

Комбинация различных методов позволяет использовать их лучшие стороны, устраняя негативные.

На основании результатов наших работ и анализа литературных данных в настоящей работе проведено исследование возможности получения субмикрористаллического корунда путем последовательного применения конденсационных и диспергационных методов золь-гель технологии (для получения аморфных прекурсоров), термического разложения (для синтеза высокодисперсного оксида алюминия) и механоактивации (для образования субмикрористаллического активного корунда).

## Экспериментальная часть

Для проведения исследований применялись химические реактивы квалификации “х.ч.” и “ч.д.а.”, а также неионогенное поверхностно-активное вещество (ПАВ). Получение аморфных порошков по конденсационному золь-гель методу проводилось взаимодействием раствора или твердой соли  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  с раствором осадителя. Учитывалось, что аморфные малоагрегированные вещества с небольшим содержанием примесей ионов солей образуются при “обратном” способе осаждения путем быстрого приливания холодного концентрированного раствора соли к разбавленному раствору осадителя, быстрого фильтрования, промывания и сушки гидрогеля. При этом скорость образования зародышей выше скорости их роста [5,9,23,24].

Получение аморфных прекурсоров корунда по диспергационному золь-гель методу осуществлялось путем совместного кратковременного растирания кристаллогидратов  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  до образования геля. За неимением в нашем распоряжении аппаратов истирающего действия опыты проводили в крупной корундовой ступке. Аморфные прекурсоры корунда, полученные конденсационными и диспергационными способами золь-гель технологии, подвергали термической обработке в электрической печи с силитовыми нагревателями, а образовавшийся в оптимальных условиях корунд обрабатывали в планетарной центробежной мельнице.

Исследование и интерпретация промежуточных и конечных проб, получаемых при образовании аморфных прекурсоров, их термической обработки и механической активации оксида алюминия, осуществляли известными методами химического, кристаллооптического [25,26] и рентгенографического [27-29] анализов. Размеры кристаллитов определяли по уширению рентгеновских интерференционных линий 1,601 и 2,08 Е корунда. Вклад в уширение линии, связанный с изменением размера кристаллитов, отделяли от вклада, вызванного микроискажениями кристаллической решетки, по методике [29].

**1. Осаждение из раствора  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  буферным раствором.** Концентрированный раствор  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , к которому добавляли 0,5 масс.% ПАВ, при комнатной температуре при перемешивании приливали к эквимолекулярному

буферному раствору ( $0,1 \text{ моль/л}^1 \text{ NH}_4\text{OH} + 0,1 \text{ моль/л}^1 \text{ NH}_4\text{Cl}$ ) при постоянном рН 9,1-9,2. Образовавшуюся пульпу для полной гомогенизации 2 ч перемешивали и отстаивали. Осадок отделяли от маточного раствора сначала декантацией, а затем фильтрованием под вакуумом, промывали буферным раствором ( $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$ ) с концентрацией по  $\text{NH}_4\text{OH}$   $0,02 \text{ моль/л}^1$  (к которому добавляли 0,1 масс.% ПАВ) при масс. отн. Ж:Т=5 до остаточного содержания в геле ориентировочно 30-40% водорастворимых солей маточного раствора. Промытый гель сушили при температуре  $110^\circ\text{C}$  до образования крупнопористого твердого ксерогеля, который перемешивали с небольшим количеством холодной дистиллированной воды. При этом в результате вымывания из него остаточных солей маточного раствора он самопроизвольно рассыпался на мелкие части – происходило его “химическое диспергирование” [30]. Диспергированный ксерогель промывали на фильтре холодной дистиллированной водой при масс. отн. Ж:Т=(3-5) до отсутствия в промывных водах  $\text{NO}_3^-$  - и  $\text{Cl}^-$  -ионов. Сухой ксерогель представлял собой непылящий сыпучий порошок аморфного гидроксида алюминия псевдобемитового типа.

### **2. Осаждение из раствора $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ раствором карбоната аммония.**

Концентрированный раствор  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , к которому добавляли 0,5 масс.% ПАВ, при температуре  $5^\circ\text{C}$  при перемешивании приливали к насыщенному раствору  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , взятому в количестве, обеспечивающем оптимальные значения в реакционной смеси рН, аммиака и угольной кислоты. Образовавшуюся суспензию при рН 9,2 и мол. отн.  $\text{CO}_2:\text{Al} = 1,1-1,2$  отстаивали 1 ч, маточный раствор декантировали, а гидрогель насыщали  $\text{CO}_2$ -газом для сохранения аморфного состояния и предохранения от агрегирования. Гидрогель промывали дистиллированной водой, насыщенной  $\text{CO}_2$ -газом, при температурах  $50-60^\circ\text{C}$ . При промывании из геля удалялись  $\text{NH}_4^+$ - и  $\text{NO}_3^-$ - ионы. Промытый гель смачивали 0,1% раствором ПАВ и высушивали при  $110^\circ\text{C}$ . Исходя из результатов химического анализа и имеющихся литературных данных [21] можно заключить, что ксерогель является аморфным основным оксокарбонатом алюминия.

**3. Взаимодействие твердой соли  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  с раствором карбоната аммония.** Кристаллическую соль  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  при комнатной температуре 2 ч перемешивали с насыщенным раствором  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , взятом в количестве, обеспечивающем оптимальное значение в реакционной смеси рН (9,1-9,2) и необходимые концентрации аммиака и угольной кислоты. Осадок отделяли от маточного раствора декантацией и 1 ч без перемешивания выдерживали в разбавленном растворе аммиака для растворения большей части ионов  $\text{NO}_3^-$ . Осадок обрабатывали так же, как в способе 2. Ксерогель представлял собой аморфный основной оксокарбонат алюминия.

### **4. Взаимодействие твердых солей $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ в растворе.**

Кристаллические соли  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  перемешивали при мол. отн. 1:4 при постепенном добавлении холодной ( $2-3^\circ\text{C}$ ) дистиллированной воды для разжижения смеси. К разжиженной смеси приливали дистиллированную воду

при масс.отн. 1:3 и выдерживали пульпу 3 ч при температуре 2-3°C. Маточный раствор декантировали, а осадок на фильтре обрабатывали так же, как в способе 2, и выделяли аморфный гидроксид алюминия псевдобемитового типа.

**5. Взаимодействие твердых кристаллогидратов  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  и  $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$  под влиянием истирающих механических сил.** Кристаллогидраты, взятые в соотношении, обеспечивающем получение основного оксокарбоната алюминия, перемешивали в корундовой ступке шпателем до получения визуально гомогенной смеси в присутствии 0,5 масс.% ПАВ. Смесь энергично растирали в ступке пестиком несколько минут, в течение которых происходило активное взаимодействие между солями, проходящее через следующие стадии: смесь разжижалась, пузырилась с выделением углекислого газа, образовывался золь, который через несколько минут превращался в густой гидрогель. Гидрогель без промывания сушили при температуре 110°C до образования крупнопористого аморфного ксерогеля, содержащего примесь  $NO_3^-$  - и  $Na^+$ -ионов. Ксерогель подвергали "химическому диспергированию", промывали холодной дистиллированной водой до полного удаления из него  $NO_3^-$ -ионов и высушивали при 110°C. Полученный аморфный порошок, по результатам химического анализа и литературным данным, представляет собой аморфный основной оксокарбонат алюминия.

Аморфные гидроксиды и основные оксокарбонаты алюминия, полученные конденсационными (1-4) и диспергационным (5) способами золь-гель технологии, нагревали в присутствии 0,2-0,6 масс.% фторида алюминия в качестве минерализатора с промежуточным отбором проб до конечной температуры 1200°C. Отбирали пробы при температурах 200-900°C (с интервалом в 100°C) и 1000-1200°C (с интервалом в 50°C). Исследуемая проба нагревалась до температуры 900°C со скоростью 7 град/мин<sup>1</sup>, после чего ее переносили в другую силитовую печь, предварительно нагретую до температуры 1300°C, в результате чего скорость нагрева пробы увеличилась в несколько раз. Образующийся в оптимальных условиях термической обработки  $\alpha-Al_2O_3$  подвергали механической активации в планетарной центробежной мельнице при скорости вращения барабанов (W) 160-350 об/мин<sup>1</sup>, продолжительности обработки ( $\tau$ ) 1-10 мин, центробежной нагрузке 7-13 g, количестве добавляемого ПАВ 0,01-0,07 масс.%.

Исследования показали, что, несмотря на различные способы получения аморфных прекурсоров, в условиях термического разложения и механической активации они ведут себя аналогично. При 220-350°C из них удалялись вода и  $CO_3^{2-}$ -ионы и они превращались в рентгеноаморфный  $Al_2O_3 \cdot (0,3-0,5)H_2O$ , который оставался аморфным до 750°C. При температурах 800-900°C начиналась кристаллизация  $\gamma-Al_2O_3$ , а при 1025-1050°C образовывался высокодисперсный кристаллический  $\alpha-Al_2O_3$ . Корунд, полученный в оптимальных условиях термической обработки прекурсоров (температура – 1025°C, продолжительность – 3 ч, добавка – 0,5 масс%  $AlF_3$ ), представлен отдельными монокристаллами размером 0,10-0,15 мкм и небольшим количеством непрочных агрегатов. После

механической активации корунда в оптимальных условиях ( $W - 320 \text{ об/мин}^1$ ,  $t - 5 \text{ мин}$ ,  $12g$ , добавка –  $0,07 \text{ масс.}\%$  ПАВ) размер его монокристаллов уменьшился до  $0,05-0,07 \text{ мкм}$ .

## Обсуждение результатов

Использованный в качестве осадителя в способе 1 эквимолекулярный буферный раствор имеет рН 9,2, соответствующий изоэлектрической точке, в которой  $Al^{3+}$ -ион в водном растворе полностью переходит в осадок, а скорость агрегирования частиц гидроксида алюминия и содержание в нем примесей анионов из маточного раствора минимальны [31].

Осадки, получаемые при взаимодействии раствора  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  с растворами осадителей, имеют развитую поверхность и большое поверхностное натяжение. ПАВ, добавляемое в реакционную смесь, в воду для промывания гидрогеля или к гелю перед сушкой, понижает поверхностное натяжение на границах раздела и свободную поверхностную энергию дисперсных частиц осадка. Соли аммония и ПАВ создают в растворе и в геле пространственный барьер, мешающий непосредственному контакту между частицами [32]. Применение для промывания гидрогеля буферного раствора или дистиллированной воды, насыщенной  $CO_2$  или содержащей ПАВ, позволило осуществлять фильтрацию аморфных гелей в ускоренном режиме и тем самым сохранять аморфное состояние осадка.

Метод “химического диспергирования” [30] основан на свойствах ксерогелей. Аморфный гель имеет коагуляционную структуру, образующую пространственную сетку, в частях которой находится дисперсионная среда. При высушивании гель под действием коагуляционных сил уплотняется с выделением из пор дисперсионной среды и преобразованием в пористый неорганический полимер – твердый аморфный ксерогель. Ксерогель, образовавшийся из геля, содержащего в качестве дисперсионной среды не воду, а водный раствор исходной соли, представляет собой твердое тело, разделенное на блоки с прослойками соли, отложившейся в процессе испарения воды при сушке. Обработка водой нагретого солесодержащего ксерогеля приводит к заполнению его пустот, которое сопровождается растворением соли, раздвижением элементов структуры ксерогеля вследствие возникающего расклинивающего давления и рассыпанием блоков на частицы меньшего размера.

Кристаллогидраты по физической структуре относятся к твердым веществам, но ведут себя как затвердевшие насыщенные водные растворы. Механоактивационное воздействие перетиранием способствовало деформационному перемешиванию реагентов на молекулярном уровне, инициировало дегидратацию кристаллогидратов и химические реакции между ними. При этом в зоне контакта двух солей действуют и механические, и химические силы. После накопления воды, выделяющейся в ходе реакции, взаимодействие между реагентами в ее присутствии осуществляется аналогично гидротермальным

процессам – образуются частицы золя, при полимеризации которых выделяется  $\text{CO}_2$ -газ. Когда полимеризация достигает необходимой критической степени, происходит быстрое массовое гелирование золя, образование гидрогеля. При добавлении ПАВ в смесь солей затраты работы на преодоление межмолекулярных сил, диспергирование и аморфизацию реагирующих солей уменьшаются благодаря адсорбционному понижению их прочности [32].

Наблюдаемая аномальная термическая стабильность аморфного оксида алюминия в пределах температур 250-750°C может быть объяснена его морфологическим и дисперсным составом. Согласно теории пересыщения Рогинского [33], в образовавшемся при низких температурах аморфном  $\text{Al}_2\text{O}_3$  медленно накапливаются различные дефекты и лишь тогда, когда в нем пересыщение дисперсностью и избыточная энергия достигнут определенных пределов, начинает формироваться кристаллическая решетка  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Температура 1025°C, при которой происходит образование  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , является критической и соответствует температуре Таммана ( $T_T \approx 0,5 T_{пл}$ ). При этой температуре подвижность частиц в кристаллической решетке  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  активизируется, происходит снижение кажущейся энергии активации и увеличение скорости перехода  $\gamma$ - в  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  [34]. Снижению температуры и повышению скорости фазовых превращений способствует добавляемый к аморфным прекурсорам фторид алюминия. Механизмы воздействия  $\text{AlF}_3$  на процесс перекристаллизации гидроксидов алюминия в  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  обсуждены в работе [35]. Большая скорость нагрева  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  от 800-900 до 1000-1050°C связана с необходимостью подавления процесса роста кристаллов  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , активизирующегося при температурах 1000°C и выше [36].

Чтобы предотвратить образование химических связей между частицами  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  и, следовательно, их укрупнение и дезактивацию, корунд подвергался механической активации в присутствии небольших количеств ПАВ. Положительный технологический эффект механической активации корунда достигается за счет происходящих при этом изменений его физико-химических свойств под действием механической энергии [37]. Для формирования безагрегатного  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  важную роль играют также поверхностные физико-химические явления, от которых зависит сцепление частиц в агрегаты и которые создаются введением ПАВ [32]. Механическая активация корунда в присутствии ПАВ способствовала не только диспергированию и дезагрегированию частиц  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , но и переводу его в неравновесное состояние, характеризующееся повышенной реакционной способностью и улучшенными пластическими свойствами. Механоактивированный субмикроструктурный корунд обладает большой спекательной активностью, т. к. накопленная энергия активации освобождается при последующем нагревании корунда и реализуется в торможении роста его зерен, понижении температуры и повышении скорости спекания.

Таким образом, разработанные способы позволили частично или полностью исключить некоторые недостатки традиционных химических методов, а именно, заменить концентрированные растворы аммиака на

буферный раствор или растворы карбоната аммония и проводить осаждение гидрогеля при значениях рН, соответствующих точке нулевого заряда ионов алюминия; исключить отдельные операции приготовления растворов солей алюминия и осадителя благодаря применению их в твердом виде; проводить промывание аморфных осадков быстро и с небольшим количеством сточных вод, используя дистиллированную воду, содержащую ПАВ или  $\text{CO}_2$ , или буферный раствор; повысить дисперсность и уменьшить возможность агрегирования частиц ксерогеля, применяя метод “химического диспергирования”; получать гидроксиды и основные оксокарбонаты алюминия в виде аморфного сыпучего порошка, являющегося прекурсором при получении корунда. Разработан способ получения субмикросталлического активного корунда из аморфных прекурсоров путем их низкотемпературной термической обработки и кратковременной механической активации.

**ԵՆԹԱՄԱՆՐԱԲՅՈՒՐԵՂԱՅԻՆ ԿՈՐՈՒՆԴԻ ԳՈՅԱՅՈՒՄ, ՈՐՊԵՍ  
ՊՐԵԿՈՒՐՍՈՐՆԵՐ ԱՍՈՐՖ ԱԼՅՈՒՄԻՆԻ ՀԻՂՐՕՔՍԻՂՆԵՐԻ ԵՎ  
ՀԻՄՆԱՅԻՆ ՕԿՍՈԿԱՐԲՈՆԱՏՆԵՐԻ ՕԳՏԱԳՈՐԾՄԱՍԲ**

**Ա. Ա. ԽԱՆԱՄԻՐՈՎԱ, Հ. Ռ. ՀԱՂԻՄՈՍՅԱՆ, Լ. Պ. ԱՊՐԵՍՅԱՆ և Լ. Ա. ՉԻԼԻՆԳԱՐՅԱՆ**

Մշակված է գոլ-ժել տեխնոլոգիայի քիմիական և մեխանասկտիվացման մեթոդներով պատրաստված ամորֆ ալյումինի հիդրօքսիդներից և հիմնային օքսկարբոնատներից բարձր ակտիվության, խտության, հոսքաբանական և եռակալման հատկության ցուցանիշներով ենթամանրաբյուրեղային կորունդի ստացման եղանակը: Ամորֆ պրեկուրսորների ցածրաջերմաստիճան ջերմային մշակումը և ալյումինի օքսիդի կարճատև մեխանիկական ակտիվացումը իրականացվում են այնպիսի նյութերի ներկայությամբ, որոնք հաղորդում են գոյացող կորունդին անհրաժեշտ հատկություններ:

**FORMATION OF SUBMICROCRYSTALLINE CORUNDUM BY USING  
OF AMORPHOUS ALUMINIUM HYDROXIDES AND BASIS ALUMINIUM  
OXOCARBONATES AS PRECURSORS**

**A. A. KHANAMIROVA, H. R. HADIMOSYAN,  
L. P. APRESYAN and L. A. CHILINGARYAN**

Some methods for the preparation of amorphous aluminium hydroxides and basis aluminium oxocarbonates obtained by chemical and mechanoactivation methods of sol-gel technology are described. If was worked out method of receiving submicrocrystalline (in size of crystals 50-70 nm) non aggregated pure with enhanced reactivity, higher indications of density, rheological and caking properties corundum for ultradispers compact advanced corundum ceramics of amorphous precursors. The low-temperature of thermal decomposition of amorphous precursors and transient mechanical activation of  $Al_2O_3$  was carried out in presence of materials, which import necessary properties to the forming corundum. The method is based on prevention from formation large crystal and aggregates  $\alpha-Al_2O_3$  at all the stages of its synthesis.

**ЛИТЕРАТУРА**

- [1] *Кайнарский И.С., Дегтярева Э.В., Орлова И.Г.* Корундовые огнеупоры и керамика. М., Металлургия, 1981, с.167.
- [2] *Керамика из огнеупорных оксидов / под ред. Д.Н. Полубояринова и Р.Я. Попильского. М., Металлургия, 1977, с.303.*
- [3] *Гусев А.И.* // Успехи физических наук, 1998, т.168, №1, с.55.
- [4] *Третьяков Ю.Д.* Твердофазные реакции. М., Химия, 1978, с.360.
- [5] *Вассерман И.М.* Химическое осаждение из растворов. Л., Химия, 1980, с.208.
- [6] *Андривевский Р.А.* // Успехи химии, 1994, т.63, №5, с.431.
- [7] *Власов А.С.* // Российский хим. журнал, 1998, т.42, №6, с.152.
- [8] *Андреанов Н.Т.* // Стекло и керамика, 2003, №10, с.17.
- [9] *Ламберов А.А., Левин О.В., Егорова С.Р.* // ЖПХ, 2003, т.76, №1, с.50.
- [10] *Третьяков Ю.Д.* // Успехи химии, 2004, т.73, №9, с.974.
- [11] *Сведберг Т.* Образование коллоидов. Л., НХТИ, 1927, с. 404.

- [12] *Флавицкий Ф.М.* // Журн. Русского физ.-хим. общества, 1902, т.34, №1, с.8.
- [13] *Kelley W.P., Joppu H.* // Soil. Sci., 1936, v.41, № 3, p.367.
- [14] *Percins A.T.* // Soil. Sci., 1948, v.65, № 1, p.185.
- [15] *Ковалев В.А.* // Записки Всесоюзного минерал. общества, 1957, т.86, №3, с.401.
- [16] *Браун М., Доллимор Д., Галвей А.* Реакции твердых тел. М., Мир, 1983, с.360
- [17] *Полежаев Ю. М., Дариенко И.Е.* // ЖПХ, 1993, т.66, №7, с.1618.
- [18] *Ханамирова А.А., Апресян Л.П., Согомонян К.Ж., Адмосян А.Р.* // ЖПХ, 1996, т.69, №6, с.889.
- [19] *Блок Н.И.* Качественный химический анализ. М.-Л., Госхимиздат, 1952, с.667
- [20] *Кузнецова Т.Ф., Баркатина Е.Н.* // ЖПХ, 1994, т.67, №9, с.1419.
- [21] *Лепинь Л.В., Вайваде А.Я.* //ЖФХ,1953, т.27, №2, с.217.
- [22] *Спиридонов Ф.М., Зимина Г.В., Смирнова И.Н.* // ЖНХ, 1996, т.41, №6, с. 927.
- [23] *Дзисько В.А., Карнаухов А.П., Тарасова Д.В.* Физико-химические основы синтеза окисных катализаторов. Новосибирск, Наука, 1978, с.384.
- [24] *Комаров В.С.* Структура и пористость адсорбентов и катализаторов. Минск, Наука и техника, 1988, с.288.
- [25] Метод кристаллооптического определения  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . ГОСТ 25733-94.
- [26] Метод кристаллооптического определения мономеров менее 5  $\mu\text{м}$ . ГОСТ 25734-94.
- [27] *Уманский Я.С., Скаков Ю.А., Иванов А.Н., Расторгуев Л.Н.* Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. М., Металлургия, 1982, с. 632.
- [28] *Зевин Л.С., Хейкер Д.М.* Рентгеновские методы исследования строительных материалов. М., Стройиздат, 1965, с.362.
- [29] *Русаков А.А.* Рентгенография металлов. М., Атомиздат, 1977, с.317.
- [30] *Рутман Д.С., Торопов Ю.С., Полежаев Ю.М.* / в кн.: Научные основы материаловедения. М., Наука, 1981, с.27.
- [31] *Лайнер А.И.* Производство глинозема. М., Металлургия, 1961, с.344.
- [32] *Ребиндер П.А.* // Коллоидный журнал, 1958, т.20, №5, с.527.
- [33] *Рогинский С.З.* // ЖФХ, 1941, т.15, №1, с.1.
- [34] *Tatman G.* Lehrbuch der Metallkunde. Berlin, 1929, s.250.
- [35] *Ханамирова А.А.* Глинозем и пути уменьшения содержания в нем примесей. Ереван, Изд. АН Арм. ССР, 1983, с.243.
- [36] *Норгон Ф.* / В кн.: Кинетика высокотемпературных процессов. М., Металлургия, 1965, с.167.
- [37] *Хайнике Г.* Трибохимия. М., Мир, 1987, с. 582.