

СТРУКТУРА,
ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 544.463+549.517.2+546.62+669.017.165

МЕХАНОХИМИЧЕСКИ СТИМУЛИРОВАННЫЕ РЕАКЦИИ
ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКСИДА ЖЕЛЕЗА АЛЮМИНИЕМ

© 2021 г. Т. Ф. Григорьева^{а, *}, Т. Ю. Киселева^б, С. А. Петрова^с, Т. Л. Талако^д, С. В. Восмерилов^а,
Т. А. Удалова^{а, е}, Е. Т. Девяткина^а, А. А. Новакова^б, Н. З. Ляхов^а

^аИнститут химии твердого тела и механохимии СО РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630128 Россия

^бМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Физический факультет,
Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

^сИнститут металлургии УрО РАН, ул. Амундсена, 101, Екатеринбург, 620016 Россия

^дНациональная академия наук Беларуси, Отделение физико-технических наук,
пр. Независимости, 66, Минск, 220072 Республика Беларусь

^еНовосибирский государственный технический университет, пр. К. Маркса, 20, Новосибирск, 630073 Россия

*e-mail: grig@solid.nsc.ru

Поступила в редакцию 03.12.2020 г.

После доработки 27.01.2021 г.

Принята к публикации 08.02.2021 г.

Методами рентгеноструктурного анализа, ИК- и мёссбауэровской спектроскопии изучены продукты механохимического восстановления оксида железа алюминием. Показано, что при стехиометрическом соотношении оксида железа и алюминия продукты механохимической реакции содержат железо, α - Al_2O_3 и большое количество шпинели (герцинит), которое незначительно уменьшается при увеличении времени механической активации. По данным мёссбауэровской спектроскопии, при увеличении содержания алюминия в два раза по сравнению со стехиометрическим процесс восстановления оксида железа идет быстрее, а избыток алюминия взаимодействует с восстановленным железом с формированием интерметаллических фаз Fe_xAl_y , преимущественно моноалюминиды железа FeAl , упроченные частицами α - Al_2O_3 . При трехкратном превышении содержания алюминия над стехиометрическим процесс механохимического восстановления замедляется, и в продуктах возрастает количество интерметаллидов Fe_xAl_y с большим содержанием алюминия.

Ключевые слова: механохимический синтез, оксид железа, алюминий, герцинит, интерметаллические соединения системы железо–алюминий

DOI: 10.31857/S0015323021060036

ВВЕДЕНИЕ

Основная часть современных жаростойких сталей и сплавов – это материалы, формирующие при окислении на своей поверхности сплошную защитную оксидную пленку на основе Al_2O_3 . Известно, что потенциально перспективными жаростойкими материалами являются алюминиды железа, никеля и др., представляющие интерес как конструкционные материалы благодаря высокой удельной прочности. Одним из методов получения таких композиционных материалов является механохимический синтез. Несмотря на то, что энтальпии образования интерметаллических соединений (ИМС) невелики [1], механохимически были синтезированы многочисленные ИМС [2–5], в том числе алюминиды никеля, железа, меди, золота [6–10]. Изучено влияние интенсивных пластических деформаций на формирование ИМС [11–14]. Особый интерес в качестве жаропрочного материала представляет

моноалюминид железа, однако его прочность уменьшается при температурах выше 600°C при сохранении высокой коррозионной стойкости. Чтобы повысить устойчивость материала к высокотемпературной ползучести, используются керамические частицы в качестве упрочнителя. Однако когезионная прочность композитов на основе моноалюминиды железа ограничена невысокой смачиваемостью большинства упрочняющих фаз. Решение этой проблемы становится возможным, если в процессе механохимического синтеза алюминиды железа одновременно формируются устойчивая керамическая фаза, например, оксид алюминия. В этом случае для механохимического синтеза становятся перспективными высокоэнергетические системы, среди которых наибольший тепловой эффект наблюдается для реакции восстановления оксида железа алюминием, в ходе которой образуются как моноалюминид железа, так и оксид алюминия.

Механохимическое восстановление оксидов более активными металлами проводилось Шаффером и МакКормиком [15].

При механической активации (МА) стехиометрической смеси Fe_3O_4 с алюминием реакция идет в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [16]. В продуктах реакции содержатся сферические частицы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, что указывает на то, что температура была выше точки плавления Al_2O_3 (2325 К), по крайней мере, в некоторых частях барабана. По данным рентгенофазового анализа, непосредственно перед иницированием реакции в образце присутствуют только Fe_3O_4 и Al. Как и в большинстве механо-стимулированных реакций, иницированию реакции предшествует незначительное химическое взаимодействие. Были также исследованы образцы, взятые сразу же после окислительно-восстановительной реакции. Так как внутри барабана достигалась очень высокая температура, предполагалось образование только конечных продуктов, $\alpha\text{-Fe}$ и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Однако в образце были найдены следы исходных реагентов и значительное количество герцинита FeAl_2O_4 .

Аналогичные результаты были получены при восстановлении алюминием гематита Fe_2O_3 [17]. Стехиометрическая смесь порошков разбавлялась 25 вес. % Al_2O_3 для уменьшения температуры реакции. Механостимулированная реакция наблюдается только при очень интенсивной механоактивации в мельнице SPEX при использовании восьми стальных шаров $\varnothing 8$ мм и восьми таких же шаров $\varnothing 10$ мм для активации 5 г порошка. В продуктах, проанализированных сразу же после окислительно-восстановительной реакции, содержался промежуточный сложный оксид FeAl_2O_4 , часть алюминия была растворена в фазе ОЦК-Fe.

Целью работы было изучение возможности снижения содержания шпинели в продуктах механохимического восстановления оксида железа Fe_2O_3 алюминием при образовании моноалюминидов железа FeAl в качестве основной фазы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных материалов использовали порошки оксида железа Fe_2O_3 (ТУ 6-09-5346-87) и металлического алюминия ПА-4.

Механохимическое взаимодействие компонентов в стехиометрической смеси $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Al}$, рассчитанной на полное восстановление оксида железа, а также в смесях с двух- и трехкратным превышением содержания алюминия над стехиометрическим, проводили в высокоэнергетической планетарной шаровой мельнице АГО-2 с водяным охлаждением. Объем барабана 250 см^3 , диаметр шаров 5 мм, загрузка шаров 200 г, навес-

ка обрабатываемой смеси 10 г, скорость вращения барабанов вокруг общей оси ~ 1000 об/мин.

ИК-спектроскопические исследования проводили на ИК-спектрометре Tensor-27 в диапазоне $4000\text{--}400 \text{ см}^{-1}$.

Мёссбауэровские спектры регистрировали на лабораторном мёссбауэровском спектрометре MS1101Em с использованием радиоактивного источника $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$. Калибровку спектрометра осуществляли относительно стандарта $\alpha\text{-Fe}$. Модельную расшифровку спектров проводили с помощью программы Univem. В расшифровке полученных спектральных данных использованы значения сверхтонких параметров спектров из работ по мёссбауэровским исследованиям систем Fe–Al [18–20] и оксидов железа [21].

Рентгеноструктурные исследования проводили на дифрактометре D8 Advance, Bruker (CuK_α -излучение, Ni-фильтр, позиционно-чувствительный детектор VANTEC1, шаг $\Delta 2\theta = 0.021^\circ$, время в точке 1100 с). Фазовый состав и кристаллическую структуру образцов определяли по данным рентгеновской дифракции с использованием программного пакета DIFFRAC^{plus}: EVA [22] и базы данных Международного центра дифракционных данных (ICDD) PDF4 [23]. Параметры элементарных ячеек сосуществующих фаз рассчитывали методом наименьших квадратов с использованием программы Celref [24]. Количественное содержание фаз определяли из полнопрофильного анализа по методу Ритвельда [25] с использованием программного пакета DIFFRAC^{plus}: TOPAS [26].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Стехиометрической состав $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Al}$

Реакция $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} = \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{Fe}$ является одной из самых экзотермичных среди металлотермических с участием оксида железа ($\Delta H \approx 752 \text{ кДж/моль}$) [27].

ИК-спектроскопическое исследование продуктов механохимического синтеза показало, что после 30 с МА реакционной смеси стехиометрического состава в высокочастотной области валентных колебаний (ν) связи Fe–O наблюдается сдвиг полосы от 525 до 555 см^{-1} (рис. 1а, 1б), обусловленный изменениями в структуре $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Увеличение времени МА до 60 с (рис. 1в) ведет к появлению в спектре четких интенсивных полос, характерных для $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, с двумя максимумами при 640 и 610 см^{-1} , относящимися к колебаниям $\nu \text{ Al–O}$ октаэдра $[\text{AlO}_6]$, и при $465 \text{ см}^{-1} - \delta[\text{AlO}_6]$ [28]. Дальнейшая МА не изменяет ИК-спектра продукта.

Рентгеноструктурный анализ (рис. 2) показал, что МА смеси оксида железа и алюминия стехиометрического состава в течение 120 с приводит к

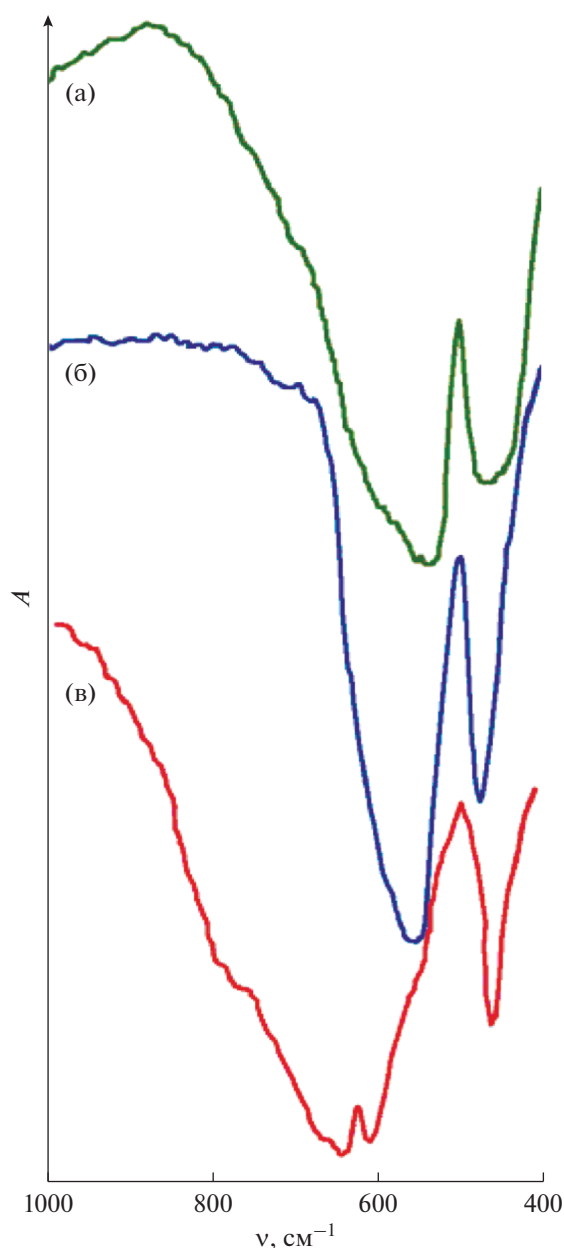


Рис. 1. ИК-спектры смеси $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Al}$, исходной (а) и после МА в течение 30 (б) и 60 с (в). A – оптическая плотность, отн. ед.

восстановлению оксида железа алюминием и образованию в продуктах реакции около 21 мас. % шпинели FeAl_2O_4 (табл. 1).

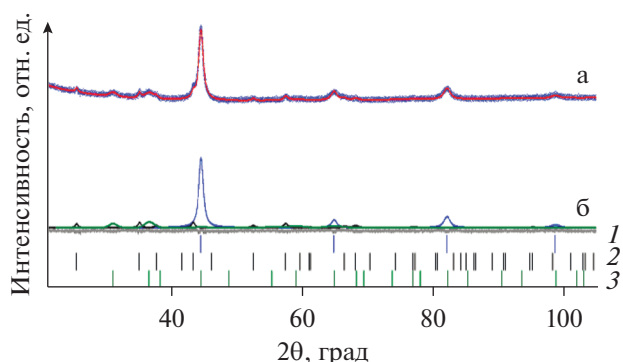


Рис. 2. Дифрактограммы смеси $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Al}$ после МА в течение 120 с: а – эксперимент, б – разложение на компоненты методом Ритвельда. 1 – $\alpha\text{-Fe}$, 2 – Al_2O_3 , 3 – FeAl_2O_4 .

Мёссбауэровские спектры после 40 с МА фиксируют восстановленное железо ($\alpha\text{-Fe}$) и небольшой остаток исходного оксида железа $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (гематит), появляется подспектр с параметрами магнетита Fe_3O_4 , дублетные подспектры от незначительного количества интерметаллидов системы Fe-Al (Fe_2Al_5 , FeAl_2) и подспектр железо-алюминиевой шпинели, герцинита $\text{Fe}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_4$ [29] (значительное количество, сопоставимое со свободным $\alpha\text{-Fe}$) (рис. 3а, табл. 2). Увеличение времени МА до 120 с ведет к практически полному расходованию исходного оксида железа с формированием фазы твердого раствора алюминия в железе $\alpha\text{-Fe(Al)}$ и небольшому снижению содержания шпинели (рис. 3б, табл. 2).

Составы $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 4\text{Al}$ и $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{Al}$

По данным мессбауэровской спектроскопии, при увеличении в исходной смеси содержания металла-восстановителя (алюминия) в 2 раза по сравнению со стехиометрическим $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ почти весь расходуется уже за 40 с МА, как и в стехиометрической смеси (рис. 3в, табл. 2). Большая часть восстановленного железа взаимодействует с избыточным алюминием с формированием основной интерметаллической фазы FeAl и небольших количеств Fe_2Al_5 и FeAl_2 . Часть $\alpha\text{-Fe}$ остается в виде свободного металла. Увеличение времени

Таблица 1. Фазовый состав смеси $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Al}$ после МА в течение 120 с

Состав	Фаза	Пространственная группа	a , нм	c , нм	V , нм ³	Количество фазы, мас. %
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Al}$	$\alpha\text{-Fe}$	$Im-3m$	0.2874(1)	–	0.0237(1)	50.2(7)
	Al_2O_3	$R-3c$	0.4762(2)	1.2986(7)	0.2551(2)	28.3(8)
	FeAl_2O_4	$Fd-3m$	0.8117(4)	–	0.5348(8)	21.5(8)

Таблица 2. Результаты фазового анализа методом мёсбауэровской спектроскопии продуктов МА смесей $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Al}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 4\text{Al}$ и $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{Al}$. ($H_{\text{эфф}}$ – эффективное магнитное поле на ядре ^{57}Fe , δ – изомерный сдвиг, Δ – квадратное расщепление, Γ – экспериментальная ширина линии, S – площадь подспектра)

Образец	Время МА, с	$H_{\text{эфф}}$, (± 2) кЭ	δ , (± 0.02) мм/с	Δ , (± 0.02) мм/с	Γ , (± 0.02) мм/с	S , (± 1) %	Фазовый состав	
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Al}$	40	512	0.36	-0.18	0.32	5	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	
		494	0.33	0.62	0.32	3	Fe_3O_4	
		460	0.64	0.01	0.32	4	Fe_3O_4	
		330	-0.05	0.01	0.27	37	$\alpha\text{-Fe}$	
			0.85	1.79	0.77	45	$\text{Fe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$	
			0.16	0.96	0.45	4	Fe_2Al_5	
			0.23		0.48	2	FeAl	
	120	325	-0.08	0.01	0.28	65	$\alpha\text{-Fe(Al)}$	
			0.87	1.78	0.77	29	$\text{Fe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$	
			0.25	0.45	0.35	4	Fe_2Al_5	
			0.20		0.40	2	FeAl	
	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 4\text{Al}$	40	512	0.36	-0.2	0.27	4	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
			490	0.25	-0.35	0.27	3	Fe_3O_4
			460	0.46	0.02	0.29	3	Fe_3O_4
329			0.0	-0.01	0.27	14	$\alpha\text{-Fe}$	
			0.16	0.41	0.30	19	FeAl_2	
			0.27	0.44	0.29	4	Fe_2Al_5	
			0.20		0.36	53	FeAl	
120		325	0.03	0.01	0.42	8	$\alpha\text{-Fe(Al)}$	
			0.15	0.40	0.30	19	FeAl_2	
			0.24	0.49	0.27	4	Fe_2Al_5	
			0.18		0.39	53	FeAl	
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{Al}$		40	512	0.29	-0.18	0.30	72	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
			490	0.28	-0.26	0.77	8	Fe_3O_4
			460	0.46	0.00	0.75	11	Fe_3O_4
			0.19	0.47	0.50	2	FeAl_2	
			0.15	0.41	0.40	2	Fe_2Al_5	
			0.23		0.50	5	FeAl	
	120	515	0.24	-0.02	0.45	4	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	
			0.18	0.43	0.36	41	Fe_2Al_5	
			0.23	0.44	0.38	55	FeAl_2	

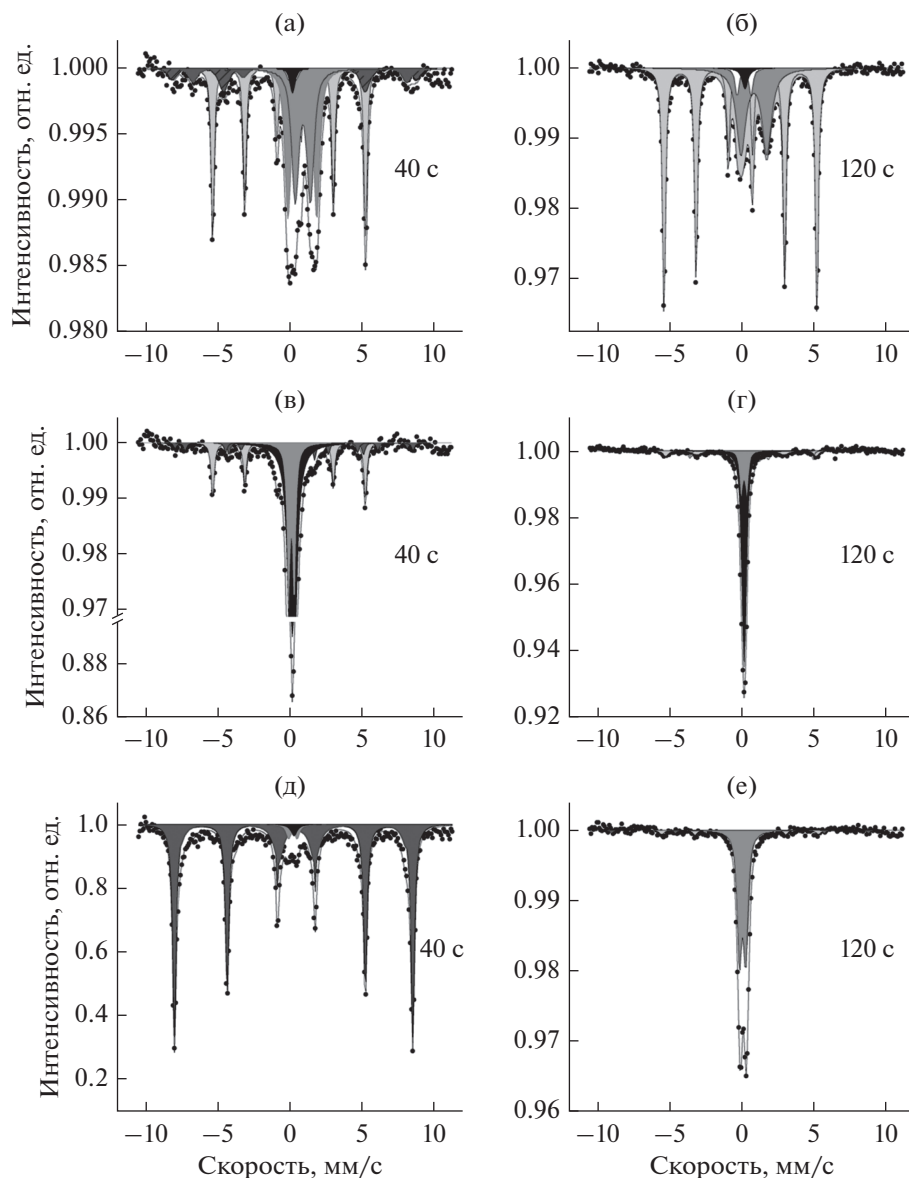


Рис. 3. Мёссбауэровские спектры смесей $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Al}$ (а, б), $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 4\text{Al}$ (в, г) и $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{Al}$ (д, е) после МА в течение 40 (а, в, д) и 120 с (б, г, е).

МА до 120 с приводит к накоплению фазы FeAl и появлению, кроме Fe_2Al_5 и FeAl_2 , фазы твердого раствора алюминия в железе $\alpha\text{-Fe(Al)}$ (рис. 3г, табл. 2).

При трехкратном избытке алюминия в исходной смеси заметно уменьшается скорость механохимического восстановления. По данным мёссбауэровской спектроскопии (рис. 3д, табл. 2), в процессе МА такой смеси в течение 40 с на восстановление расходуется менее 30% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, появляются Fe_3O_4 и небольшие количества интерметаллидов Fe_2Al_5 , FeAl_2 и FeAl . После 120 с МА продукт представляет собой смесь интерметалли-

дов Fe_2Al_5 и FeAl_2 и незначительного количества α -оксида железа.

По данным ИК-спектроскопии (рис. 4) фаза $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ формируется только после 60 с МА.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, проведенные исследования показали, что избежать образования нежелательной промежуточной фазы — шпинели, можно при проведении механостимулированной реакции восстановления оксида железа двукратным избытком алюминия. В качестве основной фазы формирует-

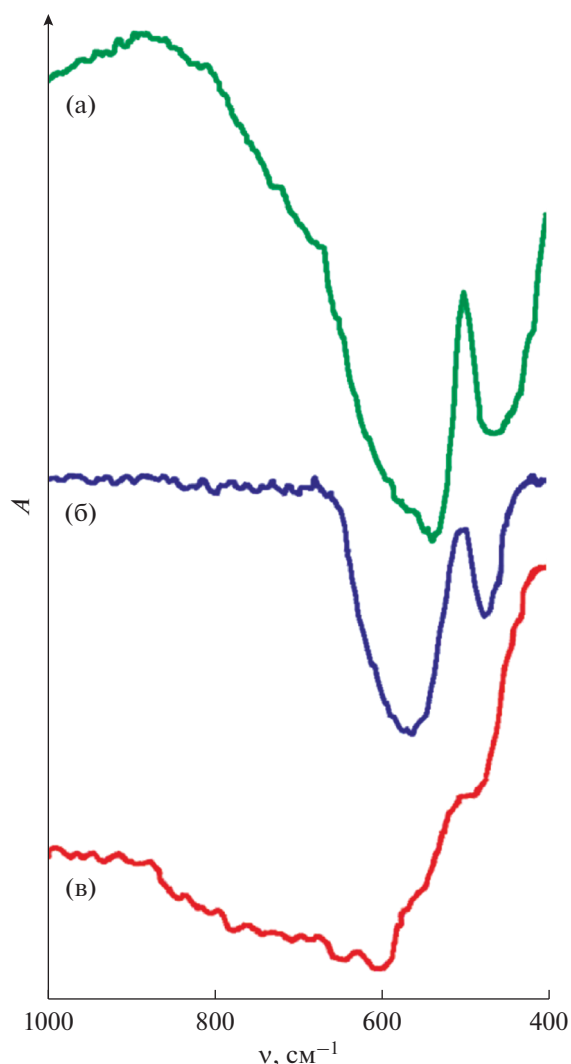


Рис. 4. ИК-спектры смеси $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{Al}$, исходной (а) и после МА в течение 40 (б) и 60 с (в). A – оптическая плотность, отн. ед.

ся моноалюминид железа, упрочненный частицами $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Работа выполнена в рамках совместного проекта БРФФИ-РФФИ при финансовой поддержке грантов БРФФИ № T20P-037 и РФФИ № 20-53-00037.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Miedema AR, de Chatel PF, de Boer FR. Cohesion in alloys – fundamentals, of a semi-empirical model // *Physica B + C*. 1980. V. 100. Is. 1. P. 1–28.
2. Григорьева Т.Ф., Баринова А.П., Ляхов Н.З. Механохимический синтез интерметаллических соединений // *Усп. химии*. 2001. Т. 70. № 1. С. 52–71.
3. Елсуков Е.П., Дорофеев Г.А., Коньгин Г.Н., Фомин В.М., Загайнов А.В. Сравнительный анализ механизмов и кинетики механического сплавления в системах

$\text{Fe}(75)\text{X}(25)$; $\text{X} = \text{C}, \text{Si}$ // *ФММ*. 2002. Т. 93. № 3. С. 93–104.

4. Елсуков Е.П., Дорофеев Г.А., Ульянов А.Л., Загайнов А.В. Структурно-фазовые превращения при механическом сплавлении системы $\text{Fe}(50)\text{Ge}(50)$ // *ФММ*. 2003. Т. 95. № 5. С. 88–95.
5. Елсуков Е.П., Ульянов А.Л., Порсев В.Е., Колодкин Д.А., Загайнов А.В., Немцова О.М. Особенности механического сплавления высококонцентрированных сплавов $\text{Fe}-\text{Cr}$ // *ФММ*. 2018. Т. 119. № 2. С. 165–170.
6. Иванов Е.Ю., Григорьева Т.Ф., Голубкова Г.В., Болдырев В.В., Фасман А.Б., Михайленко С.Д. Механохимический синтез алюминидов никеля // *Изв. СО АН СССР, сер. хим. наук*. 1988. Вып. 6. С. 80–83.
7. Григорьева Т.Ф., Голубкова Г.В., Иванов Е.Ю. Образование пересыщенных твердых растворов при МС кристаллических никеля и алюминия // *Изв. СО АН СССР, сер. хим. наук*. 1989. Вып. 5. С. 107–110.
8. Григорьева Т.Ф., Баринова А.П., Болдырев В.В. Влияние размерного фактора и концентрации электронов на степень пересыщения твердых растворов на основе меди, полученных механохимическим синтезом // *Неорганич. материалы*. 1996. Т. 32. № 1. С. 41–43.
9. Свиридова Т.А., Шевчуков А.П., Шелехов Е.В., Борисова П.А. Использование механического сплавления и последующего отжига для получения интерметаллида CuAl_2 // *ФММ*. 2011. Т. 112. № 4. С. 378–392.
10. Волкова Е.Г., Волков А.Ю., Антонов Б.Д. Структура интерметаллида Al_2Au , полученного методом механосинтеза // *ФММ*. 2018. Т. 119. № 7. С. 693–702.
11. Счастливец В.М., Зельдович В.И. Влияние экстремальных воздействий на структуру и свойства сплавов // *ФММ*. 2018. Т. 119. № 9. С. 909–912.
12. Воронина Е.В., Аль Саеди А.К., Иванова А.Г., Аржников А.К., Дулов Е.Н. Структурно-фазовые превращения в процессе приготовления упорядоченных тройных сплавов систем $\text{Fe}-\text{Al}-\text{M}$ ($\text{M} = \text{Ga}, \text{V}, \text{Mn}$) с использованием механосплавления // *ФММ*. 2019. Т. 120. № 12. С. 1314–1321.
13. Ларионова Н.С., Никонова Р.М., Ульянов А.Л., Мокрушина М.И., Ладьянов В.И. Деформационно-индуцированные структурно-фазовые превращения при механосинтезе Fe -фуллерит в толуоле // *ФММ*. 2019. Т. 120. № 9. С. 936–945.
14. Васильев Л.С., Ломаев С.Л. Влияние давления на процессы формирования и эволюции наноструктуры в пластически деформируемых металлах и сплавах // *ФММ*. 2019. Т. 120. № 6. С. 654–660.
15. Schaffer G.B., McCormic P.G. Combustion synthesis by mechanical alloying // *Scripta Met.* 1989. V. 23. № 6. P. 835–838.
16. Takacs L. Reduction of magnetite by aluminum: a displacement reaction induced by mechanical alloying // *Mater. Lett.* 1992. V. 13. Is. 2–3. P. 119–124.
17. Concas G., Corrias A., Manca E., Morongiu G., Paschina G., Spano G. An X-ray Diffraction and Mössbauer Spectroscopy Study of the Reaction between Hematite and Aluminium Activated by Ball Milling // *Z. Naturforsch., A*. 1998. V. 53. № 5. P. 239–244.

18. *Checchetto R., Tosello C., Miotello A., Principi G.* Structural evolution of Fe–Al multilayer thin films for different annealing temperatures // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2001. V. 13. № 5. P. 811–821.
19. *Cardellini F., Contini V., Gupta R., Mazzone G., Montone A., Perin A., Principi G.* Microstructural evolution of Al–Fe powder mixtures during high-energy ball milling // *J. Mater. Sci.* 1998. V. 33. № 10. P. 2519–2527.
20. *Kiseleva T.Yu., Grigor'eva T.F., Gostev D.V., Potapkin V.B., Falkova A.N., Novakova A.A.* Structural Study of Fe–Al Nanomaterial Produced by Mechanical Activation and Self-Propagating High-Temperature Synthesis // *Moscow University Physics Bulletin*. 2008. V. 63. № 1. P. 55–60.
21. *Cornell R.M., Schwertmann U.* The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses. John Wiley & Sons, 2006. 703 p.
22. DIFFRAC^{plus}: EVA. Bruker AXS GmbH, Ostliche. Rheinbruckenstraße 50, D-76187, Karlsruhe, Germany. 2008.
23. Powder Diffraction File PDF4+ ICDD Release 2015.
24. *Laugier J., Bochu B.* LMGP-Suite of Programs for the interpretation of X-ray Experiments. ENSP. Grenoble: Lab. Materiaux Genie Phys. 2003.
25. *Rietveld H.M.* A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures // *J. Appl. Crystallogr.* 1969. V. 2. P. 65–71.
26. DIFFRAC^{plus}: TOPAS. Bruker AXS GmbH, Ostliche. Rheinbruckenstraße 50, D-76187, Karlsruhe, Germany. 2006.
27. *Подергин В.А.* Металлотермические системы. М.: Металлургия, 1992. 272 с.
28. *Tarte P.* Infra-red spectra of inorganic aluminates and characteristic vibrational frequencies of AlO_4 tetrahedra and AlO_6 octahedra // *Spectrochimica Acta, Part A*. 1967. V. 23. № 7. P. 2127–2143.
29. *Andreozzi G.B., Baldi G., Barbardini G.P., Di Benedetto F., Romanelli M.* ^{57}Fe Mössbauer and electronic spectroscopy study on a new synthetic hercynite-based pigment // *J. European Ceramic Society*. 2004. V. 24. № 5. P. 821–824.