На правах рукописи

Илела Алфа Эдисон

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОПОРОШКОВ ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ И ЦИРКОНИЯ И МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ МЕТОДОМ РАСПЫЛИТЕЛЬНОЙ СУШКИ РАСТВОРОВ И СУСПЕНЗИЙ

Специальность 05.17.11 – технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

Автореферат

диссертации на соискание учёной степени

кандидата технических наук

Томск 2020

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

Научный руководитель: Хасанов Олег Леонидович,
доктор технических наук, профессор

Официальные оппоненты: Дудина Дина Владимировна,
доктор технических наук
Институт Гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО-РАН, г. Новосибирск
заведующий лабораторией синтеза композиционных материалов

Шилова Ольга Алексеевна,
доктор химических наук
Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук (ИХС РАН), г. Санкт-Петербург, заведующий лабораторией неорганического синтеза

Защита состоится «08» декабря 2020 г. в 14.00 часов на заседании диссертационного совета ДС.ТПУ.24 на базе федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: 634050 г. Томск, пр. Ленина, 43А, корп. 2, ауд. 117.
С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» на сайте dis.tpu.ru.

Автореферат разослан «_____»_____ 2020 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
ДС. ТПУ. 24, канд. техн. наук, доцент Митина Н. А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Нанопорошки (НП) оксидов металлов широко используются как для создания разнообразных наноструктурных материалов (включая нанокерамики, нанокомпозиты), так и индивидуально, например, в качестве «контейнеров» лекарственных препаратов, армирующих добавок органических сред. В мире интенсивно разрабатываются эффективные технологии получения НП с заданными свойствами, но в России еще недостаточно инновационных технологий, обеспечивающих производство деагломерированных нанопорошков оксидов металлов необходимой степени чистоты с контролируемой морфологией.

Решить эту задачу можно используя метод нанораспылительной сушки (НРС) растворов или суспензий, который позволяет, без использования дополнительных примесных компонентов-стабилизаторов, предотвратить агрегацию наночастиц путём их быстрого извлечения из жидких сред с формированием слабосвязанных гранул. Поэтому научные исследования по разработке технологий получения НП Al_2O_3, ZrO_2, Al_2O_3-ZrO_2 и материалов на их основе с применением метода НРС являются актуальными.

Диссертационное исследование выполнялось в рамках гранта РНФ № 17-13-01233 «Разработка люминесцентных наноструктурированных керамик на основе алюмомагниевой шпинели и кубического диоксида циркония с регулируемыми оптическими характеристиками», договора на НИОКР №17.10-323/2019 «Подбор параметров распылительной сушки для получения высокодисперсного гидроксида лития».

Степень разработанности темы: Исследованиям методов синтеза НП Al_2O_3, ZrO_2, Al_2O_3-ZrO_2, позволяющих из растворов получать частицы высокой чистоты с заданными химическим, фазовым составами и морфологией, посвящены работы многих авторов. Хорошо известны результаты научных групп под руководством Rajendran Venkatachalam (Индия), Frank Müller (Германия), Hui Wang, Peng Gao (Китай), О.А. Шиловой (Россия), Т.Е. Константиновой (Украина) и других.

Разработанные методы позволяют получать как прекурсоры в виде сферических частиц, которые кристаллизуются на второй стадии процесса при последующей термообработке, так и наноструктурированные порошки широко востребованных оксидов Al_2O_3, ZrO_2, композиционного состава Al_2O_3-ZrO_2. Применение таких технологий позволяет получать частицы, содержащие сразу два, три и более компонентов, при этом состав продукта контролируется значительно точнее, за счет отсутствия селективности при выделении из многокомпонентного раствора. Порошки, получаемые такими способами, помимо высокой степени чистоты, характеризуются узким распределением по размеру частиц и значительно более широкими возможностями контроля их морфологии.

Однако задача предотвращения агрегации и образования жёстких агломератов наночастиц без внесения примесных компонентов остаётся не решённой при разработке технологий воспроизводимого синтеза нанопорошков.

Цель работы: разработка технологий синтеза наноструктурированных порошков Al_2O_3, ZrO_2, Al_2O_3-ZrO_2 и материалов на их основе с использованием распылительной сушки растворов солей и суспензий.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи:**

1. Определение влияния природы растворителя (H_2O, H_2O–этиловый спирт, H_2O–изопропиловый спирт), стабилизатора (цитрата натрия, лимонной кислоты, полиэтиленгликоля, Y_2O_3) и аниона соли (хлорид, сульфат, нитрат) на морфологию и фазовый состав порошков оксидов алюминия и циркония, синтезируемых из прекурсоров, полученных методом распыления сушки.

2. Исследование влияния соотношения солей алюминия и циркония в растворе на фазовый состав и морфологические характеристики синтезируемого композитного нанопорошка Al_2O_3-ZrO_2.

3. Исследование кинетики спекания порошковых компактов из синтезированных нанопорошков Al_2O_3, ZrO_2, Al_2O_3-ZrO_2 в зависимости от морфологических характеристик, химического и фазового состава исходных порошков.

4. Разработка технологии получения керамики из синтезированных порошков методами холодного прессования с последующим спеканием, искрового плазменного спекания и исследовать физико-механические свойства спеченных образцов.

5. Исследование возможности применения синтезированных порошков оксида алюминия в качестве армирующей добавки полимерных гелей, использующихся для очистки поверхностей стекол.

Научная новизна работы:

1. Установлено, что метод нанораспылительной сушки позволяет получать сферические молоагрегированные частицы с контролируемой морфологией в зависимости от состава распыляемой среды. Обжиг гидроксида алюминия при 1200 °С, полученного распылением его водных суспензий, обеспечивает образование плотных заполненных частиц α-Al_2O_3 ($d \sim 3{,}5$ мкм), сформированных из кристаллитов с размером ~100 нм. Обжиг сульфата алюминия при 1200 °С, полученного распылением его водных растворов, обеспечивает формирование преимущественно полых сфер α-Al_2O_3 ($d \sim 0{,}8$ мкм) с пористыми стенками и размером кристаллитов и пор ~100 нм; формирование пористой системы обеспечивает при отжиге выгорание продуктов аниона соли.

2. Установлено, что частицы Al_2O_3 и ZrO_2, полученные с использованием нанораспылительной сушки суспензий гидроксидов, после отжига не агрегированы, а образующие их кристаллиты связаны между собой значительно прочнее, чем в порошках, выделенных из жидких сред того же состава методом фильтрации (МФ), так как соответствующие энергии активации спекания порошков E_a отличаются больше, чем на 100 кДж/моль: для Al_2O_3 (МФ) E_a =308 кДж/моль, для Al_2O_3 (НРС) E_a = 423 кДж/моль; для ZrO_2 (МФ) E_a =146 кДж/моль, для ZrO_2 (НРС) E_a = 326 кДж/моль.

3. Установлено, что при различном соотношении гидроксидов алюминия и циркония в суспензии, получаемой методом нанораспылительной сушки, после отжига при 1200°С получаются композиционные порошки Al_2O_3-ZrO_2 различной

морфологии: при равном мольном соотношении гидроксидов синтезируются кристаллиты соответствующих оксидов, равномерно распределённые в частице; при избытке $ZrO(OH)_2$ синтезируются частицы, состоящие из ядра смешанных оксидов $Zr_{(1-x)}Al_xO_{(2-x/2)}$, покрытых оболочкой из ZrO_2; при избытке $Al(OH)_3$ синтезируются частицы, состоящие из ядра кристаллитов Al_2O_3, покрытых оболочкой из смешанных оксидов $Zr_{(1-x)}Al_xO_{(2-x/2)}$.

4. Установлено, что свободное спекание прессовок синтезированных композиционных порошков Al_2O_3-ZrO_2 обеспечивает консолидацию керамики с плотностью до 99,34%, сопоставимой с плотностью после более интенсивного искрового плазменного спекания (99,37%), что обусловлено однородной морфологией частиц Al_2O_3-ZrO_2, получаемых методом НРС при равном мольном соотношении $Al(OH)_3$:$ZrO(OH)_2$ = 1:1.

Теоретическая значимость работы заключается в получении новых результатов, дополняющих знания по процессу двухстадийного синтеза наноструктурированных порошков Al_2O_3, ZrO_2 и их композиций, предполагающих как разработку методик создания прекурсоров, так и применения способов быстрого извлечения из растворов и суспензий частиц прекурсоров для их последующей термообработки до образования оксидов, что существенно снижает или полностью исключает добавки стабилизаторов в исходные системы, повышает чистоту синтезируемых порошков (снижает содержание примесей с 7–10 до 0–1 мол.%), позволяет управлять их морфологией.

Практическая значимость работы:

1. Разработаны составы прекурсоров и условия получения методом НРС порошков Al_2O_3 и ZrO_2 с размерами частиц от 0,8 до 3,5 мкм и кристаллитов ~100 нм. Благодаря тому, что частицы не агрегированы между собой, они равномерно распределяются в полимерной и керамической матрицах. Синтезированные НП Al_2O_3 применены в качестве армирующей добавки полимерных гелей для очистки оптических стекол.

2. Предложен состав прекурсоров для получения слабо агломерированных порошков ZrO_2 и Al_2O_3–ZrO_2–Y_2O_3 с равномерным распределением компонентов внутри частицы. Добавка порошков ZrO_2, полученных методом НРС, к коммерческим порошкам ZrO_2–Y_2O_3 микронных размеров позволяет на 100°C снизить температуру спекания керамики. Свободное спекание прессовок синтезированных композиционных порошков Al_2O_3-ZrO_2 обеспечивает консолидацию керамики с плотностью, сопоставимой с плотностью после более интенсивного искрового плазменного спекания (≈99,4%).

Методология работы основана на утверждении, что двухстадийный метод распыления сушкой с последующим отжигом позволяет получать нанопорошки оксидов с контролируемой морфологией и чистотой; на рабочей гипотезе о том, что в частицах, получаемых таким способом, кристаллиты прочно связаны между собой при слабой агломерации самих сферических частиц. Характеристики порошков можно варьировать, меняя природу прекурсоров (различные соли и гидроксиды). Отличительные свойства порошков показаны в процессе спекания керамик на их основе.

Методы исследования: в работе применен комплекс современных методов характеризации и консолидации наноматериалов: рентгенофазовый анализ, просвечивающая и растровая электронная микроскопия, термогравиметрия, дифференциальная сканирующая калориметрия, дилатометрия, метод БЭТ, метод лазерной дифракции; одноосное сухое прессование и высокотемпературное свободное спекание, искровое плазменное спекание, нанотвердометрия, ртутная порометрия.

Положения, выносимые на защиту:

1. Положение о зависимости морфологии частиц оксида алюминия (полых или заполненных сфер, имеющих стенки различной пористости), состоящих из кристаллитов ~100 нм от состава распыляемых растворов или суспензий.

2. Положение о влиянии морфологии частиц оксидов алюминия и циркония, синтезированных методом нанораспылительной сушки, на значения кажущихся энергий активации спекания, которые превышают таковые для порошков, выделенных из суспензий методом фильтрации, в среднем на 100 кДж/моль.

3. Положение об условиях получения методом нанораспылительной сушки композитных частиц Al_2O_3-ZrO_2 различной морфологии: частицы, состоящие из равномерно распределённых кристаллитов оксидов; частицы смешанных оксидов «в оболочке», состоящей из оксида циркония или смешанных оксидов. Равномерная морфология порошков после обжига при 1200 °C, получаемая при мольном соотношении гидроксидов в суспензии 1:1, позволяет использовать более низкие температуры спекания при сравнимых с аналогами физико-механических свойствах образцов.

Личный вклад автора заключается в участии в постановке цели и задач работы, в планировании исследований, получении объектов исследования, проведении экспериментов и обработке полученных результатов, в обсуждении и интерпретации результатов, подготовке публикаций. Все результаты диссертационного исследования получены автором лично или при его непосредственном участии.

Степень достоверности результатов работы: Достоверность полученных результатов основана на применении комплекса современных методов исследования материалов на аттестованном оборудовании, а также стандартных методик обработки экспериментальных данных. По теме исследований проведён анализ научных публикаций, российских и зарубежных патентов с применением баз данных Scopus, РИНЦ, Online Patent, FindPatent.

Апробация работы: Результаты исследований представлены на Международных и Всероссийских конференциях: German-Russian Forum Nanotechnology (Томск, 2013) Science in the modern information society (Москва, 2013), Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects (Томск, 2014), XV International scientific conference «The Youth Science Competition» (Москва, 2014), VII, VIII Всероссийской конференции «Научная инициатива иностранных студентов и аспирантов российских вузов» (Томск, 2014, 2018), III, IV Международной научно-технической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов «Высокие технологии в современной науке и технике» (Томск, 2014, 2015), XII, XV Международной конференции студентов и молодых

ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (Томск, 2015, 2018, 2019), Пятой Международной конференции «От наноструктур, наноматериалов и нанотехнологий к наноиндустрии» (Ижевск, 2015), 4th Elsevier conference «Nano Today 2015» (Dubai, UAE 2015), Научное сообщество студентов XXI столетия (Новосибирск, 2016), 7th International Conference “Nanoparticles, nanostructured coatings and microcontainers: technology, properties, applications” (Томск, 2016), Международной конференции «Наноматериалы и живые системы» NLS-2018 (Казань, 2018).

Публикации. основные результаты диссертационных исследований опубликованы в 26 работах, в том числе в 6 научных статьях (4 из списка, рекомендуемого ВАК, 4 – Scopus).

Структура и объем диссертации: Диссертация состоит из введения, 5 глав, основных выводов по работе, списка использованной литературы из 169 наименований. Работа изложена на 163 листах машинописного текста, содержит 37 таблиц, 70 рисунков и 3 приложения.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность исследований, сформулированы цель и задачи исследований, научная новизна работы и её практическая значимость, проведен краткий обзор содержания диссертации, перечислены положения, выносимые на защиту.

Первая глава посвящена анализу современных химических и гибридных методов синтеза нанопорошков оксида алюминия и циркония и композиционных НП на их основе. На основании выполненного обзора литературы сформулированы цель и задачи исследования.

Во второй главе описаны экспериментальные методики получения и исследования нанопорошков оксидов алюминия и циркония и керамик, изготовленных на их основе.

В третьей главе представлены результаты по синтезу и исследованию частиц оксида алюминия, получаемого двухстадийным методом (соль→оксид / гидроксид→оксид) с НРС растворов или суспензий.

Распыление проводили из растворов и суспензий. Для этого использовали растворы солей алюминия (нитрата и сульфата) в воде и водно-спиртовой (этиловый спирт, изопропиловый спирт (ИПС)) среде. Было изучено влияние добавления полиэтиленгликоля в раствор, как компонента, создающего структурно-механический барьер, предотвращающий агломерацию частиц, на свойства порошков. Суспензии получали из солей методом обратного осаждения в растворе аммиака.

Согласно РФА, полученные с помощью НРС порошки, представляют собой высушенные прекурсоры: при распылении растворов образуются соли, суспензий – гидроксиды. Полученные порошки обжигали после синтеза для их кристаллизации при различных температурах. При термообработке, согласно РФА анализу при 550 °С последовательно начитают образовываться фазы AlOOH и γ–Al_2O_3. При 1200 °С весь порошок представляет собой α–Al_2O_3.

С точки зрения чистоты получаемого продукта и режимов обжига нитрат,

безусловно, является предпочтительным по сравнению с сульфатом, в том случае, если синтез ведется из растворов. Распыление из растворов сульфата имеет смысл проводить в том случае, если необходимо получить сферы с более тонкими стенками, по сравнению с порошком, получаемым из суспензии. Выгорание серосодержащих продуктов также приведет к возникновению дополнительных пор в сферах. Для нитрата алюминия этот вариант реализовать сложно, так как слишком кислая среда раствора (pH 0,5 М = 1,95) вызывает коррозию материала сопла установки НРС. В случае с суспензиями, напротив, нитрат алюминия более выгодный прекурсор, так как его растворимость в воде выше, анионы в виде растворимых солей аммония удаляются при промывке суспензии легче.

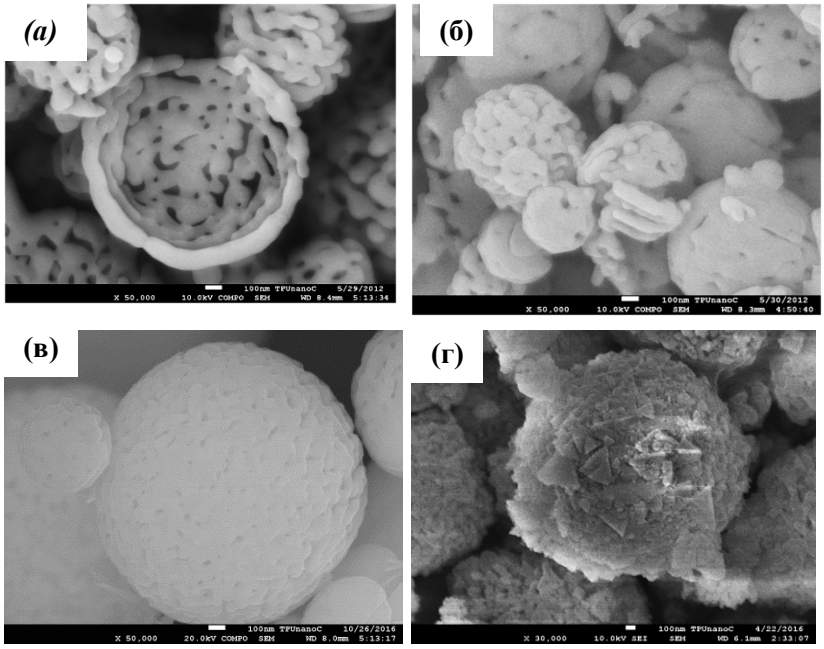


Рисунок 1 – РЭМ-изображения порошков, полученных НРС из растворов $Al_2(SO_4)_3$ (а, б) и суспензий $Al(NO_3)_3$ (в, г) из водной (а, в) и водно-спиртовой (б, г) среды, после обжига при 1200 °С.
$S_{уд}$ (а) = 11,33 ± 0,12 м^2/г; $S_{уд}$ (б) = 18,50 ± 0,04м^2/г;
$S_{уд}$ (в) = 8.95 ± 0.11 м^2/г; $S_{уд}$ (г) = 15.49 ± 0.08м^2/г.

На рисунке 1 (*а, в*) приведены РЭМ изображения, демонстрирующие разницу между сферами, получаемыми из раствора сульфата алюминия и суспензии гидроксида алюминия. Видно, что в случае использования раствора получаются два типа пористых сферических частиц, заполненных и полых внутри, сформированных из кристаллитов размером порядка 100 нм. Средний диаметр сфер составляет около 0,8 мкм. Частицы, полученные из суспензии имеют более плотную структуру, полых сфер при этом не наблюдается. Каждая частица состоит из кристаллитов размером порядка 100 нм. Об этом же свидетельствуют и размеры областей когерентного рассеяния ОКР: для суспензий ОКР составляет 86, а для растворов – 77 нм.

На морфологию порошков существенно влияет скорость их нагрева (таблица 1). Снижение значений удельной поверхности и образование более плотных частиц наблюдается при меньших скоростях нагрева. Наличие фазы θ-Al_2O_3 при высокой скорости нагрева, объясняется более мелкими кристаллитами, согласно значениям ОКР, выполняющими стабилизирующую функцию.

Для оценки *влияния стабилизаторов* использовали параллельно продукт, выделяемый из раствора или суспензии методом фильтрации (МФ).

Таблица 1 – Фазовый состав и размер удельной поверхности Al_2O_3, полученного при разных скоростях нагрева до 1200 °С

Скорость нагрева	Фазовый состав	ОКР, нм	$S_{уд}$, м^2/г
3 К/мин	α-Al_2O_3 θ- Al_2O_3	52,84 30,43	8.95 ± 0.11
6 К/мин	α-Al_2O_3	61,90	24.04 ± 0.14
12 К/мин	α-Al_2O_3 θ- Al_2O_3	8,51 10,33	84.95 ± 0.81

Использование спиртов приводит к росту кристаллитов, так как размер ОКР выше по сравнению с обычными водными растворами и для порошков, выделенных НРС и МФ (таблица 2). Добавление спирта негативно сказывается на чистоте продукта: в готовом порошке сохраняется большое содержание серы и натрия. Также обнаружено, что распыление водного раствора с ИПС приводит к быстрому выходу сопла из строя.

Таблица 2 – Размер ОКР и химический состав порошков α – Al_2O_3, полученного из растворов после обжига при T=1200 °С

Метод выделения	Состав раствора	Размер ОКР	Химический состав, мол. %	$S_{уд}$, м^2
НРС	$Al_2(SO_4)_3$–H_2O	77 нм	(O) 51,25 (Al) 48,75	11,33 ± 0,12
	$Al_2(SO_4)_3$–H_2O–C_2H_5OH	92 нм	(O) 51,84 (Na) 1,33 (Al) 46,37 (S) 0,35 (Si) 0,09	19,29 ± 0,10
МФ	$Al_2(SO_4)_3$–H_2O	81 нм	(O) 57,45 (Na) 0,31 (Al) 33,92 (S) 8,31	4,47 ± 0,03
	$Al_2(SO_4)_3$–H_2O–C_2H_5OH	92,7 нм	(O) 52,16 (Na) 9,26 (Al) 36,12 (S) 2,19 (Ca) 0,26	3,97 ± 0,11
	$Al_2(SO_4)_3$–H_2O–ПЭГ	101	(O) 54,02 (Na) 0,42 (Al) 33,88 (S) 11,67	3,28 ± 0,14

При добавлении спирта к раствору, выделяемые частицы имеют более плотную структуру, по сравнению с водной системой (рисунок 1, *а* и 1, *б*). В случае использования суспензии (рисунки 1, *в* и 1, *г*) наоборот, при введении спирта в систему кристаллиты в частице более деагломерированы, и она имеет менее плотную структуру. Эти данные согласуются со значениями удельной поверхности. Такое различие связано с тем, что в суспензии спирт выполняет свою функцию деагломерирующей добавки, так как в этой среде уже образованы частицы, на которых адсорбируются молекулы C_2H_5OH. В растворе частиц ещё нет, а спирт выполняет функцию растворителя. Работа установки НРС с этиловым спиртом проходит легче, чем с изопропанолом, однако производительность значительно ниже, чем для водных растворов.

ПЭГ в растворе соли должен выполнять роль стабилизатора размера частиц, предотвращая их агломерацию. Тем не менее, было выявлено, что он способствует большей агломерации порошка и является причиной неравномерного по морфологии состава продукта. В частности, размер ОКР частиц для порошка, полученного из раствора с ПЭГ составляет 101 нм, а без ПЭГ – 81 нм. Помимо этого, содержание примесей в готовом продукте больше, что также объясняется неравномерной морфологией и наличием крупных образований в растворе после осаждения (таблица 2).

Таким образом, для получения порошков методом распылительной сушки

нецелесообразно использовать ПЭГ, в то время как спиртовые растворы в ряде случаев перспективны для управления морфологией продукта.

Способ извлечения порошков из растворов и суспензий очевидно сказывается на морфологии продукта: НРС обеспечивает образование сферических частиц из скрепленных между собой кристаллитов; порошок, выделяемый фильтрацией представляет собой агрегаты неправильной формы.

При анализе частиц методом лазерной дифракции (рисунок 2), видно, что метод НРС позволяет получить частицы меньшего размера (кривые *1–4*) по сравнению с фильтрацией (*кривые 5–8*). В процессе ультразвуковой обработки, на кривых распределения для порошка, полученного *Н*РС уменьшается сигнал для частиц с размером около 30 мкм и появляется второй максимум, соответствующий образованию частиц меньшего размера (10 мкм*)*. Первый максимум на кривых соответствует размеру агломератов, образованных частицами в растворителе, а второй размеру агрегатов.

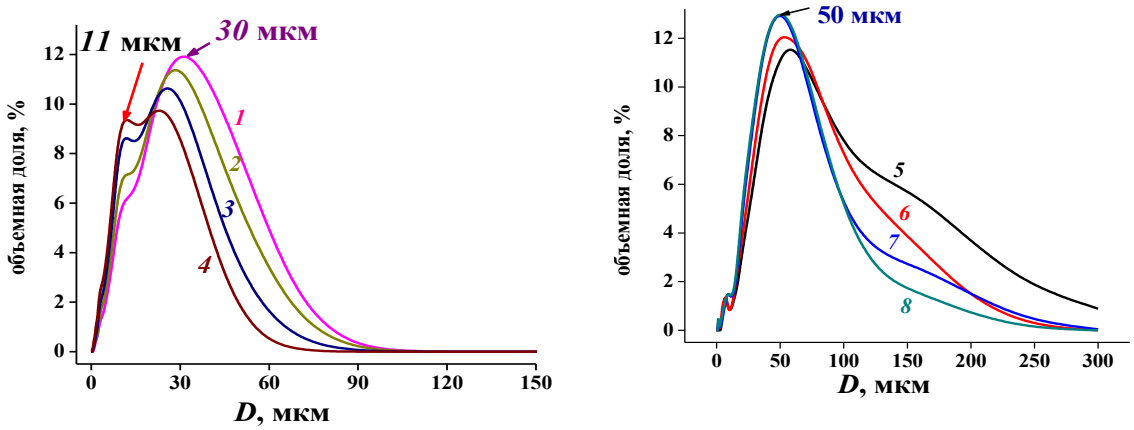


Рисунок 2 – Результаты определения размера частиц Al_2O_3 (по данным лазерной дифракции), выделенных НРС (1-4) и МФ (5-8) из раствора сульфата алюминия после обжига при Т=1200 °С. Время ультразвуковой обработки 2 (1, 5) 5 (2, 6), 10 (3, 7) и 20 (4, 8).

Сушка позволяет получать значительно более чистый продукт для всех составов растворов (таблица 2), так как при фильтрации примеси, присутствующие в растворе или суспензии, выделяются вместе с основным продуктом. Она позволяет более селективно извлекать целевой продукт за счет разницы температур кристаллизации. Это касается растворимых примесей, которые после проведения цикла выделения возвращаются в исходный раствор.

Использование нанораспылительной сушки обеспечивает большие значения удельной поверхности частиц, по сравнению с таковыми, получаемыми методом фильтрации. Кристаллиты в сферах, получаемых НРС, прочно агломерированы в частице. При этом частицы практически не коагулируют. В порошках, получаемых методом фильтрации, процессы агрегации и агломерации проходит хаотично, могут образовываться плотные агрегаты. Что касается размеров самих кристаллитов, образующих частицу, то, преимущественно, НРС обеспечивает меньшие значения ОКР. Однако разница эта незначительна и не всегда однозначна.

Отличие в морфологии частиц хорошо демонстрируют значения кажущихся энергий активации, рассчитанные из дилатометрических кривых образцов,

сформированных из порошков двух типов (таблица 3). Частицы Al_2O_3, полученные HPC суспензий гидроксидов, после отжига не агрегированы, а образующие их кристаллиты связаны между собой значительно прочнее, чем в порошках, выделенных из жидких сред того же состава методом фильтрации, так как соответствующие значения кажущихся энергий активации спекания порошков отличаются больше, чем на 100 кДж/моль.

Таблица 3 – Характеристики компактов на основе Al_2O_3

Оксид алюминия	ρ, г/см^3	Усадка после спекания, %	КЛТР·10^{-6} (1/K) T = 300–1000 °C	E_a, кДж/моль T=1308–1349
Al_2O_3 (HPC)	1,66	30,11	9,67	422,9
Al_2O_3 (МФ)	1,76	27,27	9,30	308,4

Установка Nanospray B-90 позволяет регулировать 4 параметра: скорость газового потока (скорость осушающего газа (воздух)), относительная интенсивность распыления, температура и давление. Для максимального выхода продукта можно устанавливать интенсивность распыления 100 %, однако увеличение интенсивности может приводить к быстрому засорению распылительных колпачков.

На рисунке 3 представлено влияние интенсивности (а) и температуры (б) процесса распыления на выход порошка. Видно, что максимальный выход наблюдается при температуре 70 °C и интенсивности 45%.

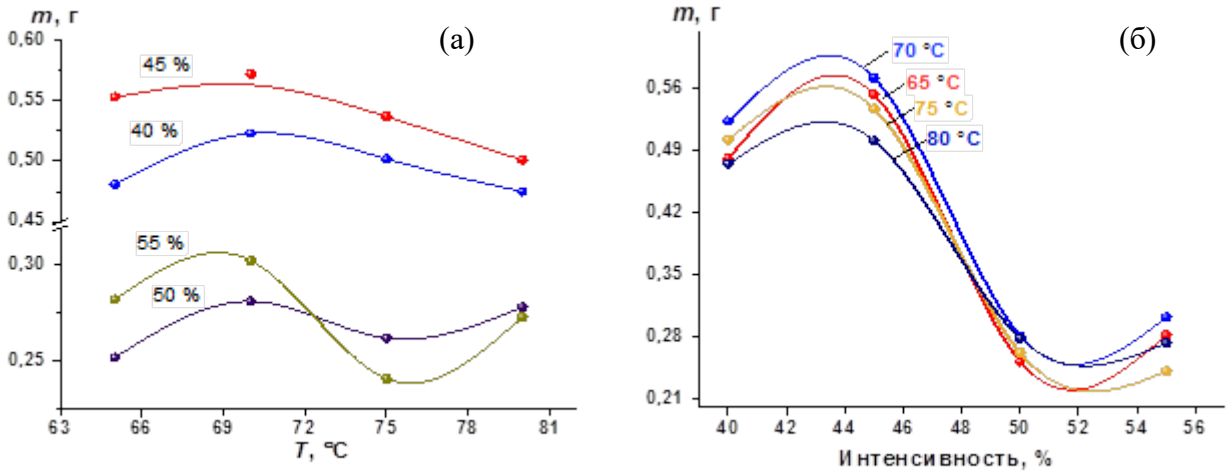


Рисунок 3 – Влияние интенсивности (а) и температуры (б) распыления на производительность установки Nanospray B-90.

Для водного и водно-спиртового растворов сульфата алюминия производительность (из 100 мл) составляет 7 и 5 г, соответственно; для водной и водно-спиртовых суспензий, полученных из нитрата алюминия – 10 и 9,5 г, соответственно.

Возможное применение порошков Al_2O_3 – использование его в качестве добавки к органогелю для очистки стекол.

Полимерные гели, используемые для очистки оптических систем должны прочно связывать загрязнения и легко удаляться с поверхности стекол, не оставляя после себя компонентов очищающего состава. Оксид алюминия в

данном случае выполняет функцию армирующего наполнителя и позволяет облегчить процесс удаления пленок с поверхности очищаемых объектов.

В качестве модельных объектов использовали ряд оптических стекол (флинты и германиевые стекла). Для получения гелей использовали следующие материалы: метилметакрилат : метакриловая кислота : ПЭГ–200 = 29:14:57 (%, масс.); порошок Al_2O_3, выделенный из раствора двумя способами: НРС и МФ. Содержание частиц в геле варьировали от 0,5 до 1,23 % масс.

Было установлено, что Al_2O_3, полученный НРС, равномерно распределен в объеме полимерного геля в виде отдельных сфер, в отличие от порошка, выделенного из раствора фильтрацией.

На рисунке 4 видно, что пленки полимерных гелей, наполненные нанопрошком Al_2O_3, полученного двумя способами, обладают одинаковой очищающей способностью. Однако адгезионная способность геля с Al_2O_3, полученного НРС, меньше ввиду лучшего распределения частиц по поверхности пленки.

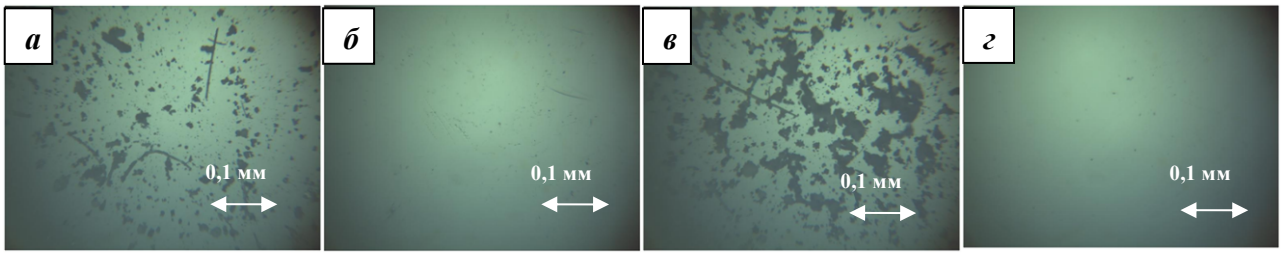


Рисунок 4 – Изображения поверхности германиевого стекла с загрязнителем (*а, в*), после очистки полимерными пленками, содержащими Al_2O_3, выделенного НРС (*б*) и МФ (*г*)

В четвертой главе диссертации представлены результаты по синтезу и исследованию НП ZrO_2, получаемого двухстадийным методом (соль → оксид / гидроксид → оксид) с НРС.

Влияние природы компонентов раствора или суспензии оценивали по изменению морфологии, чистоте продукта и содержанию тетрагональной (t-ZrO_2) и моноклинной (m-ZrO_2) фаз. Последний фактор является показательным, так как в составе прекурсоров не было стабилизатора тетрагональной фазы ZrO_2.

Введение ПЭГ в раствор с солью циркония приводит к образованию более мелких агрегатов, выделяемых МФ, и позволяет увеличить содержание t-ZrO_2 в продукте (рисунок 5, кривая 3), отожженном при 420 °С до перехода тетрагональной фазы в моноклинную.

Введение этилового спирта в систему вызывает, напротив, большую агломерацию продукта, но позволяет получить значительно большее количество тетрагональной фазы (рисунок 5, кривая *2*), по сравнению с водным раствором и системой ПЭГ – H_2O.

В случае использования распылительной сушки вместо фильтрации вышеописанные закономерности сохраняются.

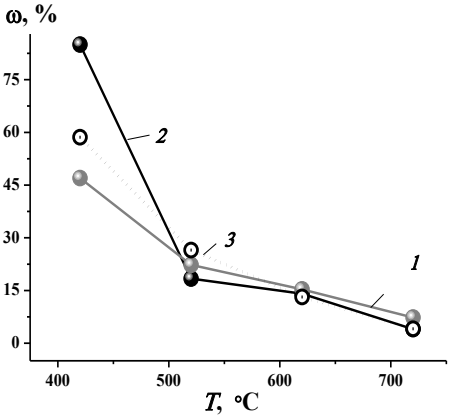


Рисунок 5 – Влияние температуры отжига на содержание тетрагональной фазы в порошке ZrO_2, выделенном МФ из водного (1), водно-спиртового (2) растворов и водного раствора с ПЭГ (3).

Стабилизация тетрагональной фазы диоксида циркония может осуществляться не только введением в кристаллическую решетку не относящихся к основному веществу атомов, но и нахождением вещества в наноразмерном состоянии. Очевидно, что в данном случае именно с этим фактором связано большее содержание тетрагональной фазы в образцах, полученных с добавлением спиртов.

Введение спиртов в раствор также сказывается на чистоте продукта. В данном случае этиловый спирт обеспечивает синтез более чистого продукта без примесей хлора. В свою очередь, из растворов с ПЭГ, напротив, хлор извлекается в максимальном количестве (1,23 мол. %).

Таким образом, если требуется высокая чистота продукта, то можно рекомендовать использование этилового спирта. В случае если требуется более деагломерированный продукт можно использовать ПЭГ. Следует учитывать, однако, что обе эти добавки усложняют процесс получения порошков на установке Nano Spray Dryer B-90.

Добавление лимонной кислоты и цитрата натрия было исследовано для тех же целей, что и введение спиртов в систему: получение более мелких частиц и управление фазовым составом. Из таблицы 4 видно, что при добавлении и цитрата натрия, и лимонной кислоты не обнаруживается моноклинной фазы оксида циркония.

Таблица 4. Результаты РФА и БЭТ ZrO_2, полученного НРС после обжига при 450 ºС.

Состав раствора	*C*, моль/л	Фазовый состав	Размер ОКР, нм	$S_{уд}$, $м^2/г$
$ZrOCl_2$	1	m-ZrO_2 – 24 %; t-ZrO_2 – 76 %	13 15	29,41 ± 3,06
$ZrO(NO_3)_2$ – NaCit	1 : 0,1	t-ZrO_2 – 49% c-ZrO_2 – 51%	20,4 17	16,79±0,07
$ZrO(NO_3)_2$ – HCit	1 : 0,1	t-ZrO_2 – 46% c-ZrO_2 – 54%	19 22	5,04±0,04

Фазовый состав представлен только t-ZrO_2 и c-ZrO_2. При этом наблюдается незначительное увеличение размеров ОКР.

Из РЭМ-изображений порошков видно (рисунок 6, *д*), что добавление цитрата натрия приводит к образованию сфер, в которых кристаллиты слабо связаны между собой. Эта морфология не характерна для оксида циркония, в порошке содержатся смешанные соединения цитратных комплексов, соединений оксида циркония и натрия. Наличие цитрат анионов в составе прекурсора приводит к увеличению среднего размера частиц и их уплотнению,

что связано с прочностью цитратных комплексов, которые могут разлагаться до 700 °С. Это подтверждается результатами БЭТ анализа (таблица 4).

Использование суспензий вместо растворов имеет ряд преимуществ. Во-первых, это позволяет работать со средами, имеющими нейтральный pH, что увеличивает срок службы сопла; во-вторых, существенно сузить распределение частиц по размерам (рисунок 6). При этом использование суспензий вместо

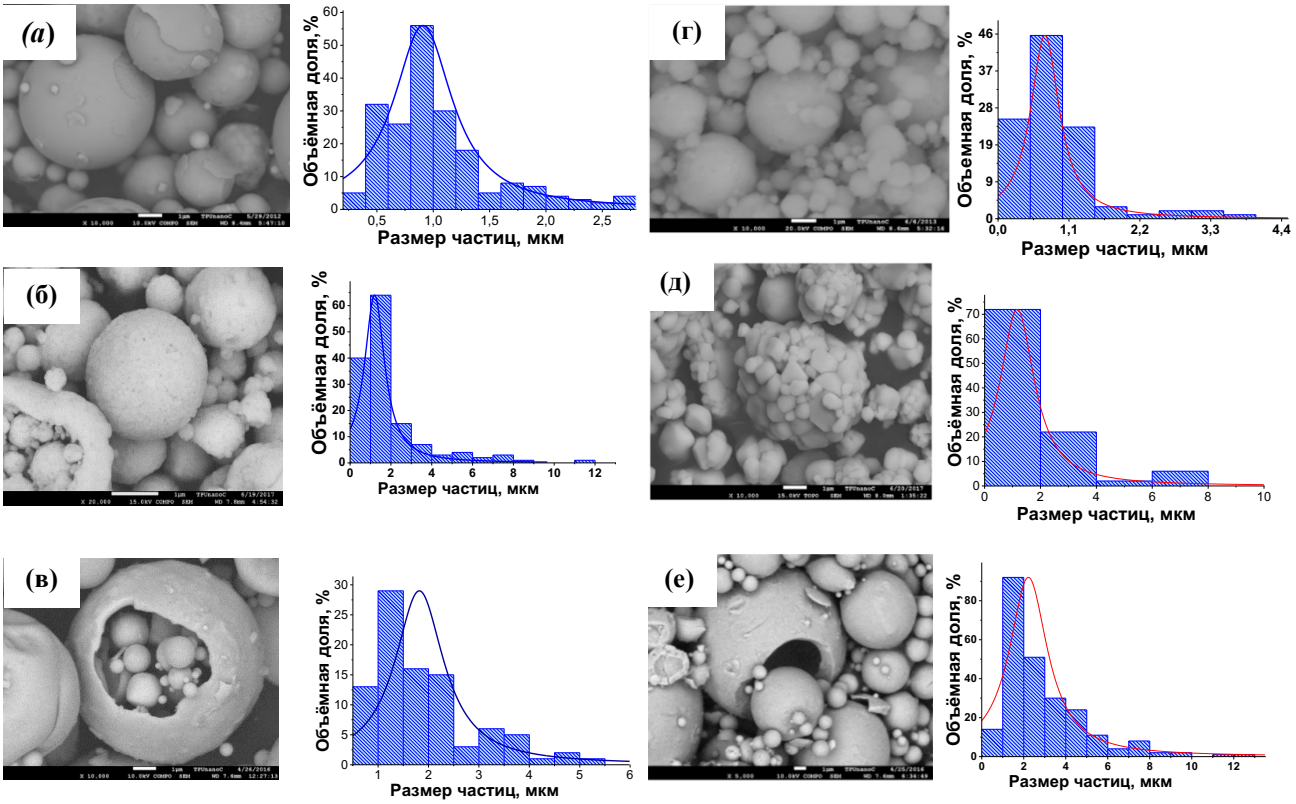


Рисунок 6 – РЭМ-изображения и растпределение частиц по размерам порошков диоксида циркония, полученных распылительной сушкой из суспензий (а – в) и растворов (г –е): (*а, г*) 1 М $ZrOCl_2$, (*б, д*) 1М $ZrO(NO_3)_2$–0,1М NaCit (*в, е*) 1М $ZrO(NO_3)_2$– 0,1М HCit после отжига при 450 ºС

растворов не сказывается на фазовом составе продукта, полученного HPC (таблица 5).

Таблица 5 – Результаты элементного и фазового анализа порошков ZrO_2, выделенных из растворов и суспензий после обжига при 450 ºС.

Система	Метод	Химический состав, мол, %	Фазовый состав, %
Раствор 1М $ZrOCl_2$	HPC	(O) 57,64 (Y) 3,46 (Zr) 39,01	m-ZrO_2 – 24 t-ZrO_2 – 76
Раствор1М $ZrOCl_2$	МФ	(O) 63,61 (Cl) 0,05 (Y) 1,74 (Zr) 34,6	m-ZrO_2 – 79 t-ZrO_2 – 21
Суспензия из 1М $ZrOCl_2$	HPC	(O) 67,13 (Cl) 0,59 (Sr) 0,58 (Y) 0,22 (Zr)31,48	m-ZrO_2 – 23 t-ZrO_2 – 77
Суспензия из 1М $ZrOCl_2$	МФ	(O) 40,64 (Cl) 0,30 (C) 37,03 (Zr) 22,02	m-ZrO_2 – 43 t-ZrO_2 – 57

Это можно объяснить тем фактом, что при осаждении частиц в растворе аммиака и последующей промывке часть ионов натрия вымывается из системы.

В случае использования систем, содержащих лимонную кислоту, основным изменением является смещение в сторону больших значений среднего размера частиц (рисунок 6, *в* и *е*).

Применение суспензий и систем с цитратом натрия (рисунок 6, *а*, *б*) приводят к существенной деагломерации кристаллитов в частице по сравнению с раствором (рисунок 6, *г, д*).

Разницу между растворами и суспензиями демонстрируют результаты определения размеров частиц методом лазерной дифракции (рисунок 7).

Растворы обеспечивают монодентантное распределение частиц, суспензии полидентантное. При этом ультразвуковая обработка аналитической системы

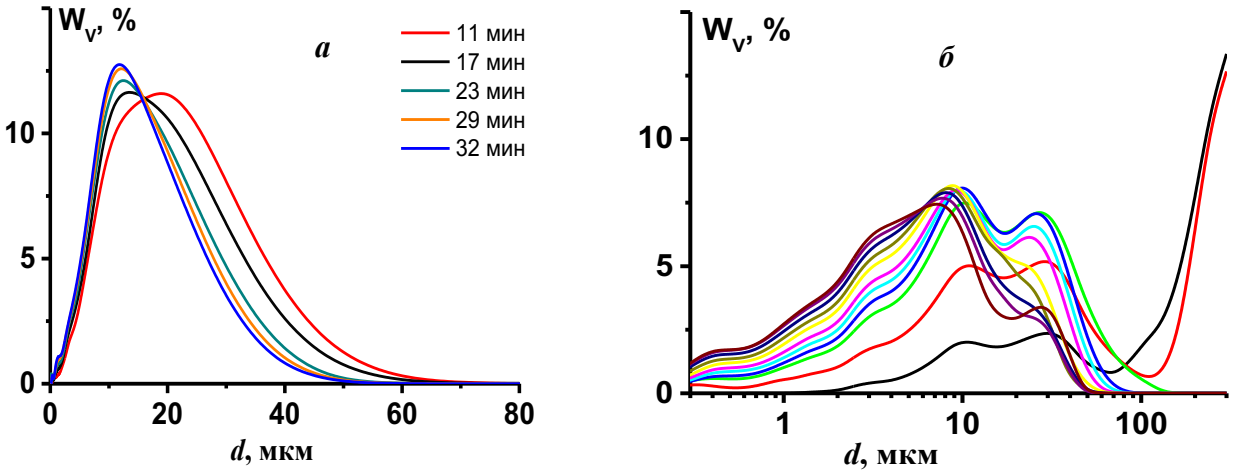


Рисунок 7 – Размер частиц (по данным лазерной дифракции) ZrO_2, полученных НРС из раствора (а) и суспензии (б) 1М $ZrO(NO_3)_2$. Температура отжига 450 ºС

приводит к уменьшению размеров частиц в случае, если они получены из суспензий. Это объясняется менее гомогенным составом прекурсора. Распылительная сушка во всех случаях обеспечивает образование более деагломерированных частиц. Использование фильтрации приводит к образованию порошка, размер которого лежит вне области значений, которые определяются прибором.

Использование НРС обеспечивает большее содержание тетрагональной фазы, это объясняется наличием наноразмерных кристаллитов из которых состоит частица; дает возможность получать более чистый продукт без примесей или с незначительным их содержанием (таблица 5).

Свойства компактов, получаемых на основе частиц, изучаемых в рамках данного исследования, сравнивали с образцами из двух коммерческих порошков: производства фирмы TOSOH, Япония и СХК, РФ (марка ПЦИ-8).

Разница в механизмах спекания очевидна, что демонстрируют дилатометрические кривые (рисунок 8, а). Видно, что образец из порошка, полученного распылительной сушкой, имеет большую температуру начала спекания в сравнении с обоими коммерческими порошками. При этом он демонстрирует значительно меньшую степень усадки по сравнению с ПЦИ-8 и сравнимую, с учетом расширения, степень усадки с образцом TOSOH.

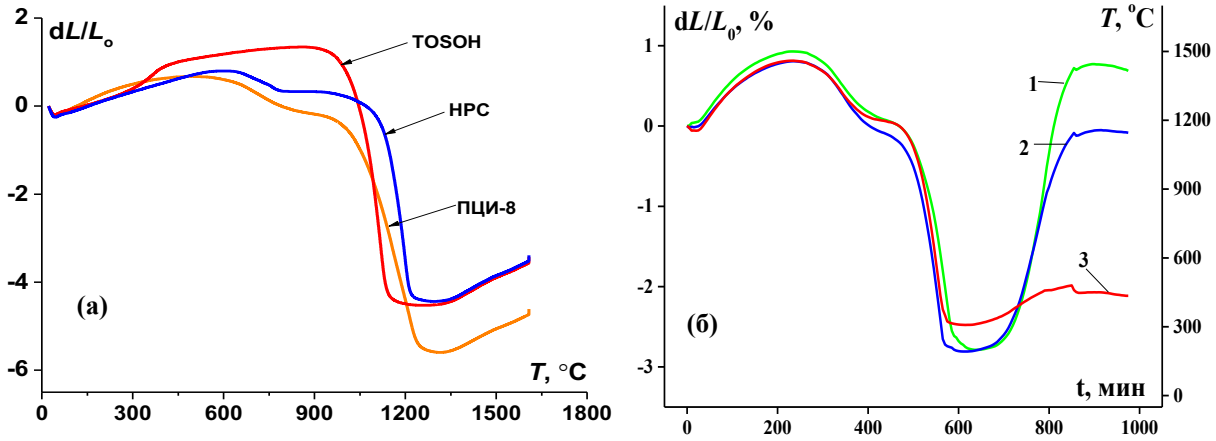


Рисунок 8 – Кривые спекания компактов на основе ZrO_2: 1 – 90%-ПЦИ-8 – 10%-ZrO_2 (НРС); 2 – 90%-ПЦИ-8 – 10%-ZrO_2 (МФ); 3 – ПЦИ-8

На рисунке 8, *б* представлены кривые спекания, полученные для смеси синтезированных порошков с коммерческим продуктом. Значительная разница наблюдается после окончания процесса активного спекания. Большее термическое расширение образцов ПЦИ-8–ZrO_2 свидетельствует о том, что процесс спекания прошел более полно.

При высоких температурах компакты на основе исследуемых нами порошков демонстрируют КЛТР меньшие, чем полученные для образцов из коммерческих порошков (таблица 6).

Таблица 6 – Кажущиеся энергии активации образцов ZrO_2 в фазе активного спекания (1000–1100 °С) и КЛТР.

Образец	*E*а, кДж/моль	КЛТР, 1/К ·10^{-6}
ZrO_2 (НРС)	326	9,98
ZrO_2, (МФ)	146	7,64
90% - ПЦИ-8 – 10% - ZrO_2 (НРС)	247	3,22
90% - ПЦИ-8 – 10% ZrO_2, (МФ)	208	1,25
ПЦИ-8	338	10,94

Рассчитанные кажущиеся энергии активации демонстрируют схожую закономерность, полученную для порошков оксида алюминия: частицы ZrO_2, полученные НРС суспензий гидроксидов, после отжига не агрегированы, а образующие их кристаллиты связаны между собой значительно прочнее, чем в порошках, выделенных из жидких сред того же состава методом фильтрации, так как соответствующие значения кажущихся энергий активации спекания порошков отличаются больше, чем на 100 кДж/моль. Из таблицы 6 видно, что добавки ZrO_2, полученного НРС и МФ, к коммерческому порошку приводит к снижению скорости спекания.

В пятой главе диссертации представлены результаты по синтезу и исследованию композиционных оксидов алюминия и циркония, получаемых двухстадийным методом (гидроксид → оксид) с НРС суспензий.

На начальном этапе синтеза получали порошки без стабилизатора тетрагональной фазы (оксида иттрия).

После обжига при 1200 °С в большинстве образцов содержание

кристаллических фаз оксида алюминия обнаруживается в меньшем количестве, чем в исходной смеси, либо не обнаруживается вообще (таблица 7). Это связано с тем, что кристаллизация оксидов алюминия и циркония начинается при более высоких температурах в системах, где присутствуют оба этих вещества. Согласно литературным данным, нанокристаллический оксид циркония стабилизирует аморфную фазу оксида алюминия вплоть до 1250 ºС.

Таблица 7 – Результаты РФА и БЭТ анализа порошков Al_2O_3-ZrO_2, полученных НРС (T = 1200° С, $C_{общ}$ = 0,5 моль/л)

$[ZrO^{2+}]$:$[Al^{3+}]$		m-ZrO_2	t-ZrO_2	α-Al_2O_3	$S_{уд}$, $м^2/г$
0,1:0,9	Фазовый состав, %	70,5	19,2	10,3	0,74 ± 0,07
0,5:0,5		86.1	4.2	9,7	2.79 ± 0.06
0,9:0,1		82,7	8,3	-	1,32 ± 0,05

Действительно, на ДСК кривых (рисунок 9) видно, что экзотермический сигнал, отвечающий за кристаллизацию оксида циркония, появляется только при 810 ºС для порошка, выделенного из суспензии МФ, и при 870 ºС для порошка, полученного НРС. Различием в морфологии можно объяснить и отличия в ходе ДСК-кривых (рисунок 9, кривые *4* и *2*). Снижается теплоемкость у образца, выделенного МФ, в процессе повышения температуры, так как при отжиге размер частиц уменьшается, и связь между ними может разрушиться. Частицы, полученные распылительной сушкой, изначально находятся в агломерате, поэтому отжиг сказывается на теплоемкости не так сильно.

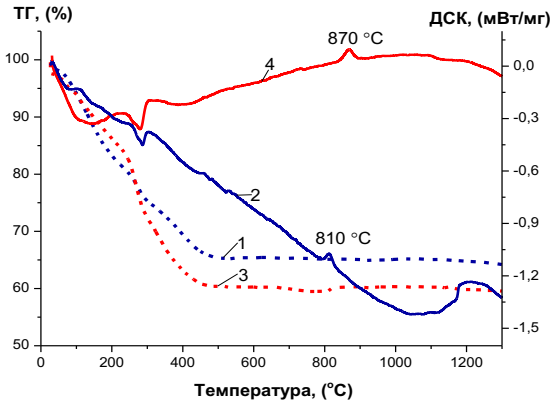


Рисунок 9- ТГ (1,3) и ДСК (2,4) кривые порошков, выделенных из суспензий $[Al^{3+}]$: $[ZrO^{2+}]$ = 0,5 : 0,5 (моль/л) НРС (3,4) и МФ (1,2)

На рисунке 10 представлены результаты РЭМ анализа частиц, получаемых из суспензий различного состава.

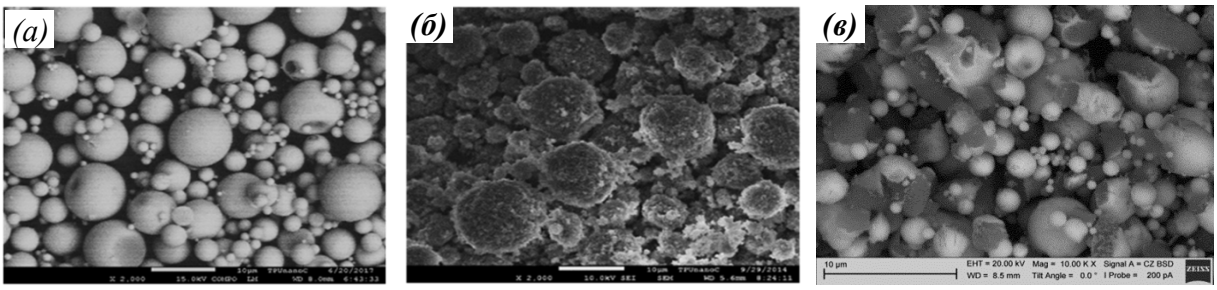


Рисунок 10 – РЭМ – изображения и распределение по размерам порошков, полученных методом распылительной сушки с разным соотношением.
$[Al^{3+}]$: $[ZrO^{2+}]$ = 0,1:0,9 (а); 0,5:0,5 (б) ; 0,9:0,1 (в) моль/л

Согласно EDS анализу, частицы темного оттенка состоят из циркония, алюминия и кислорода, а частицы светлого оттенка из циркония и кислорода. Видно, что в случае равных мольных соотношениях прекурсоров алюминия и циркония, наблюдается частицы без оболочки. При изменении этого соотношения на частицах формируется оболочка, отличающаяся по фазовому

составу от ядра. Становится понятным, почему при равном соотношении оксидов у частиц наблюдается самое большое значение удельной поверхности (таблица 7). Такой тип частиц не содержит оболочки из более плотной фазы, которая препятствует проникновению молекул газа и его адсорбции при определении удельной поверхности. Размер частиц возрастает с увеличением доли оксида циркония в системе от 3 до 6 мкм.

На основании этих результатов мы можем предложить модели морфологий частиц в зависимости от соотношения оксидов алюминия и циркония в смеси. На рисунке 11 схематично представлены изображения нескольких типов возможных структур.

При синтезе могут получаться частицы, состоящие из кристаллитов Al_2O_3 и

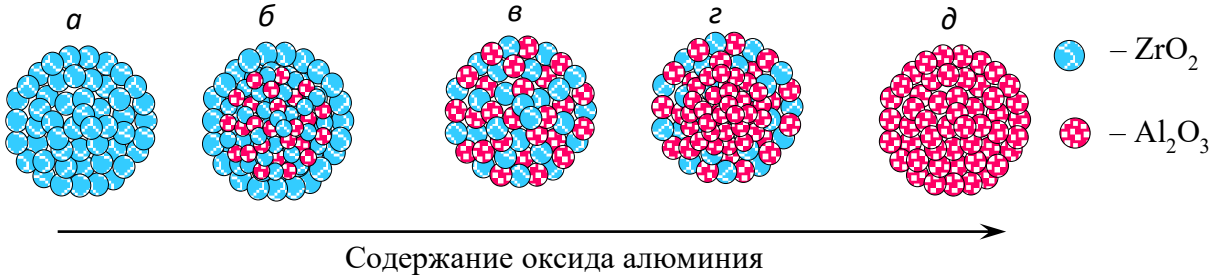


Рисунок 11 – Модели порошков Al_2O_3-ZrO_2 при различном соотношении компонентов.

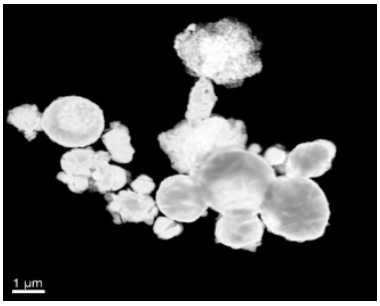
ZrO_2, равномерно распределенных в системе (*в*). Это могут быть смешанные оксиды $Zr_{(1-x)}Al_xO_{(2-x/2)}$. Такие структуры образуются при равных мольных соотношениях солей циркония и алюминия в исходной смеси. Второй тип порошков представляет собой смесь оксидов в оболочке из оксида циркония (*б*), либо частицы из оксида алюминия в оболочке из смеси оксидов (*г*). Частицы, изображенные на рисунке 11, *а* и *д* представляют собой индивидуальные оксиды.

Таким образом, в зависимости от соотношения оксидов можно получать частицы различной морфологии: кристаллиты оксидов, равномерно распределенных в частице; частицы «в оболочке», состоящей из оксида циркония или смешанных оксидов.

Получение порошков, стабилизированных оксидом иттрия, проводили, используя равные мольные соотношение солей алюминия и циркония, так как получаемая при этом морфология наиболее благоприятна для проведения процессов спекания.

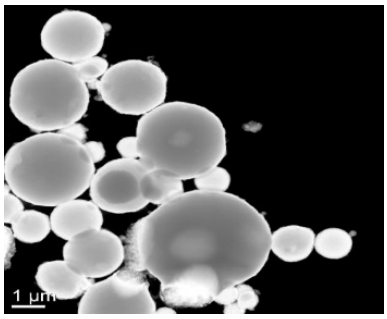
Данные ПЭМ показывают (рисунок 12), что частицы Al_2O_3–ZrO_2–Y_2O_3 имеют больший размер по сравнению с Al_2O_3–ZrO_2. В частицах

а



m-ZrO_2–86.1, t-ZrO_2–4.2,
α - Al_2O_3-9.7 %, масс
$d_{ср}$ = 1,06 мкм

б



m-ZrO_2–1.4, t-ZrO–59.9,
α - Al_2O_3-38.7 %, масс
$d_{ср}$ = 1,54 мкм

Рисунок 12 – ПЭМ изображения частиц, полученных из суспензий $[Al^{3+}]$:$[Zr^{4+}]$:$[Y^{3+}]$=0,5:0,5:0 (*а*) и 0,5:0,5: 0,05 (*б*) методом НРС.

без иттрия наблюдается более сильная связь кристаллитов между собой. Добавление иттрия в систему закономерно приводит к увеличению содержания тетрагональной фазы оксида циркония и α-Al_2O_3. В отсутствии иттрия, нанокристаллический ZrO_2 стабилизирует аморфную фазу оксида алюминия, добавление иттрия в систему ограничивает этот эффект.

Для *получения керамики* из полученных порошков было использовано два метода: прессование с последующим спеканием в атмосферной печи и спекание в разряде плазмы.

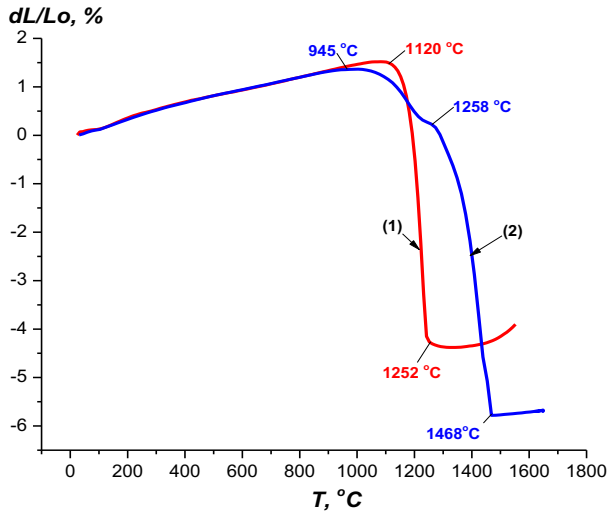


Рисунок.13 – Кривые усадки компактов ZrO_2–Al_2O_3 (1) и ZrO_2 –Al_2O_3–Y_2O_3 (2)

Явно различие в структуре частиц, содержащих оксид иттрия и без такового, наблюдается при изучении процесса спекания. На рисунке 13 представлены дилатометрические кривые полученных порошков. Первое отличие проявляется в наличие двойного перегиба в диапазоне от 945 до 1258 °C, который хорошо описан в литературе и связан с моноклинно-тетрагональным переходом у компакта Al_2O_3–ZrO_2 –Y_2O_3. В образце Al_2O_3–ZrO_2 такой переход отсутствует, благодаря низкому содержанию тетрагональной фазы, и интенсивное спекание заканчивается быстрее – при 1252 °C, в отличие от компакта, содержащего иттрий, – 1468 °C. Такая разница связана с двумя факторами: начальный размер частиц и фазовый состав. Чем мельче частицы, тем быстрее проходит спекание, что наблюдается для компакта без иттрия. Однако основную роль в различном ходе кривых играет наличие аморфного оксида алюминия в образце Al_2O_3–ZrO_2, который имеет более высокую скорость усадки.

РЭМ-изображения зёренной структуры готовой керамики, полученной двумя способами, представлены на рисунке 14. Из изображений видно, что керамика состоит из отдельных зёрен оксида алюминия (темные участки) и циркония.

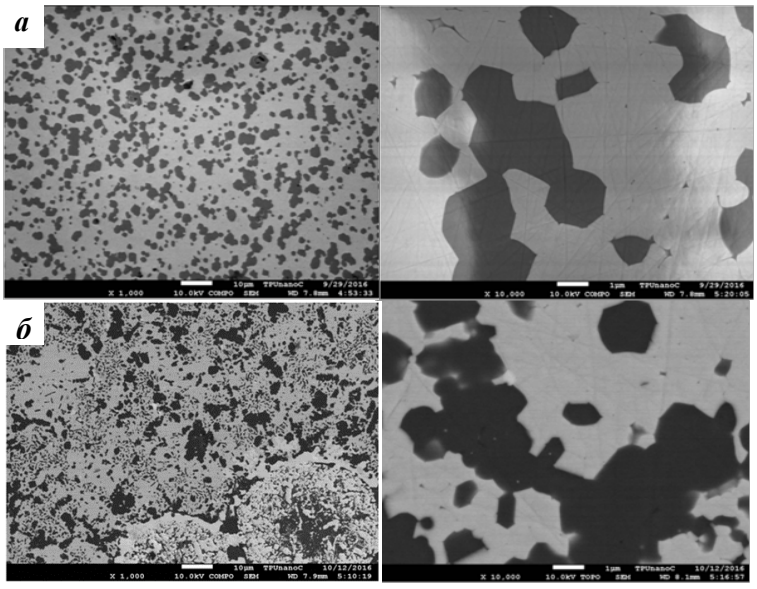


Рисунок 14 – РЭМ изображения керамики Al_2O_3-ZrO_2-Y_2O_3, полученной прессованием с последующим спеканием при 1650 °C (а) и SPS методом (б) после полировки.

Оба способа обеспечивают относительно равномерное распределение зёрен. Однако при использовании метода SPS наблюдаются два типа распределения фазы Al_2O_3: островковые скопления и более мелкодисперсные, по сравнению с обычным спеканием, зёрна.

Несмотря на существенные отличия между процессами и результатами их влияния на размеры зёрен, оба использованных способа консолидации обеспечивают достижение одинаково высокой плотности керамики, изготовленной из синтезированного разработанным методом порошка Al_2O_3–ZrO_2–Y_2O_3 (таблица 8), что демонстрирует высокий технологический потенциал его примененения для производства качественных композиционных материалов с предсказуемым фазовым составом .

Сравнение со свойствами керамики, полученной другими авторами методами интенсивной консолидации показало, что предлагаемые нами подходы к получению порошка являются конкурентоспособными и обеспечивают получение высокоплотной керамики при использовании любого (даже низкоинтесивного) способа.

Таблица 8 – Характеристики керамики Al_2O_3-ZrO_2-Y_2O_3

Способ получения	$\rho_{эксп}/\rho_{теор}$, %	Фазовый состав (%)	Микротвёрдость, ГПа	КЛТР (1/K) 550–900 °C
Прессование с последующим спеканием	99.34	t-ZrO_2. 70 α-Al_2O_3. 30	15,31	$8{,}03\cdot10^{-6}$
SPS	99.37	t-ZrO_2. 67.4 α-Al_2O_3. 32.6	16,05	$9{,}03\cdot10^{-6}$

Полученные данные по микротвердости сопоставимы, однако SPS обеспечивает микротвёрдость на 5–9 % выше, чем прессование с последующим спеканием, а также приводит к увеличению КЛТР на 12 %, что можно объяснить более равномерным распределением обособленных мелких зёрен корунда в матрице из диоксида циркония (рисунок 13). Полученные данные по микротвёрдости, которая больше зависит от процентного соотношения фаз оксида алюминия и циркония и от температур спекания, чем от характеристик порошков, могут быть сопоставлены результатам других исследований.

ВЫВОДЫ

1. Разработанные технологии получения порошков Al_2O_3, ZrO_2, Al_2O_3-ZrO_2 с использованием установки нанораспылительной сушки (Nano-Spray Dryer B-90) позволяют варьировать фазовый состав продукта, его морфологию и размер частиц; найденные оптимальные режимы выделения порошков (T=70 ºC, скорость распыления = 45%) Al_2O_3, ZrO_2, Al_2O_3-ZrO_2 из растворов обеспечивают максимальный среди исследованных вариантов выход продукта: за один цикл работы установки 0,6 г при скорости распыления 45 %, 0.5 г при 40 %, 0,25 г при 50 % (влияние температуры незначительно).

2. Распыление суспензии гидроксида алюминия обеспечивает образование плотных заполненных частиц (d ~ 3,5 мкм), сформированных из кристаллитов с размером ~100 нм после отжига при 1200 °C. Распыление из растворов солей обеспечивает формирование преимущественно полых сфер (d ~ 0,8 мкм) с

пористыми стенками и размером кристаллитов и пор ~100 нм.

3. Применение стабилизаторов (цитрата натрия, лимонной кислоты, полиэтиленгликоля) обеспечивает получение преимущественно менее агломерированных продуктов, за счет стабилизации размера частиц.

4. Применение смешанных растворителей (H_2O – C_2H_5OH, H_2O – C_3H_7OH) обеспечивает получение преимущественно более чистого продукта, за счет селективного растворения основных ионов и примесей в смеси растворителей.

5. Включение стабилизаторов и растворителей в исходный раствор существенно ускоряет процесс разрушения сопла установки Nano-Spray Dryer B-90, за счет либо более агрессивной среды (цитратанионы), либо увеличения скорости испарения растворителя (спирты).

6. Соотношения оксидов Al_2O_3 и ZrO_2 влияет на морфологиию частиц: кристаллиты оксидов, равномерно распределенных в частице; частицы «в оболочке», состоящей из оксида циркония или смешанных оксидов. При этом температуры кристаллизации оксидов смещаются в область повышения на 150 °С.

7. После обжига гидроксидов или солей алюминия и циркония, полученных с использованием нанораспылительной сушки, частицы Al_2O_3 и ZrO_2 не агрегированы, при этом кристаллиты, образующие сферы связаны между собой значительно прочнее, чем в порошках, выделенных из жидких сред того же состава фильтрацией (МФ). Об этом свидетельствует сравнение значений кажущихся энергий активации спекания порошков: для образцов Al_2O_3 (МФ) E_a =308 кДж/моль, Al_2O_3 (НРС) E_a = 423 кДж/моль, в свою очередь для ZrO_2 (МФ) E_a =146 кДж/моль, ZrO_2 (НРС) E_a = 326 кДж/моль.

8. Керамика из порошков Al_2O_3-ZrO_2, полученная методом холодного прессования с последующим спеканием при 1600 °С, имеет микротвердость 15,31 ГПа и плотность 99,34 %; методом спекания в плазме искрового разряда – 16,05 ГПа и 99,37 %, соответственно. При сравнимых эксплуатационных характеристиках исследуемых образцов с аналогами, они позволяют использовать более низкие температуры спекания.

9. Порошки оксида алюминия могут быть успешно использованы в качестве армирующей добавки полимерных гелей для очистки оптических стекол.

Список работ по теме диссертации

Публикации в изданиях ВАК и Scopus

1. Лямина, Г.В. Керамика медицинского назначения из порошков системы Al_2O_3-ZrO_2-Y_2O_3, полученных на установке нанораспылительной сушки / Г.В. Лямина, А.Е. Илела, Е.С. Двилис, М.S. Петюкевич, О.С. Толкачев // Российские нанотехнологии. – 2018. – Том 13, № 5–6, с. 124–130.

2. Lyamina, G.V. Synthesis of Al_2O_3-ZrO_2 powders from differently concentrated suspensions with a spray drying technique / Lyamina G.V., A. E. Ilela, O.L. Khasanov, M.S. Petykevich, E. Vaitulevich //AIP Publishing. – 2016. –Vol. 1772(1). –p. 1 – 6.

3. Пайгин, В. Д. Люминесцентная керамика на основе иттрий-алюминиевого граната, полученная традиционным спеканием в воздушной атмосфере / В.Д. Пайгин, С.А. Степанов, Д.Т. Валиев, Э.С. Двилис, О.Л. Хасанов, В.А. Ваганов, Т.Р. Алишин, М.П. Калашников, А.Э. Илела //Российские нанотехнологии. – 2019. – Том 14, № 3–4, с. 26–31.

4. Лямина, Г. В. Синтез наноразмерных оксидов алюминия и циркония из водных и водно-спиртовых растворов с полиэтиленгликолем / Г.В. Лямина, А.Э. Илела, Э.С. Двилис, И.А. Божко, А.П. Гердт //Бутлеровские сообщения. – 2013. – Т.33. – №3. – С.55-62.

5. Лямина, Г.В. Получение нанопорошков оксида алюминия и циркония из растворов их солей методом распылительной сушки / Г.В. Лямина, А.Э. Илела, А.А. Качаев, Д. Амантай, П.В. Колосов, М.Ю. Чепрасова // Бутлеровские сообщения. -2013. Т.33. №2. С.119-124.

6. Valiev, D. Structural and Spectroscopic Characterization of Tb^{3+}- Doped $MgAl_2O_3$ spinel ceramics fabricated by SPS Technique / D. Valiev, O. Khasanov, E. Dvilis, S. Stepanov, V. Paygin, A. Ilela // Physica Status Solidi. – 2019. – Vol. 1900471. p.1-6. DOI: 10.1002/pssb.201900471

Публикации в сборниках конференций:

7. Ilela, A. E. Aluminum oxide and zirconium oxide nanopowders synthesis by chemical precipitation and spray drying methods / A.E. Ilela, G.V. Lyamina, V.N. Demcenko //18th International Scientific and Practical Conference of Students, Post-graduates and Young Scientists XVIII Modern Technique and Technologies. – Tomsk, 2012. – P. 244 – 245.

8. Илела, А.Э. Получение нанопорошков оксида алюминия и циркония из растворов их солей методом распылительной сушки / А.Э. Илела, Г.В. Лямина, М.С. Сыртанов, А.А. Качаев, Э.С. Двилис // V Всеросс. конф. молодых ученых «Материаловедение, технологии и экология в 3-м тысячелетии». – Томск, 2012 – С. 3-24 – 3-27.

9. Илела, А.Э. Получение нанопорошков оксида алюминия и циркония методом распылительной сушки из водно-спиртовых растворов / А.Э. Илела, Г.В. Лямина, А.А. Качаев, Э.С. Двилис, И.А. Божко //V Школа-семинар сети центров коллективного пользования научным оборудованием «Исследования и метрология функциональных материалов». – Томск, 2012. – С. 254-260.

10. Ilela, A.E. Synthesis of aluminum oxide and zirconium dioxide by the spray drying method / Ilela A.E., Lyamina G.V. //German-Russian Forum Nanotechnology. – Tomsk, 2013. – P.18.

11. Илела, А.Е. Получение нанопорошков оксида алюминия и циркония методом распылительной сушки из водно-растворов / А.Е. Илела, Г.В. Лямина // VI Всеросс. конф. «Научная инициатива иностранных студентов и аспирантов российских вузов». – Томск, 2013. –С. 75-79.

12. Илела, А.Э. Получение нанопорошков оксида алюминия и циркония с помощью метода обратного осаждения / А.Э. Илела, Г.В. Лямина, А.Ф. Тайыбов // II Междунар. науч.-практ. конф. «Наука в современном информационном обществе». – Москва, 2013. –Т.3. -С. 215 – 217.

13. Илела, А.Э. Синтез нанопорошков оксидов алюминия и циркония методом распылительной сушки / А.Э. Илела, А.Ф. Тайыбов // III Межд. науч.-техн. конф. молодых ученых, аспирантов и студентов «Высокие технологии в современной науке и технике». – Томск, 2014. – С. 93 – 96.

14. Илела, А.Э. Использование установки NanoSpray Dryer B-90 для синтеза нанопорошков оксидов алюминия и циркония / Илела А.Э., Тайыбов А.Ф. // VII

Всеросс. конф. «Научная инициатива иностранных студентов и аспирантов российских вузов. – Томск, 2014. Т.2 – С. 217–223.

15. Ilela, A.E. Synthesis of aluminum oxide and zirconium dioxide with Nanospray Dryer B-90 / A.E. Ilela, G.V. Lyamina, A.F. Taybov // XV international Scientific conference «High-Tech in Chemical Engineering»: – Moscow, 2014. – P. 203.

16. Ilela, A.E. Synthesis of aluminum oxide and zirconium dioxide with combination of spray dryer method and reverse precipitation method / A.E. Ilela, G.V. Lyamina // International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects – Tomsk, 2014. – P. 291.

17. Подгаецкая, В.В. Получение композиционных порошков на основе оксидов алюминия циркония из водных растворов / В.В. Подгаецкая, А.Э. Илела // IV Межд. науч.-техн. конф. молодых ученых, аспирантов и студентов «Высокие технологии в современной науке и технике». –Томск, 2015. –С 136 – 140

18. Илела, А.Э. Получение корундоциркониевых нанопорошков с использованием установка Nano Spray Dryer B-90 / А.Э. Илела, А.Э. Нургысанова, Г.В. Лямина, А.Ф. Тайыбов, С.А. Бормотова // Пятая Межд. конф. «От наноструктур, наноматериалов и нанотехнологий к наноиндустрии». – Ижевск, 2015. – С. 17 – 19.

19. Нургысанова, А.Э. Получение композиционных порошков на основе оксидов алюминия циркония из водных растворов / А.Э. Нургысанова, А.Э. Илела, В.В. Подгаецкая // XII Межд. конф. студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук». –Томск, 2015. – С.1055 – 1057.

20. Ilela, A.E. Synthesis of ZrO_2-Al_2O_3 nanopowders by nano spray dryer B-90 / A.E. Ilela, G.V. Lymina, A.E. Nurgysanova, V.V. Podgaetskaya, A.F. Taybov //4th Nano Today 2015 «Elsevier conference». – Dubai, 2015. No.P4-06.

21. Подгаецкая, В.В. Синтез наноразмерного ZrO_2 из цитратсодержащих суспензий / В.В. Подгаецкая, А.Э. Илела // XXXIX студенческая Междунар. науч.-практ. конф. «Научное сообщество студентов XXI столетия. Технические науки». – Новосибирск, 2016. – № 2 (38). – С. 111–115

22. Ilela, A.E. ZrO_2-Al_2O_3 nanopowders obtained by Nano Spray method. / A.E. Ilela. G.V. Lyamina // 7th International Conference “Nanoparticles, nanostructured coatings and microcontainers: technology, properties, and applications”. – Tomsk. 2016. – P. 25

23. Нечкасов, И.С. Получение композиционных нанопорошков Al_2O_3–ZrO_2 из суспензий с лимонной кислотой методом распылительной сушки / И.С. Нечкасов А.Э. Илела, Г.В. Лямина // V Междун. науч.-техн. конф. молодых ученых, аспирантов и студентов «Высокие технологии в современной науке и технике». – Томск, 2016. – С. 141 – 143.

24. Подгаецкая, В.В. Получение ZrO_2 из цитратсодержащих суспензий с помощью установки Nano Spray Dryer B-90 / В.В. Подгаецкая, А.Э. Илела, Г.В. Лямина // Там же. –С. 150.

25. Сюэ, М. Получение наночастиц оксида алюминия с различной морфологией / М. Сюэ, А.Э. Илела, Г.В. Лямина // XV Межд. конф. студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук». –Томск, 2018. – С. 312 – 314.

26. Илела, А.Э. Получение нанопорошков методом нанораспылительной сушки: обзор / А.Э. Илела, Г.В. Лямина // VIII Всеросс. конф. «Научная инициатива иностранных студентов и аспирантов российских вузов»: Томск, 2018. –Т.1 – С. 13–20.