

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

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

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Научный руководитель
д.т.н. О.Л. Хасанов

Томск 2020

Оглавление

Введение	5
1. Современное состояние и перспективы развития технологии производства нанопорошков оксидов металлов	11
1.1 Способы получения нанопорошков оксида алюминия.....	12
1.1.1 Свойства оксида алюминия	12
1.1.2 Синтез оксида алюминия из растворов	14
1.1.3 Золь-гель технология синтеза оксида алюминия.....	15
1.1.4 Синтез оксида алюминия гибридными методами	18
1.2 Способы получения нанопорошков оксида циркония	22
1.2.1 Свойства оксида циркония.....	22
1.2.2 Синтез нанопорошков оксида циркония из растворов.....	24
1.2.3 Золь-гель технология синтеза оксида циркония.....	29
1.2.4 Синтез оксида циркония гибридными методами	30
1.3 Способы получения композиционных нанопорошков $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$	32
1.3.1 Свойства керамики $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$	32
1.3.2 Золь-гель технология синтеза нанопорошков $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$	33
1.3.3 Синтез $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ из растворов	35
1.3.4 Синтез $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ гибридными методами.....	42
1.4. Постановка целей и задач диссертационной работы.....	47
2. Характеристики исходных материалов, методология и методы исследования	51
2.1 Характеристики исходных материалов.....	51
2.2 Методика получения порошков оксидов с помощью нанораспылительной сушки растворов и суспензий	52
2.3 Подготовка зольей / суспензий соединений алюминия и циркония	53
2.3.1 Методика получения порошков из растворов.....	53
2.3.2 Методика получения порошков из суспензии	54
2.4 Исследование свойств порошков.....	55
2.4.1 Рентгенофазовый анализ	55
2.4.2 Термический анализ	55
2.4.3 Подготовка компактов.....	56
2.4.4 Исследование порошков методом электронной микроскопии	56

2.4.5 Метод лазерной дифракции.....	57
2.4.6 Метод БЭТ	57
2.4.7 Спекание керамических образцов из исследуемых порошков.....	58
2.4.8 Оценка характеристик керамик на нанотвердомере Shimadzu DUH-211s.....	58
2.4.9 Порометрия.....	59
2.5. Методология диссертационного исследования.....	60
3 Синтез и исследование частиц оксида алюминия, получаемого двухстадийным методом (соль → оксид / гидроксид → оксид) с нанораспылительной сушкой растворов.....	62
3.1 Влияние природы компонентов раствора на свойства порошков оксида алюминия.....	62
3.1.1 Влияние аниона соли прекурсора на морфологию порошков оксида алюминия.....	62
3.1.2 Влияние стабилизаторов на морфологию порошков оксида алюминия.. ..	67
3.2 Влияние способов извлечения порошка оксида алюминия из растворов и суспензий на его свойства.....	71
3.3. Применение наночастиц Al_2O_3 в качестве добавки к органогелю для очистки стекол	77
Выводы по главе 3	83
4. Синтез и исследование частиц диоксида циркония, получаемого двухстадийным методом (соль → оксид / гидроксид → оксид) с нанораспылительной сушкой растворов.....	84
4.1 Влияние добавления спиртов на свойства порошков ZrO_2	84
4.2 Влияние добавления цитрат-анионов на свойства порошков ZrO_2	87
4.3 Влияние способа извлечения из раствора на свойства порошков ZrO_2	93
4.4. Исследование свойств керамик из порошков ZrO_2 , получаемых различными методами.....	99
Выводы по главе 4.....	102

5. Синтез и исследование композиционных оксидов алюминия и циркония, получаемых двухстадийным методом (гидроксид → оксид) с нанораспылительной сушкой суспензий.....	103
5.1 Синтез порошков Al_2O_3 и ZrO_2 из водных суспензий	103
5.2 Синтез порошков Al_2O_3 – ZrO_2 из цитратных суспензий.....	109
5.3 Спекание керамики на основе порошков Al_2O_3 - ZrO_2	114
Выводы по главе 5.....	119
Основные выводы.....	120
Заключение.....	122
Список литературы.....	124
Приложение А. Технологические схемы получения порошков, на установке Nano Spray Dryer B-90.....	141
Приложение Б. Результаты РФА анализа порошков Al_2O_3 , ZrO_2 , Al_2O_3 - ZrO_2	144
Приложение В. РЭМ-изображения порошков Al_2O_3 , Al_2O_3 - ZrO_2	152

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность исследования: 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 , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 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 алюмомагниево-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 , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, 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 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$. 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 для разработки технологий воспроизводимого синтеза указанных нанопорошков.

Цель работы: разработка технологий синтеза наноструктурированных порошков Al_2O_3 , ZrO_2 , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 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 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$.

3. Исследование кинетики спекания порошковых компактов из синтезированных нанопорошков Al_2O_3 , ZrO_2 , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 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 молагрегированные 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 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($d \sim 3,5$ мкм), сформированных из кристаллитов с размером ~ 100 нм. Обжиг сульфата алюминия при 1200 °С, полученного распылением его водных растворов, обеспечивает формирование преимущественно полых сфер $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($d \sim 0,8$ 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 получают композиционные порошки $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ различной морфологии: при равном мольном соотношении гидроксидов синтезируются кристаллиты соответствующих оксидов, равномерно распределённые в частице; при избытке $\text{ZrO}(\text{OH})_2$ синтезируются частицы, состоящие из ядра смешанных оксидов $\text{Zr}_{(1-x)}\text{Al}_x\text{O}_{(2-x/2)}$, покрытых оболочкой из ZrO_2 ; при избытке $\text{Al}(\text{OH})_3$ синтезируются частицы, состоящие из ядра кристаллитов Al_2O_3 , покрытых оболочкой из смешанных оксидов $\text{Zr}_{(1-x)}\text{Al}_x\text{O}_{(2-x/2)}$.

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

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 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$ с равномерным распределением компонентов внутри частицы. Добавка порошков НП ZrO_2 , полученных методом НРС, к коммерческим порошкам $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$ микронных размеров позволяет на 100°C снизить температуру спекания керамики. Свободное спекание прессовок синтезированных композиционных порошков $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ 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 относительно быстро 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).

Методы исследования: в работе применен комплекс современных методов характеристики 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 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 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 °С, 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, XVI 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 (3 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.

1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА НАНОПОРОШКОВ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ

Синтез наноразмерных порошков оксидов металлов осуществляется многими методами [1, 2, 3, 4]. Широко распространенными методами синтеза нанопорошков являются химические методы. Они позволяют варьировать морфологию (размер и форму), кристаллическую структуру и химический состав частицы (в случае многокомпонентной системы). Основные преимущества этих методов перед другими – низкая себестоимость и возможность производства порошков заданного состава в промышленных масштабах. Однако нанопорошки, полученные таким образом, имеют высокую степень агрегации, а также широкий диапазон размеров, как первичных частиц, так и агломератов. Методы, связанные с быстрым удалением растворителя, дают возможность избежать вышеуказанных недостатков.

Химический метод синтеза нанокристаллических оксидных порошков представляет собой двухстадийный процесс, заключающийся в получении прекурсора с его последующей термической обработкой до оксида. Химические методы синтеза включают различные реакции и процессы, в том числе осаждение, термическое разложение или пиролиз, газофазные химические реакции, восстановление, гидролиз, электро-осаждение. Регулирование скоростей образования и роста зародышей новой фазы осуществляется за счет изменения соотношения количества реагентов, температуры процесса, состава раствора и др.

Способ осаждения заключается в выделении различных соединений металлов из растворов их солей с помощью осадителей. Продуктом осаждения различных соединений металлов из растворов их солей с помощью осадителей являются высокодисперсные частицы гидроксидов металлов. В качестве осадителя используют растворы щелочей натрия, калия и другие. Этим методом можно получать порошки сферической, игольчатой, чешуйчатой или более развитой формы с размером частиц до 100 нм. Химический метод по сравнению с физическими методами синтеза дает возможность получения наноматериалов при относительно низких температурах.

В связи с этим, основной акцент при обзоре сделан на методах получения порошков оксидов металлов из растворов.

В соответствии с темой диссертации, для обзора были выбраны три направления:

получение нанопорошков оксида алюминия, оксида циркония и комбинированных порошков на основе смесей этих оксидов. В рамках каждой главы литературного обзора рассмотрены также свойства этих оксидов.

1.1 Способы получения нанопорошков оксида алюминия

1.1.1 Свойства оксида алюминия

Материал на основе Al_2O_3 отличается высокой коррозионной стойкостью, устойчив к воздействию большинства органических и неорганических кислот и солей. Основные области его применения - машиностроение, медицина, электротехника, авиационная и космическая промышленность [5, 6].

Оксид алюминия является единственной оксидной керамикой, широко используемой в форме одиночного кристалла. Оксид алюминия Al_2O_3 – белый тугоплавкий материал, температура плавления 2044°C , температура кипения 3530°C , плотность $3,99 \text{ г/см}^3$, по твердости близок к алмазу [7], имеет несколько кристаллических модификаций (таблица 1.1) [8, 9]: α -, β - и γ -модификации глинозема, причем α - и γ - Al_2O_3 представляют собой чистый оксид алюминия, а β -модификация – соединение оксида алюминия со щелочными и щелочноземельными оксидами. Кубический γ - и гексагональный β - Al_2O_3 являются нестабильными модификациями, которые при нагреве свыше 1500°C переходят в α - Al_2O_3 [10]. Корундовой технической керамикой называется керамика, содержащая более 95% α - Al_2O_3 [11].

Таблица 1.1 – Типы фаз и кристаллических систем Al_2O_3 [12, 13]

Фаза	Кристаллическая структура	Фаза	Кристаллическая структура
α	Гексагональная	δ	Тетрагональная
γ	Кубическая	θ	Моноклинная
η	Кубическая	κ	Ромбическая
χ	Гексагональная		

Порошки нанокорунда используются для создания различных видов керамики, в частности нанокерамики с низкой температурой спекания, прозрачной керамики, для создания матрицы органических или металлических слоев, как наполнители, как порошки для производства абразивов, как добавки в красках и ламинатах, для создания

супертонких высокотемпературных изоляторов, в структуре изолирующих высокую температуру красок, мембран фильтрации и др. [14, 15].

α -форма оксида алюминия ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) обладает набором таких свойств, как высокая твердость, хорошая теплопроводность, отличная коррозионная стойкость, низкая плотность, сохранение прочности в широком диапазоне температур, электроизоляционные свойства, невысокая стоимость относительно других керамических материалов [16, 17, 18]. Все эти свойства делают материал незаменимым при изготовлении коррозионностойких, износостойких, электроизоляционных и термостойких изделий для самых различных отраслей промышленности [19].

Негативная сторона комплекса физико-механических свойств Al_2O_3 – самая низкая трещиностойкость в ряду производимых конструкционных керамик [20]. На рисунке 1.1 [21], представлены типы фаз и кристаллических систем оксида алюминия, переходящих друг в друга при изменении температуры.

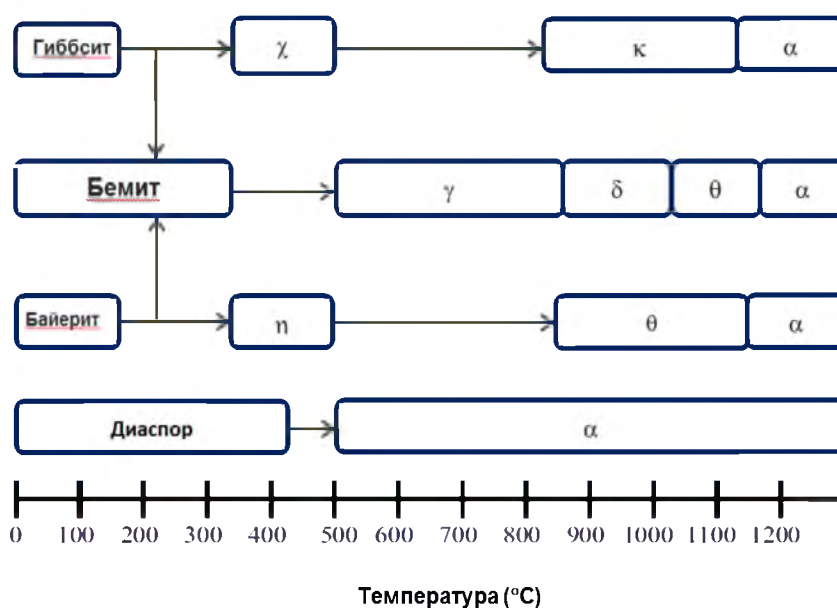


Рисунок 1.1 Структурная трансформация глинозема и гидроксида алюминия [21]

Материалы на основе оксида алюминия отличаются по прочности и химической стойкости в зависимости от содержания основной фазы и примесей (таблица 1.2).

Видно, что с увеличением содержания Al_2O_3 в керамическом материале от 94 до 99,6 % значительно улучшаются его механические и эксплуатационные свойства. Например, плотность керамики увеличивается с 3,6 до 3,9 г/см³; твердость от 12 до 17 ГПа.

Таблица 1.2 – Основные свойства керамических материалов на основе $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [22].

Свойства	Al ₂ O ₃ 94-96%	Al ₂ O ₃ 95-97%	Al ₂ O ₃ 98-99%	Al ₂ O ₃ 98-99,6%
Плотность, г/см ³	3,6-3,7	3,65-3,75	3,8-3,85	3,8-3,9
Твердость, ГПа	12-13	13-14	15-16	15-17
Прочность при изгибе, МПа	300-330	320-350	330-380	350-400
Прочность при сжатии, МПа	2000-2200	2000-2300	2000-2400	2000-2400
Теплопроводность при 20 -100°C, Вт/мК	20-25	22-25	27-34	28-33
Коэффициент линейного термического расширения при 20 - 1000 °C, 10 ⁻⁶ K ⁻¹	7,0-8,0	7,0-8,0	7,0-8,0	7,0-8,0
Максимальная температура эксплуатации, °C	1500	1500	1800	1700

1.1.2 Синтез оксида алюминия из растворов

В работе [23] описано получение наночастиц оксида алюминия методом гомогенного осаждения. Для получения нанопорошков α -Al₂O₃ раствор готовили путем растворения Al(NO₃)₃· 9H₂O и Al₂(SO₄)₃·18H₂O в дистиллированной воде, концентрацию Al³⁺ в растворе довели до 10 ммоль/л и 0,5 ммоль/л, соответственно. Затем добавляли раствор CO(NH₂)₂, мольное соотношение CO(NH₂)₂/Al³⁺ было 100. После интенсивного перемешивания в течение 30 минут реакционную смесь нагревали до температуры 95°C с постоянной скоростью 2°C/мин, а затем выдерживали при этой температуре в течение 3 часов для осаждения. Полученный осадок промывали пять раз дистиллированной водой, а затем три раза безводным спиртом, и сушили при температуре 60°C.

Было установлено, что полученные частицы Al(OH)₃ имеют сферическую форму, их диаметр при концентрации Al³⁺ 10 ммоль/л находился в диапазоне 300 - 600 нм, а при концентрации 0,5 ммоль/л – 60–90 нм. Следовательно, диаметр частиц Al(OH)₃ может быть изменен путем корректировки концентрации Al³⁺ в растворе (рисунок 1.2).

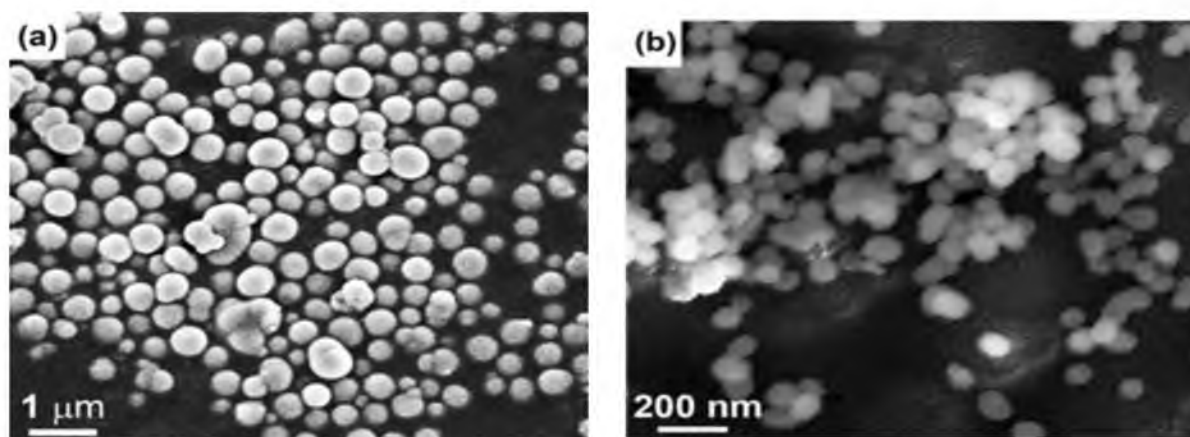


Рисунок 1.2 – СЭМ-изображения наночастиц Al_2O_3 , полученных методом гомогенного осаждения. Концентрация Al^{3+} в растворе (а) 10 ммоль/л; (б) 0,5 ммоль/л чистый газ [23].

Авторы [24] показали возможность использования полиэтиленгликоля (ПЭГ) при получении наноструктурированных порошков Al_2O_3 методом осаждения. Источником алюминия в этом случае являлся $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ в присутствии полиэтиленгликоля (ПЭГ-2000). Результаты показали, что ПЭГ играет существенную роль в процессе образования порошков $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с размером частиц 10–15 нм (рисунок 1.3); его

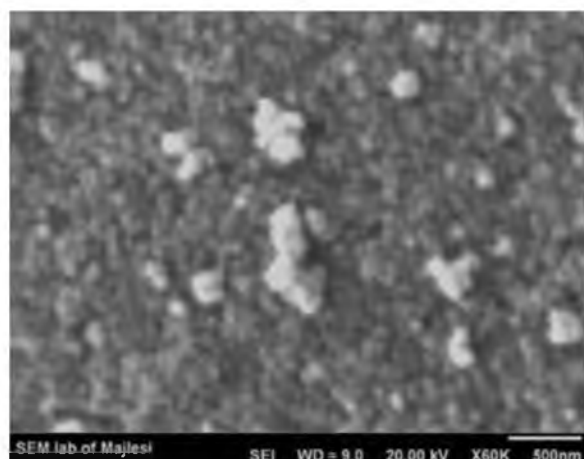


Рисунок 1.3 – СЭМ-изображения наночастиц Al_2O_3 , полученных методом осаждения с использованием ПЭГ [24]

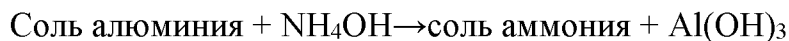
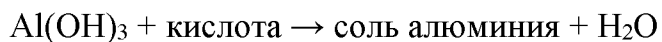
использование позволяет избежать образования агломератов во время осаждения.

Преимущества методов химического осаждения из раствора - возможность получения высокоплотных и чистых материалов, удовлетворительная воспроизводимость по составу и морфологии при достаточно высоких скоростях осаждения, простота и низкая стоимость.

1.1.3 Золь-гель технология синтеза оксида алюминия

Первый этап золь-гель (ЗГ) процесса синтеза керамических порошковых материалов на основе $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ – получение устойчивых зольей γ -моногидроксида алюминия [25]. Для этого твердый гидроксид (бемит или псевдобемит) переводят в коллоидный раствор, заряжая поверхность твердых частиц за счет адсорбции на ней ионов водорода или многовалентных металлов (Al^{3+} , La^{3+} и т.д.) [26]. Необходимо получить как можно более тонкодисперсные и хорошо окристаллизованные частицы,

т.к. это обеспечивает стабильность зольей во времени, высокую однородность смешения и эффективность действия добавок (стабилизаторов размера растущих частиц). Существуют три промышленных способа получения бемита, в которых технический гидроксид алюминия подвергается нитратной, сульфатной или алюминатной обработке:



Однако эти способы дают относительно грубодисперсные продукты, которые невозможно пептизировать. Стабильные коллоидные растворы бемитного состава впервые получены в 1973 г. Иолдасом, применившим алкоксиды алюминия в качестве исходного сырья. При гидролизе в горячей воде (80-90%) они дают осадки бемита, пептизируемые кислотами с образованием полупрозрачных устойчивых во времени зольей. Алкоксиды (алкоголяты) – металлоорганические соединения алюминия, в которых металл связан с алкильным радикалом через атом кислорода.

Для реализации ЗГ технологии, прежде всего, необходима высокая воспроизводимость результатов гидролиза [27]. Для этого используют большой избыток воды, что позволяет избежать перегрева смеси и получить стабильный состав продуктов (соотношение от 1:100 до 1:50) при температуре выше 80 °С. После отгонки спирта с водяным паром образуются рыхлые осадки гидроксида, которые можно отделить от жидкой фазы. В результате формируются упорядоченные бемитные кристаллы размером от 10 до 20 нм. Механизм гидролиза алкоксидов алюминия зависит от вида спиртового радикала, т.е. от степени ковалентности связи $\text{Me} - \text{O} - \text{R}$, температуры, примесей и др. Осадки, полученные гидролизом алкоксидов алюминия с добавлением ионов, заряжающих поверхность частиц (H^+ , Al^{3+} , La^{3+} и т.п.), пептизируют сильными кислотами - HNO_3 , HCl , HClO_4 , не обладающими комплексообразующими свойствами. Для пептизации непригодны HF , HI , H_2SO_4 , H_3PO_4 .

В объеме золя при пептизации возникают агрегаты, состоящие из большого числа микрочастиц, которые объединяются с образованием сплошной сетки. В результате золь теряет текучесть, превращаясь в студнеобразную массу – гель. Именно в этот момент закладывается основа структуры конечного продукта. По мере удаления воды вязкость геля нарастает, при этом гель обладает сильными тиксотропными свойствами.

Концентрация твердого Al_2O_3 меняется в геле от 1 до 25% масс, в зависимости от вида электролита.

Авторы [28] синтезировали порошки Al_2O_3 золь-гель методом. Синтез проводили из химических соединений разной природы - неорганической (AlCl_3) и органической ($\text{Al}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3$). Порошки, полученные после сушки геля, были подвергнуты термообработке при температуре 1000°C и 1200°C в течение 2 часов (рисунок 1.4).

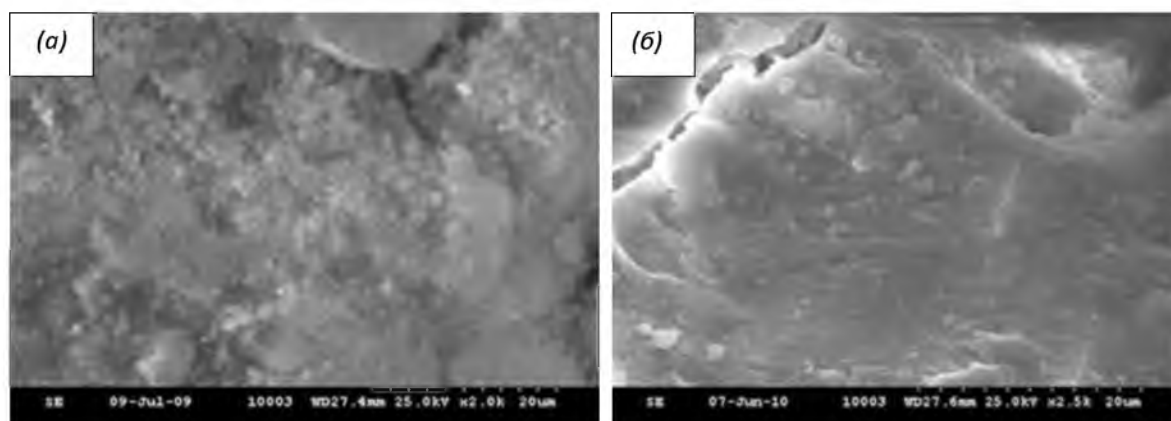


Рисунок 1.4 – СЭМ-изображения наночастиц Al_2O_3 , полученных золь-гель методом, с термообработкой при температуре 1000°C в течение 2 ч с использованием предшественников AlCl_3 (a) и $(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3\text{Al}$ (б) [28]

Золь-гель метод имеет серьёзные недостатки: он не обеспечивает монодисперсности частиц, не позволяет получать двумерные и одномерные наноструктуры и контролировать их параметры анизотропии; этим методом нельзя синтезировать пространственно-упорядоченные структуры, состоящие из наночастиц, расположенных на одинаковом расстоянии друг от друга. Получение требуемых систем невозможно из-за химического взаимодействия прекурсоров или продуктов синтеза с гелеобразующим агентом [29].

Быстрый и дешевый способ синтеза широкого спектра различных нанопорошков методом золь-гель технологии с полиакриламидным гелем представлен в работах [30, 31]. Прекурсорами в этом случае являлись $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ и AlCl_3 . Синтез наночастиц проводили растворением соответствующего количества этих солей с последующим добавлением мономеров акриламида (AM) и N,N'-метилден-бисакриламида (MBAM) в молярном соотношении AM:MBAM 22:1. Затем к раствору добавляли инициатор и катализатор. Наблюдали быструю полимеризацию с образованием прозрачного полимерного геля без осадка. Полученные образцы затем подвергали термической обработке.

Было обнаружено, что в способе с использованием полиакриламидного геля полимерные сетки могут эффективно ингибировать агрегацию порошков при высоких

температурах [32]. Таким образом, из-за высокой температуры прокаливания α - Al_2O_3 (от 1100 до 1200 °C), защита полимерными сетками от термической деструкции имеет решающее значение для создания заданной морфологии и размера частиц.

РЭМ изображение порошков оксида алюминия, полученных с использованием различных скоростей нагрева (рисунок 1.5), показывает, что низкая скорость нагрева дает более мелкие частицы.

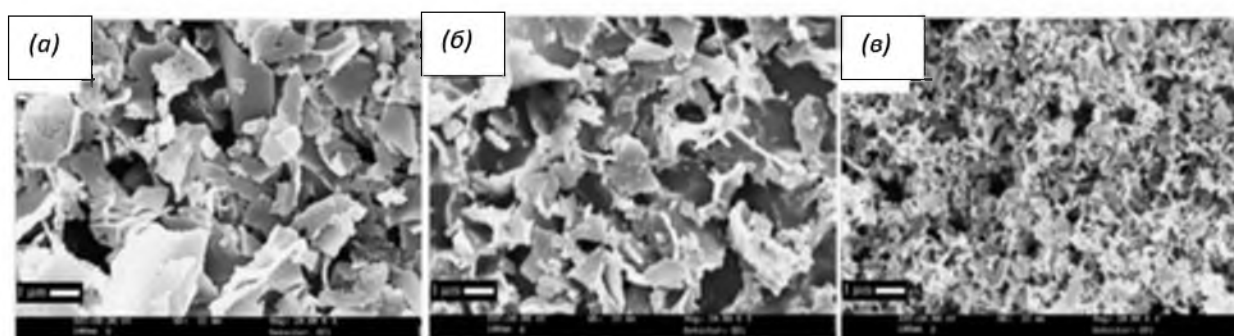


Рисунок 1.5 – РЭМ изображения порошков α - Al_2O_3 , полученных при различных скоростях нагрева (а) 20 (б) 10 и (в) 5 °C / мин [32]

Дифракционные картины Al_2O_3 свидетельствуют о том, что наночастицы имеют кристаллическую γ - Al_2O_3 фазу с кубической симметрией. По данным РФА также было обнаружено, что частицы Al_2O_3 имеют кубическую кристаллическую фазу со средним размером кристаллитов 5 нм.

1.1.4 Синтез оксида алюминия гибридными методами

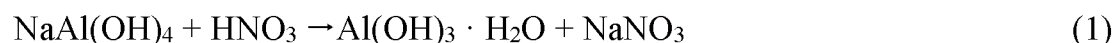
Под гибридными понимают методы, в которых комбинируют растворные методы, при которых готовят раствор или суспензию прекурсора, и применение какой-либо установки для выделения наночастиц, например, нанораспылительной суши, пиролиза.

Распыление с пиролизом является эффективным методом синтеза широкого спектра керамических наночастиц [33].

Авторы [34] получали с помощью пиролиза наноразмерные частицы оксида алюминия из нитратных растворов. Аморфный гидратированный оксид алюминия осаждали при pH 7. Характерный белый осадок $\text{Al}(\text{OH})_3$ отфильтровывали с помощью фильтровальной бумаги, промывали несколько раз дистиллированной или деионизированной водой до освобождения от нитрата натрия и непрореагировавших компонентов.

Далее осадок $(\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$ растворяли в 500 мл 1M HNO_3 для получения

раствора нитрата алюминия. Схематическое представление подготовки алюмината показано в уравнениях (1) и (2):



На рис. 1.6 показана схема распыления пиролизом [34]. Распыленные капли нитрата алюминия вводятся в зону, где формируется оксид за счет взаимодействия с горячим воздухом. После завершения полного цикла наночастицы Al_2O_3 собираются в сборниках.

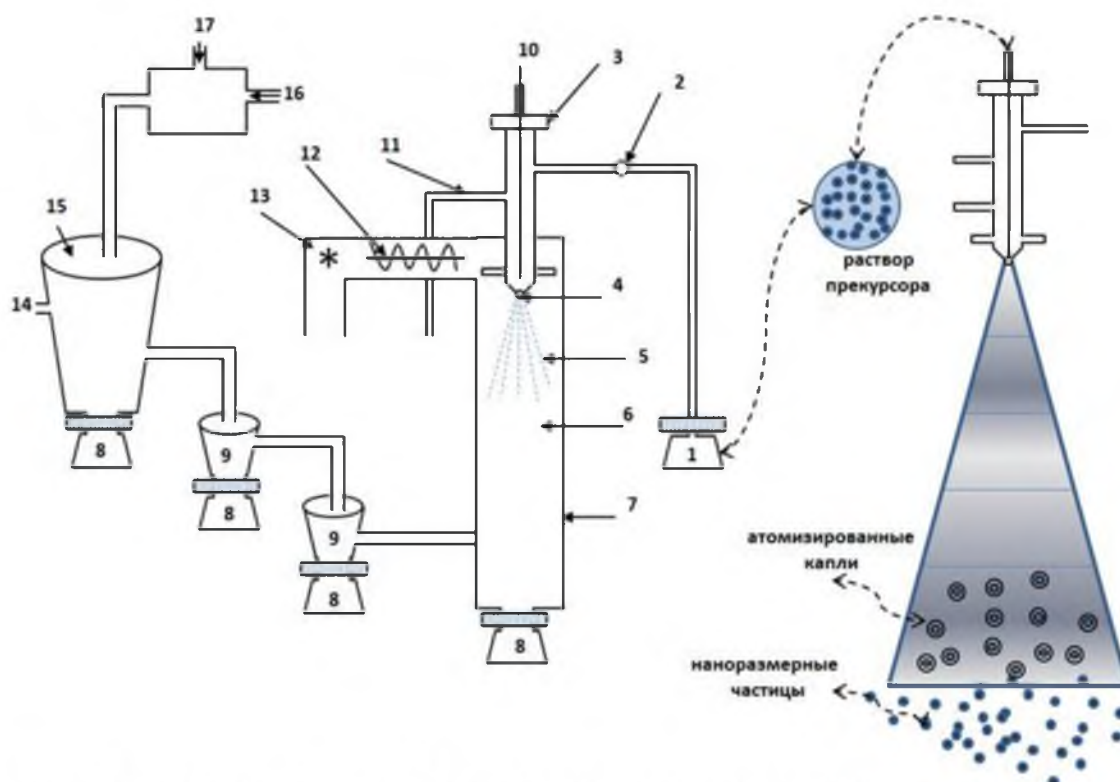


Рисунок 1.6 - Схема распыления с пиролизом: 1 – сосуд с исходным реагентом, 2 – насос, 3 – предварительное сопло, 4 – основное сопло, 5 – спрей, 6 – поток воздуха, 7 – камера, 8 – сборник, 9 – циклон, 10 – блокировка, 11 – ввод сжатого воздуха, 12 – нагреватель, 13 – вентилятор, 14 – ввод сжатого воздуха, 15 – отходящий газ, 16 – сушилка, 17 – ввод воды [34]

По изображениям, полученным с использованием просвечивающего электронного микроскопа (рисунок 1.7) можно сделать вывод о том, что все частицы имеют правильную форму шаров со средним размером частиц 25 нм. При этом по гистограмме видно, что диапазон распределения частиц по размерам достаточно узок.

Также одним из самых распространенных методов получения высокодисперсных порошков оксида алюминия является плазмохимический синтез. Авторы [35] в своей работе получали наноразмерные частицы из системы $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ с использованием плазмохимической установки полезной мощностью 4,4 кВт

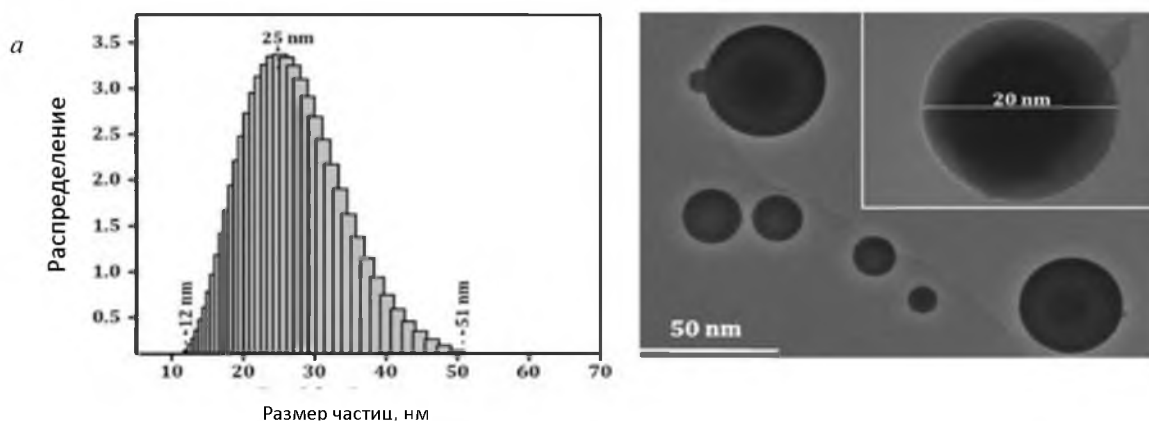


Рисунок 1.7 - Характеристика Al_2O_3 наночастиц, полученных распылением пиролизом, а) гистограмма распределения частиц по размерам, б) ПЭМ-изображения [43]

В качестве прекурсора для получения оксида алюминия использовали порошок металлического алюминия, который окисляли в потоке воздушной плазмы. Получение оксида хрома проводили окислением его карбонила $\text{Cr}(\text{CO})_6$, который вводился в реактор также в порошкообразном состоянии. Авторами было установлено, что, полученный в результате реализации метода, оксид алюминия представляет собой смесь различных кристаллических модификаций Al_2O_3 с преобладанием δ -фаз и θ -фаз, удельной поверхностью $22 \text{ м}^2/\text{г}$ и формой частиц, близкой к сферической (рисунок 1.8). Оксид хрома либо образует с Al_2O_3 твердый раствор, либо формирует отдельную фазу. Средний размер частиц Al_2O_3 составляет 70 нм. Суммарная удельная поверхность образцов $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ не превышает $18 \text{ м}^2/\text{г}$.

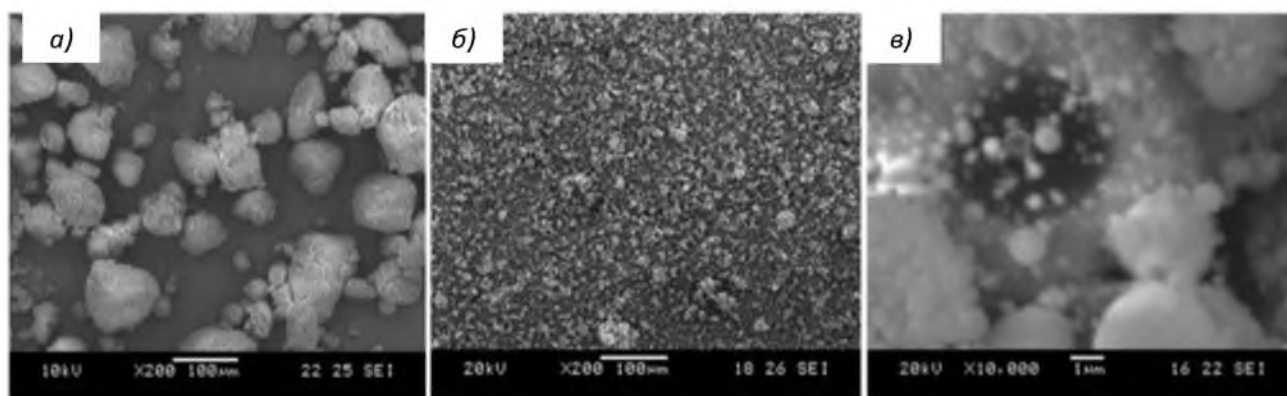


Рисунок 1.8 - РЭМ изображение (а) гранулированных порошков Al_2O_3 , полученных на плазмохимической установке разной мощности (б) 3,2 кВт (в) 4,52 кВт [35]

В работе [36] использовали азот в качестве газа плазмы, аргон в качестве газ-носителя порошка Al_2O_3 с расходом 0,208 и 0,033 г/с, соответственно. Средний размер полученных частиц составлял около 87 нм. Также был получен гранулированный порошок оксида алюминия с размером частиц 50 мкм.

Сравнивая различные способы получения наноразмерного оксида алюминия можно сделать следующее заключение. Среди методов, позволяющих получать относительно крупные партии порошков можно выделить плазмохимический способ. При необходимости получения частиц высокой чистоты с контролируемой морфологией лучшие характеристики дают гибридные методы, например, распыление пиролизом.

1.2 Способы получения нанопорошков оксида циркония

1.2.1 Свойства оксида циркония

Диоксид циркония может существовать в трех модификациях: моноклинной (*m*), кубической (*c*), и тетрагональной (*t*) [37, 38]. Показано, что моноклинная фаза ZrO_2 стабильна до температуры $1170^{\circ}C$; при температуре выше $1170^{\circ}C$ она преобразуется в тетрагональную, а затем при $2370^{\circ}C$ – в кубическую симметрию. Кубическая симметрия сохраняется до температуры плавления $2680^{\circ}C$. Форма решётки для каждой фазы представлена на рисунке 1.9 [39, 40].

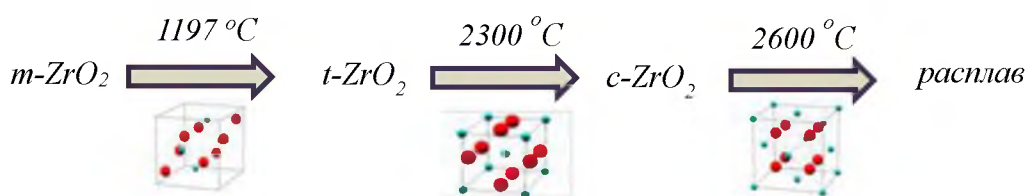


Рисунок 1.9 - Фазы ZrO_2 [39]

Диоксид циркония (ZrO_2) характеризуется такими свойствами, как [41, 42] :

- высокая твердость;
- отличная коррозионная стойкость;
- самая высокая трещиностойкость среди керамических материалов;
- низкая теплопроводность;
- сохранение прочности в широком диапазоне температур;
- возможность использования в качестве твердого электролита.

Все эти свойства делают материал незаменимым при изготовлении коррозионностойких, износостойких и термостойких изделий для самых различных отраслей промышленности [43, 44].

Диоксид циркония (ZrO_2) является чрезвычайно огнеупорным материалом, обладает химической инертностью и устойчивостью к коррозии [45]. Керамика на основе диоксида циркония (ZrO_2), частично стабилизированного оксидом иттрия (Y_2O_3), выделяется среди других конструкционных керамик высокими прочностными показателями и трещиностойкостью при сохранении устойчивости к коррозии и износу.

Высокое значение коэффициента термического расширения способствует сочленению деталей из диоксида циркония с металлическими и стальными деталями, имеющими близкие значения КТР.

Негативная характеристика $ZrO_2(Y_2O_3)$ – деградация механических свойств под воздействием влаги при температурах до $300^\circ C$ [46].

В меньшей степени этот недостаток присущ корунд-циркониевым композиционным керамикам (КЦК) $Al_2O_3-ZrO_2(Y_2O_3)$. Твердость КЦК материалов превосходит аналогичный показатель диоксида циркония за счет вклада высокотвердой Al_2O_3 -компоненты. Аналогичное утверждение справедливо и для коэффициента теплопроводности.

Существует несколько типов циркониевых керамик:

1. Стабилизированный диоксид циркония CSZ (*Cubic Stabilized Zirconia*), количество добавки MgO , CaO должно быть более 15–20 мол %, Y_2O_3 – более 10 мол %. Они имеют низкие прочностные характеристики (предел прочности при изгибе ($\sigma_{изг}$) не более 250 МПа) и находят применение как огнеупорный материал, прозрачная керамика и пр. [47, 48].

2. Керамика, упрочненная диоксидом циркония ZTC (*Zirconia Toughened Ceramic*). Дисперсные частицы $t-ZrO_2$ распределены в керамической матрице и стабилизируются сжимающими напряжениями [49, 50].

3. Композиции $Al_2O_3-ZrO_2$ (ZTA: *Zirconia Toughened Alumina*). Оптимальные механические характеристики достигаются при содержании ZrO_2 около 15 об % [51, 52]: $\sigma_{изг}$ до 1000 МПа [53, 54].

4. Частично стабилизированный диоксид циркония PSZ (*Partially Stabilized Zirconia*), объемное содержание t -фазы составляет около 40%, а 60 % - моноклинная фаза [55, 56]. Прочностные характеристики: $\sigma_{изг}$ до 1500 МПа. [57, 58].

5. Тетрагональный диоксид циркония Y-TZP (*Tetragonal Zirconia Polycrystals*) [59, 60]. Материалы из Y-TZP используют в качестве конструкционных, при изготовлении медицинских имплантов [61, 62].

Физические и механические свойства некоторых материалов на основе оксида циркония представлены в таблице 1.3.

Таблица 1.3. Основные свойства материала на основе ZrO_2 [63, 64]

Свойства	Модификации			
	$ZrO_2 + Y_2O_3$	$ZrO_2 + MgO$	$ZrO_2 + CaO$	$ZrO_2 + Al_2O_3$
Плотность, г/см ³	5,8-6,05	5,6-5,7	5,6-5,7	5,4-5,6
Открытая пористость, %	0	0	0	0
Твердость, ГПа	13-14	12-14	12-14	13-14

Свойства	Модификации			
	ZrO ₂ + Y ₂ O ₃	ZrO ₂ + MgO	ZrO ₂ + CaO	ZrO ₂ + Al ₂ O ₃
Прочность при изгибе, МПа	300-1000	500-600	500-600	1900-2100
Прочность при сжатии, МПа	2000-2200	1800-1900	1800-1900	1900-2100
Теплопроводность при 20-100°C, Вт/мК	2,0-2,5	2,0-2,5	2,0-2,5	5-7
Коэффициент линейного термического расширения при 20-1000°C, 10 ⁻⁶ K ⁻¹	10-11	10-11	10-11	5-7
Максимальная температура эксплуатации, °C	1000-2400	1000-1100	1000	1000-1650

1.2.2 Синтез нанопорошков оксида циркония из растворов

Одним из методов синтеза нанопорошков оксида циркония из растворов является глюкотермический метод. Он позволяет получать мелкие, высокой чистоты и стехиометрии частицы одно- и многокомпонентных оксидов металлов [65, 66]. Кроме того, если условия процесса, такие как pH, концентрация растворенного вещества, температура и время реакции, тип растворителя тщательно контролируют, можно получить керамические частицы требуемой формы и размера [67].

В работе [68] предложена экспериментальная схема синтеза порошков диоксида циркония глюкотермическим методом (рисунок 1.10). Циркониевый прекурсор осаждали из раствора 0,1 моль/л ZrCl₂O · 8H₂O медленным добавлением водного NH₄OH при интенсивном перемешивании, pH исходных растворов варьировалась от 7 до 11. Осадок промывали, как минимум, пять раз в этаноле, центрифугировали и повторно диспергировали в 200 мл этиленгликоля при энергичном перемешивании. Полученную суспензию помещали в емкость из нержавеющей стали объемом 1 л, находящуюся под давлением. Затем реактор нагревали до температуры 270°C в течение 6 часов со скоростью нагрева 10 °C/мин.

Средний размер синтезированных наночастиц диоксида циркония находился в диапазоне 5-10 нм (рисунок 1.11).



Рисунок 1.10 – Экспериментальная схема синтеза порошков диоксида циркония глюкотермическим методом [68]

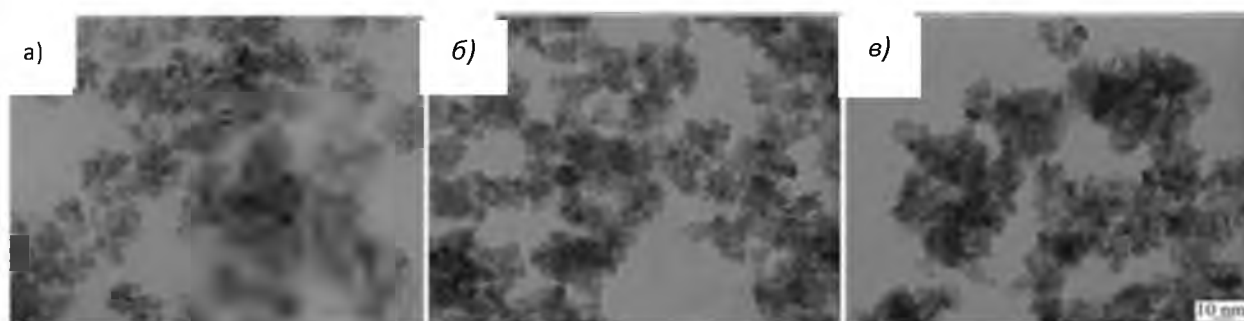
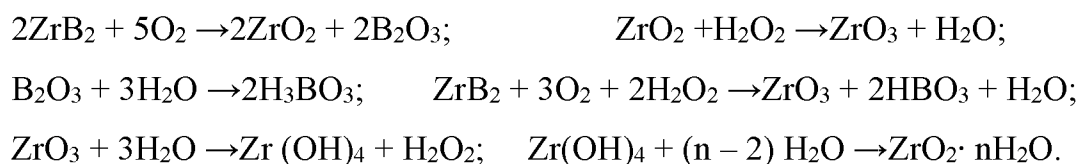


Рисунок 1.11 – ПЭМ-изображения частиц диоксида циркония, синтезированных при разных значениях pH: (а) pH = 7, (б) pH = 9, (в) pH = 11 [68]

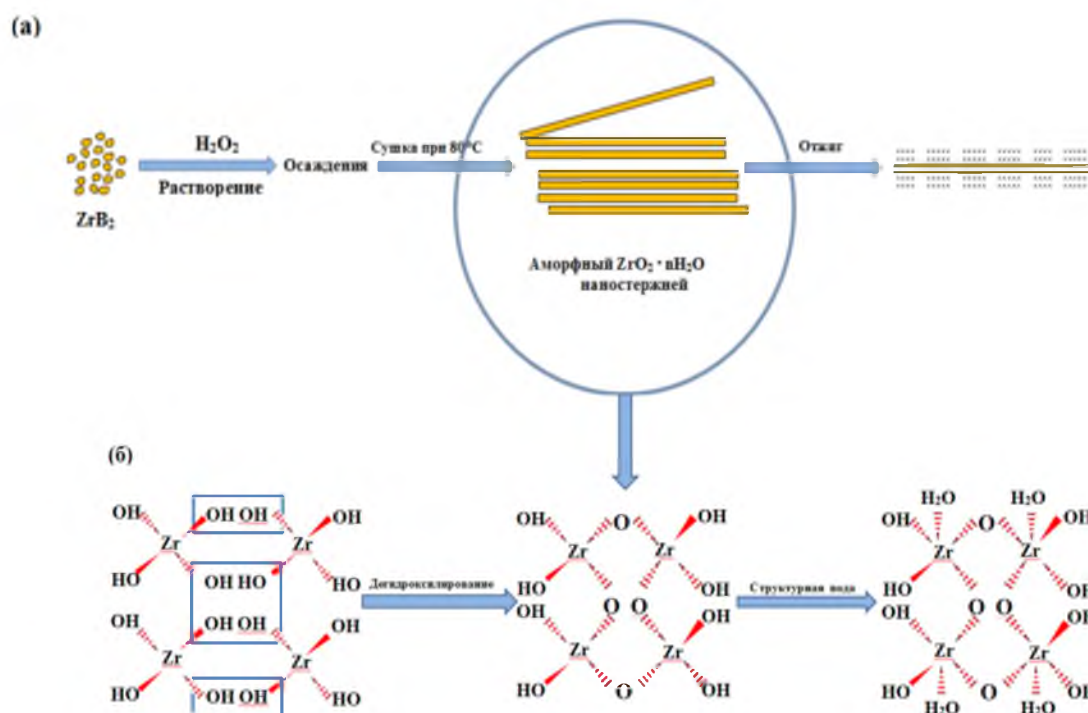
Способ получения наночастиц ZrO_2 с использованием в качестве восстановителя водного экстракта из листьев *Acalypha Indica* (Лисохвоста Индийского) предложен в работе [69]. Экстракт из растения готовился двумя способами: в первом случае порошок высушенных листьев (20 г) кипятили в 200 мл бидистиллированной воды в течение 30 минут, фильтровали, фильтрат хранили в холодильнике при температуре 40°C (экстракт 1); во втором случае использовали аппарат Сокслета, в который помещали 20 г порошка листьев в 250 мл дистиллированной воды и нагревали при 70°C в течение 3 часов (экстракт 2). Синтез наночастиц ZrO_2 осуществляли смешиванием 50 мл 0,1 М водного раствора оксонитрата циркония и 10 мл экстракта листьев *Acalypha Indica* с последующим перемешиванием при 800°C в течение 2-х часов. Частицы были

сформированы после того, как раствор упарили в воздушной вакуумной печи при 200 °С в течение 2 часов. Рентгенограммы показывают, что наночастицы ZrO_2 имеют моноклинную структуру. Методом сканирующей электронной микроскопии установлено, что средний размер наночастиц составлял от 20 до 100 нм. Анализ ИК-Фурье спектров показал, что образец имеет высокую оптическую плотность в диапазоне длин волн 508–498 см^{-1} . В результате работы был сделан вывод, что синтез наночастиц ZrO_2 с использованием экстракта листьев *Acalypha Indica* может быть альтернативой химического синтеза.

Получение оксида циркония гидротермическим методом будет проиллюстрировано на примере работы, опубликованной в 2014 году группой китайских ученых [70]. Исходным веществом служил ZrB_2 , из которого приготавливали хиральные *m*- ZrO_2 палочки по следующей схеме:



При осуществлении данных реакций следует проводить подбор соответствующего давления. Процесс получения *m*- ZrO_2 приведен на рисунке 1.12.



Так же гидротермальный способ получения наночастиц оксида циркония рассмотрен в работе [19]. Описанный процесс включает несколько стадий:

- гидроксид циркония получали осаждением из 1 М раствора ZrOCl_2 с 12М $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, осадок промывали дистиллированной водой до отрицательной реакции на хлорид-ионы и значения pH 7 и сушили при температуре 100°C,
- гидроксид циркония получали путем добавления ZrOCl_2 к 0,5 М раствору NaOH. Осадок не отмывали от продуктов реакции нейтрализации, подвергали обработке ультразвуком ($\nu = 3,5$ кГц) в течение 30 минут с непрерывным механическим перемешиванием.
- суспензию получали путем растворения ZrOCl_2 в смеси этанол - HCl с добавлением $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ для регулирования pH. Отношение $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$: HCl в смеси было 3:2.

Гидротермальный процесс проводили в стальном автоклаве с тефлоновым покрытием при 160–240°C в течение 4–72 часов. Раствор NaOH или кислотнo-спиртовой раствор использовали в качестве гидротермального раствора. Наночастицы, полученные по методу 1, имеют тетрагональную модификацию с размером частиц около 20 нм.

Анализ данных электронной микроскопии показал, что образующиеся наночастицы близки к сферическим с узким распределением по размерам. Гидротермическая обработка состава 2, проведенная при температуре 200°C в течение 24–72 часов в растворе NaOH приводит к некоторым изменениям в процессах обезвоживания и кристаллизации в гидротермальных условиях.

Во втором случае получено два типа частиц: стержнеобразные частицы, имеющие диаметр 50 нм и длину 100 нм и значительно более мелкие частицы, по форме близкие к сферическим.

Синтез наночастиц ZrO_2 с применением ионной жидкости предложен в [71]. В качестве ионной жидкости использовали трифторметансульфонат 1-этил-3-метилимидазолия (EmimTfO). Синтез осуществляли следующим образом: соединение циркония $\text{Zr}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ в количестве 0,05 ммоль добавляли к 1 л раствора, содержащего 1301,2 мг EmimTfO , смесь обрабатывали ультразвуком в течение 10 мин. Затем добавляли 3,78 мг NaBH_4 и бесцветный раствор нагревали до 140°С в течение 12 часов. Затем выделяли осадок центрифугированием. Центрифугированный продукт промывали этанолом и сушили под вакуумом при комнатной температуре в течение 12 часов. Методом сканирующей электронной микроскопии установлено, что осадки представляют собой смесь нанопластин, наностержней и ограненных частиц. Размеры

частиц находятся в диапазоне от 100 нм до десятков микрометров.

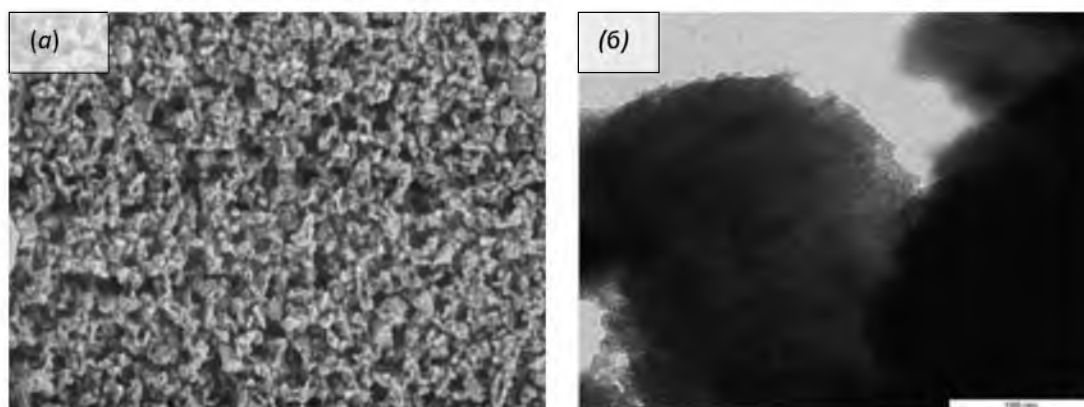


Рисунок 1.13 – (а) РЭМ-изображения порошков диоксида циркония (2 μм) и (б) ПЭМ-изображения порошков диоксида циркония [71]

При 120 °С преобладают наностержни, при 140°С - пластинчатая форма частиц. Это показывает, что температура оказывает существенное влияние на минерализацию. Высказано предположение, что пластинчатые частицы могут образовываться в результате агрегации более мелких частиц с размером около 15-30 нм (рисунок 1.13).

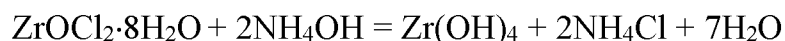
На основании данных ИК-спектроскопии сделан вывод, что молекулы ионной жидкости адсорбируются на поверхности частиц, обеспечивая электростерическую защиту коллоидного типа, поэтому не требуются дополнительные стабилизирующие вещества. Водородные связи возникают между C(Emim)+)-H-OZrO. Таким образом, ионная жидкость играет двойную роль растворителя и стабилизирующего агента.

В исследовании [72] синтез наночастиц ZrO_2 тетрагональной структуры осуществлен сонохимическим методом. Синтез нанокомпозита цирконий (IV)-изофталевая кислота осуществлен путем смешивания раствора пентагидрата нитрата цирконилхлорида $ZrO(NO_3)_2 \cdot 5H_2O$ (1 ммоль) и KI (1 ммоль) в метаноле (10 мл) и раствора изофталевой кислоты (1 ммоль) в метаноле (10 мл) с последующей обработкой полученного раствора ультразвуком в течение 30 минут до получения однородной смеси. Желтый осадок отделяли центрифугированием и промывали водой и ацетоном. Аналогично проведен синтез с использованием в качестве растворителя этиленгликоля гидротермальным методом. Далее нанокомпозит прокаливали при 700 °С в течение 4 часов в атмосфере воздуха. Полученный порошок содержит 99% наночастиц ZrO_2 . Исследование полученного продукта проведено методами сканирующей электронной микроскопии, рентгеновской порошковой дифракции и ИК-спектроскопии. Размер частиц оценивается между 51-22 нм в случае использования

в качестве растворителя этиленгликоля.

1.2.3 Золь-гель технология синтеза оксида циркония

Золь-гель технология является перспективным, экономичным и экологически чистым методом получения нанопорошков ZrO_2 . Примером [73] является осаждение гидроксида циркония из раствора $ZrOCl_2$ в результате реакции с аммиаком:



Согласно результатам РФА порошков диоксида циркония, полученных при различных температурах, показано что при температуре $500^\circ C$ имеется большее количество тетрагональной фазы, при $600^\circ C$ и $700^\circ C$ имеется моноклинная фаза [74–67]. По морфологии после температур $700^\circ C$ частицы представляют собой нанострежни (рисунок 1.14).

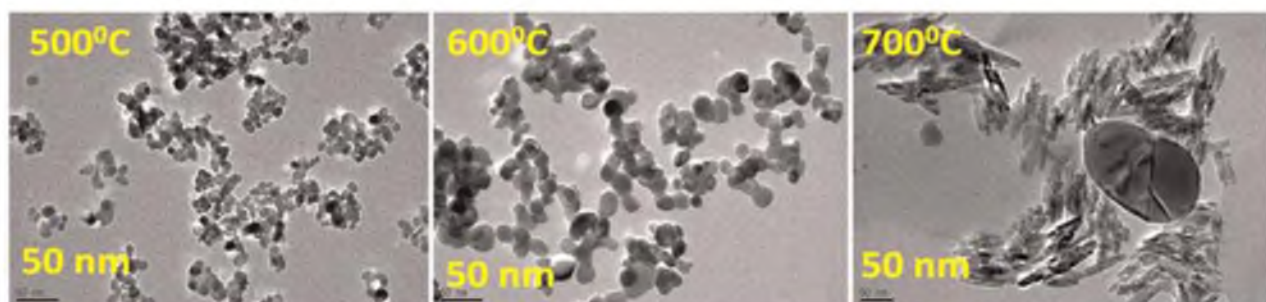
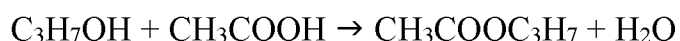
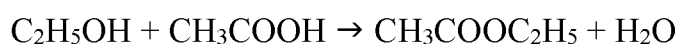


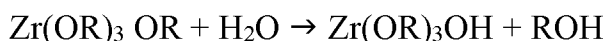
Рисунок 1.14 – ПЭМ-изображения частиц диоксида циркония, синтезированных при разных температурах: (а) $500^\circ C$, (б) $600^\circ C$, (в) $700^\circ C$ [73]

В настоящее время проявляется большой интерес к золь-гель технологии получения керамики, и она несомненно будет распространяться на производство композитов с керамическими матрицами.

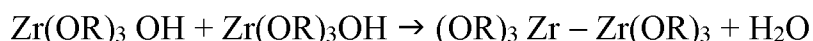
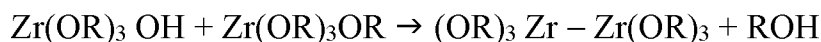
В работе [75] диоксид циркония получали золь-гель методом путем гидролиза $Zr(OC_3H_7)_4$. Однако $Zr(OC_3H_7)_4$ обладает высокой реакционной способностью и гидролиз приводит к неконтролируемому осаждению полидисперсных порошков. Чтобы обойти эту трудность, предложено использовать реакцию этерификации, которая уравнивает гидролиз раствора. Реакции этерификации протекают по следующим уравнениям:



Гидролиз выражается уравнением:



Конденсацию можно представить уравнениями:



где, R – C₃H₇

Далее (OR)₃Zr–Zr(OR)₃ смешивали с изопропиловым спиртом в мольном соотношении 1 : 15. Готовили катализатор - 1,0 H₂O : 0,6 HNO₃ : 7,5 изопропиловый спирт. К полученной смеси добавляли уксусную кислоту (соотношение уксусная кислота: Zr = 2). Реакцию проводили при перемешивании в течение 2 часов. Размер полученных наночастиц находится в интервале от 20 до 60 нм.

1.2.4 Синтез оксида циркония гибридными методами

Авторы [76] показали возможность получения оксида циркония с использованием распыления с пиролизом. К 250 мл нитрата цирконила ZrO(NO₃)₂ добавляли 250 мл бидистиллированной или деионизированной воды и получали гомогенный раствор нитрата циркония, который использовался в качестве исходной фазы при пиролизе распыляемого вещества. Наноразмерные частицы ZrO(NO₃)₂ выдерживали при 673–773 К для получения частиц ZrO₂, затем собирали в сборниках. Общий выход составлял 72 ± 5%.

По данным РФА было установлено, что синтезированные наночастицы ZrO₂ имеют 96% моноклинной и 4% тетрагональной структуры. Средний размер кристаллитов моноклинной кристаллической фазы составляет 18 нм, размер зерна тетрагональной фазы 26 нм (рисунок 1.15).

Пиролиз имеет некоторые преимущества перед другими методами: легкое масштабирование для массового производства, равномерная морфология с сыпучей структурой и контролируемым размером частиц. Кроме того, распылительный пиролиз является одним из прямых процессов конверсии нитрата алюминия и циркония в наночастицы Al₂O₃ и ZrO₂.

На основании анализа публикаций по методам синтеза наноразмерного диоксида циркония можно сделать тот же вывод, как и в случае оксида алюминия: при необходимости получения частиц высокой чистоты с контролируемой морфологией лучшие характеристики дают гибридные методы, например, распыление пиролизом.

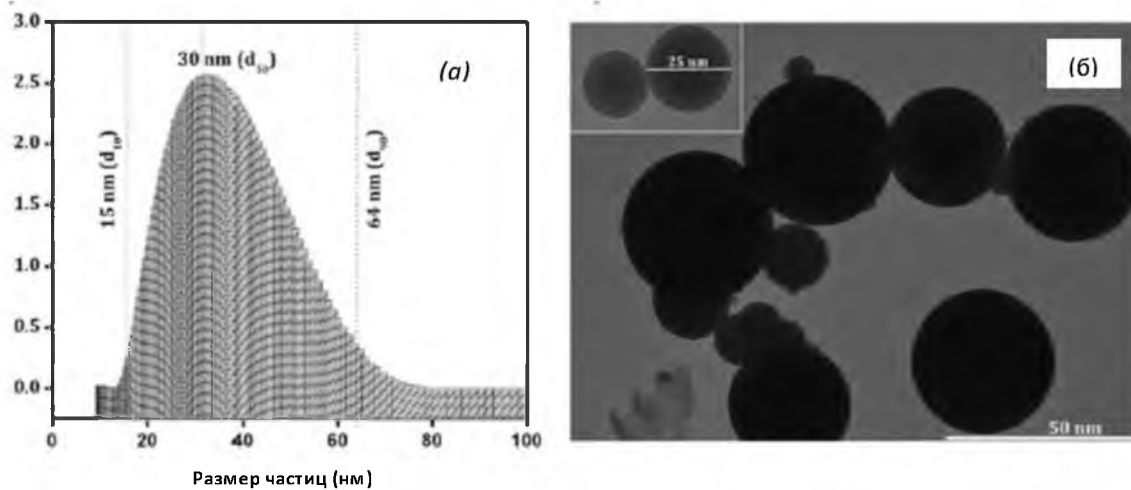


Рисунок 1.15 – Характеристика наночастиц ZrO_2 , полученных пиролизом нитрата оксидиркония при распылении раствора:
 а) гистограмма распределения частиц по размерам и б) ПЭМ-изображения [76]

1.3 Способы получения композиционных нанопорошков $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$

1.3.1 Свойства керамики $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$

При комбинации двух компонентов ZrO_2 и Al_2O_3 получают твердую и прочную корундо-циркониевую керамику [77, 78]. За счет вклада высокотвёрдого Al_2O_3 происходит стабилизация фаз оксида циркония [79, 80].

Эти материалы используются во многих областях, но особенно их применение актуально для медицины: из них изготавливают зубные протезы, импланты. Например, можно отметить изделия компании Rauschert (Германия) – керамика марки RAPAL 200 AZ [81]. Добавка 15 вес % ZrO_2 способствует существенному повышению прочности на изгиб по отношению к чистому оксиду алюминия Al_2O_3 .

Функциональные свойства материалов на основе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ определяются наличием метастабильной тетрагональной $t\text{-ZrO}_2$ фазы в их составе и однородностью структуры. Алюмоксидная матрица, сформированная на основе ультрадисперсной фазы Al_2O_3 , способна блокировать рост включенных в нее наночастиц ZrO_2 , что понижает вероятность зародышеобразования моноклинной $m\text{-ZrO}_2$ фазы при термической обработке материала [82].

Для получения композиционных порошков используются различные способы, такие как синтез из растворов, механохимический синтез, обратное осаждение и распылительный пиролиз.

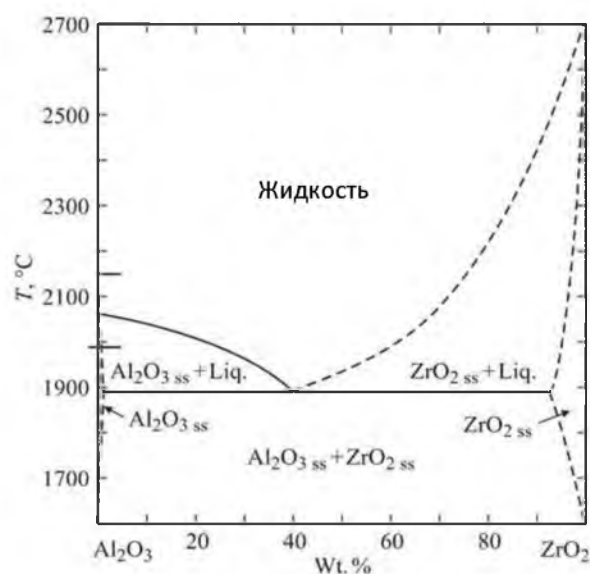


Рисунок 1.16 – Равновесная фазовая диаграмма системы $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ [83]

На рисунке 1.16 представлена фазовая диаграмма системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, полученная авторами [83].

Эвтектика наблюдается при температуре 1866°C и 40% массы ZrO_2 . Твердый раствор диоксида циркония при эвтектической температуре содержит до $1,1 \pm 0,3$ % массы Al_2O_3 . Энтальпия плавления этой эвтектики 1080 ± 90 Дж/г. Чистый ZrO_2 переходит из моноклинной в тетрагональную фазу при $1162 \pm 7^\circ\text{C}$, насыщенный твердый раствор ZrO_2 с

добавлением $0,7 \pm 0,2$ % масс Al_2O_3 – при $1085 \pm 5^\circ\text{C}$. Обратные переходы происходят с гистерезисом, соответственно, при 1055 ± 5 и $995 \pm 5^\circ\text{C}$. Энтальпия превращения чистого ZrO_2 из моноклинной в тетрагональную фазу составляет 42 ± 5 Дж/г и 30 ± 5 Дж/г для насыщенного твердого раствора ZrO_2 . Содержание ZrO_2 менее 2,0 об.% является недостаточным для реализации необходимого эффекта трансформационного упрочнения зерен Al_2O_3 и межфазных границ [84].

1.3.2 Золь-гель технология синтеза нанопорошков $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$

В работе [85] порошки $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (1:1) получали методом золь-гель синтеза (рисунок 1.17), молярное отношение спирт:вода:кислота:алкоксид = 80:30:0,3:1. Алюминий и безводный этанол непрерывно смешивали в реакционном сосуде в течение 20 минут в инертной атмосфере азота.

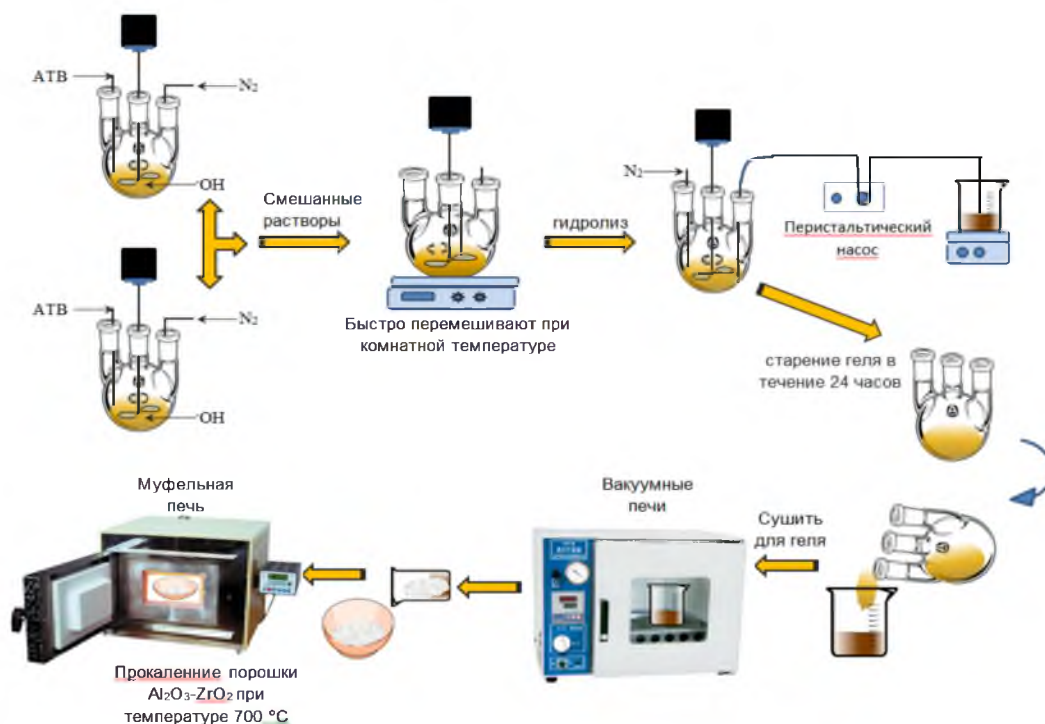


Рисунок 1.17 - Принципиальная схема получения $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ с помощью золь-гель метода [85]

В другом сосуде прекурсор циркония (IV) и соответствующее количество этанола также смешивали в инертной атмосфере азота в течение 20 минут. Затем оба раствора интенсивно смешивали при комнатной температуре в течение 2 часов, пока не получится прозрачный раствор. Водный раствор HNO_3 добавляли четыре раза в количестве 0,06, 0,1, 0,15 и 0,26 мл/мин в реактор, содержащий этанол и алкоксид. Гель выдерживали в течение 24 часов и сушили в вакуумной печи. Исходный этап термической обработки состоял из сушки порошка при 120°C в течение 1 часа со

скоростью нагрева $1^{\circ}\text{C}/\text{мин}$, начиная с комнатной температуры. Полученный порошок прокаливали при 700°C в течение 2 часов при скорости нагрева $0,5^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. На рисунке 1.20 представлена принципиальная схема проведения экспериментов для получения порошка $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ золь-гель методом. Эта же схема была использована и для смешанных оксидов, полученных с изопропанолом и изобутанолом.

Наблюдалось уменьшение среднего размера пор от $69 \text{ \AA}$ до $48 \text{ \AA}$ при использовании в качестве растворителя этанола. В случае использования в качестве растворителя изопропанола или изобутанола средний диаметр пор снижался с $88 \text{ \AA}$ до $54 \text{ \AA}$.

На рисунке 1.18 представлены термогравиметрические (ТГА) и дифференциальные термические кривые (ДТА) смешанных оксидов $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, где в качестве растворителя использовался этанол. При добавке воды со скоростью $0,06 \text{ мл}/\text{мин}$.

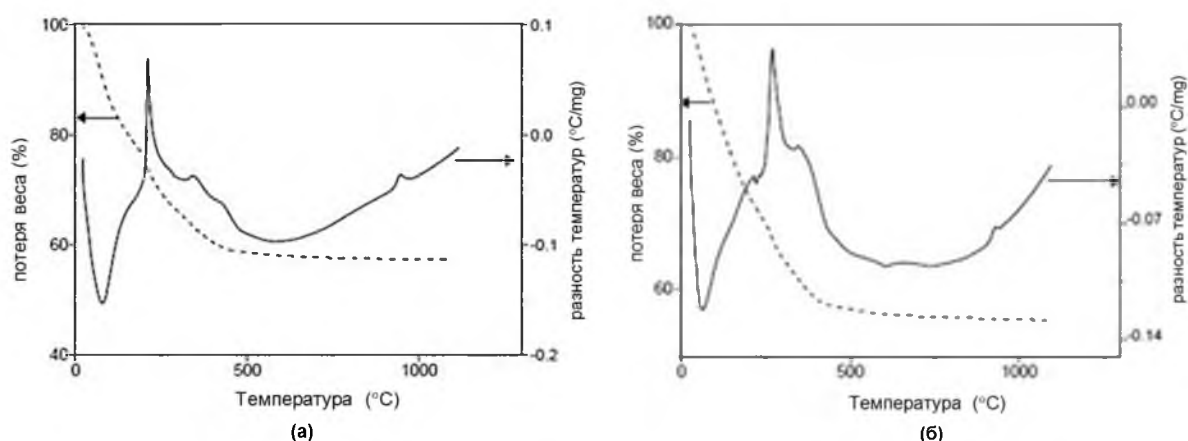


Рисунок 1.18 - ТГА кривые смешанных оксидов $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, в качестве растворителя использовался этанол [85]

На рисунке 1.18, а, зона кривой ДТА в интервале температур $21\text{--}180^{\circ}\text{C}$ соответствует эндотермическому изменению, приводящему к обезвоживанию порошков $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$. Зона в интервале температур $180\text{--}250^{\circ}\text{C}$ является экзотермической и может быть связана с началом сгорания органических групп.

В третьей зоне в температурном интервале от $250\text{--}291^{\circ}\text{C}$ разложение, которое является экзотермическим, соответствует ликвидации химически связанной воды. Четвертая зона разложения в диапазоне температур $291\text{--}374^{\circ}\text{C}$ соответствует общему сгоранию органических соединений. На кривой ДТА наблюдается небольшой экзотермический пик в диапазоне температур $374\text{--}481^{\circ}\text{C}$. Этот сигнал связан с образованием тетрагональной фазы ZrO_2 . Зона в интервале температур $481\text{--}637^{\circ}\text{C}$ соответствует эндотермическому изменению в связи с превращением дегидроксилированного бемита $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. А в интервале температур $850\text{--}1091^{\circ}\text{C}$

происходит экзотермическое изменение, которое вызвано преобразованием ZrO_2 из тетрагональной фазы в моноклинную.

На рисунке 1.19 представлены микрофотографии, полученные при исследовании порошков $Al_2O_3-ZrO_2$ с помощью сканирующего электронного микроскопа, где можно увидеть образование агломератов. Результаты показали, что размер частиц увеличивается при увеличении скорости добавления воды. При скорости добавления воды 0,06 мл/мин агломераты состоят в основном из одинаковых по размеру частиц (рисунок 1.19, а), при минимальной скорости добавления воды 0,26 мл/мин наблюдается образование дисперсных несферических частиц с зубчатыми кромками (рисунок 1.19, б). Самая низкая скорость добавления воды привела к более высокой степени полимеризации за счет длительного времени реакции и к более однородному размеру частиц.

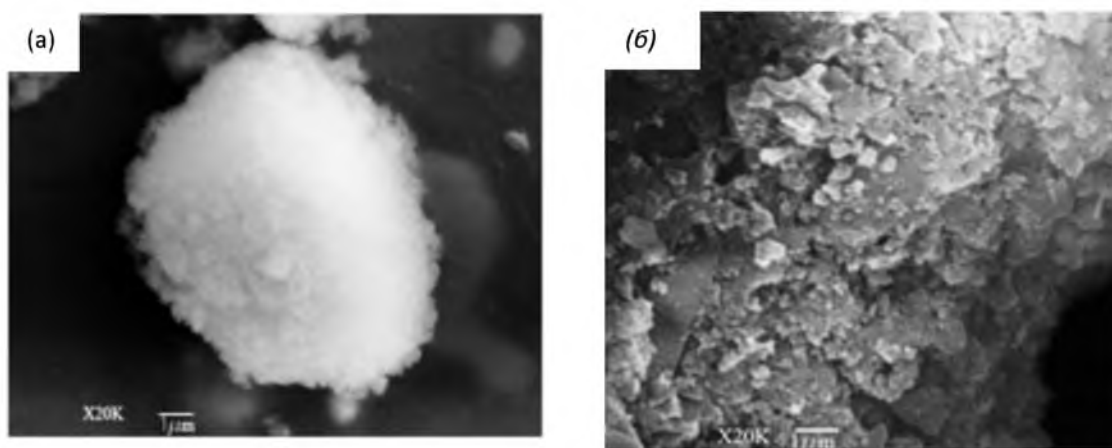


Рисунок 1.19 – РЭМ - изображения (20,000x увеличения) порошка на основе $Al_2O_3-ZrO_2$ (прокаленный при 700 °C), полученного с этанолом в качестве растворителя, скорость добавления воды: а) 0,06 мл/мин; б) 0,26 мл /мин [85]

Основное различие наблюдалось при использовании трех разных растворителей. Использование этанола в качестве растворителя позволяет получать узкое распределение пор по размерам и высокую удельную поверхность, пригодную для реакций, где участвуют малые молекулы. Тогда как использование изобутанола в качестве растворителя генерирует наивысший средний диаметр пор и, следовательно, низкую удельную поверхность. Результаты ИК-ТГА-ДТА и РФА показали, что свойства порошка, полученного с использованием этанола в качестве растворителя, идентичны с порошками, полученными с остальными растворителями.

1.3.3 Синтез $Al_2O_3-ZrO_2$ из растворов

Существует метод, который позволяет получать наноразмерные порошки с

помощью синтеза при окислении растворов. Данный процесс обеспечивает высокую чистоту кристаллических продуктов с заданным составом и структурой.

В работе [86] наноразмерные композиты были синтезированы при окислении водных растворов, содержащих стехиометрическое количество соответствующего нитрата металла, нитрата аммония и глицина. Стехиометрический состав окислительно - восстановительной смеси рассчитывался на основе общей окислительной и восстановительной валентности. Водный раствор, содержащий окислительно - восстановительную смесь, помещали в предварительно нагретую до 400°C муфельную печь, где его доводили до кипения, сопровождавшегося окислением с получением соответствующих оксидов.

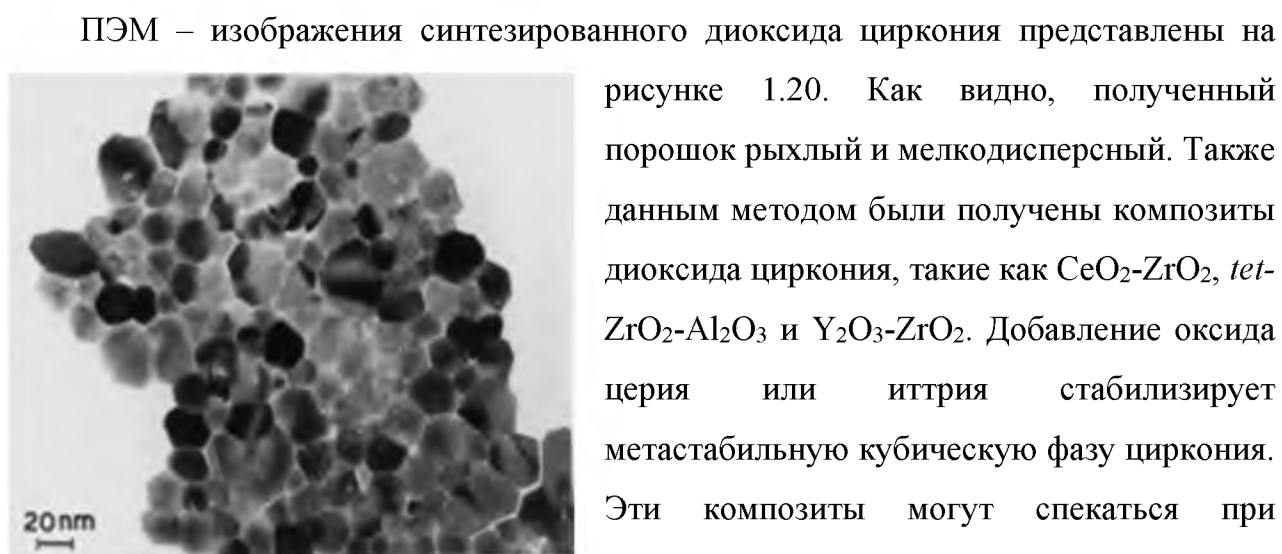


Рисунок 1.20— ПЭМ изображения оксида циркония, полученного окислением растворов и при 400°C [86]

Как видно, полученный порошок рыхлый и мелкодисперсный. Также данным методом были получены композиты диоксида циркония, такие как $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$, *tet*- $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$. Добавление оксида церия или иттрия стабилизирует метастабильную кубическую фазу циркония. Эти композиты могут спекаться при пониженных температурах (1000-1200 °C) [87, 88].

Метод, в котором глицин используется в качестве активатора, хорошо подходит для подготовки наноразмерного диоксида циркония и его композитов.

В работе [89] в качестве исходного материала использовали водные растворы $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Смешанный гидрогель получали путем добавления водного раствора NH_3 , смешанного в соотношении 1:1, и выдержке при температуре 25°C с непрерывным перемешиванием. Вязкость геля постепенно увеличивалась и, наконец, достигала постоянного значения при pH 8,7. Затем гели выдерживали при комнатной температуре в течение 48 часов, промывали несколько раз дистиллированной водой для удаления посторонних примесей и фильтровали. Осадок на фильтре сушили при температуре 40°C в течение 48 ч. Высушенный гель отжигали в муфельной печи при

температуре 900°C, затем выдерживали 4 ч на воздухе и подвергали мокрому размолу в ацетоне в течение 24 ч в сосуде из полиэтилена низкого давления с помощью шариков из высокочистого оксида циркония. Порошок вновь сушили при 4°C.

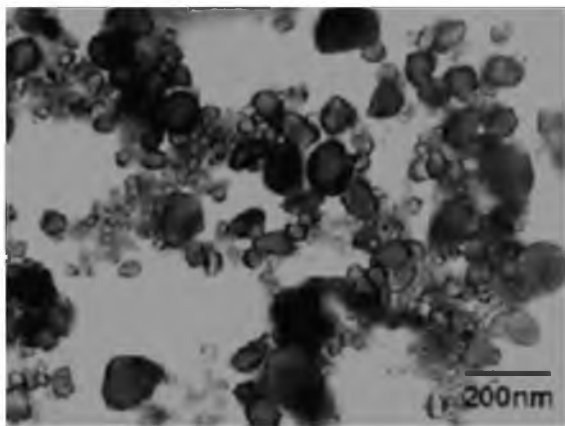


Рисунок 1.21 – ПЭМ - изображение частиц состава 95%Al₂O₃-5%ZrO₂ (моль) Порошки прокаливали при 900°C в течение 4 ч [89]

Порошки, представленные на рисунке 1.21, синтезировали с использованием 95%Al₂O₃-55%ZrO₂ (моль) и прокаливали при температуре 900 °C в течение 4 ч. Размер большинства частиц оказался в диапазоне 20-200 нм, они имеют сферическую форму. На ПЭМ – изображении видна высокая мезопористость частиц.

В работе [90] при получении композиционного продукта на основе Al₂O₃-ZrO₂ в качестве прекурсоров использовали нитрат алюминия (Al(NO₃)₃ · 9H₂O), карбамид CO(NH₂)₂ и нитрат циркония Zr (NO₃)₄ · 5H₂O.

Стехиометрическое количество нитрата алюминия, нитрата циркония и карбамид растворили в 50 мл деионизированной воды до получения прозрачного раствора. Раствор выдерживали на плитке, чтобы испарить больше половины содержащейся воды. Далее этот раствор помещали в индукционную электропечь с мощностью 900Вт.

Несколько минут спустя, гелеобразная структура разрослась и начала выделять большие объемы газов. Другими словами, произошло самораспространяющееся окисление. Продукт реакции обрабатывали при температурах 600 °C, 1000 °C, 1200 °C.

Оксид циркония кристаллизуется при низкой температуре. При температуре 600 °C в качестве основного содержания обнаружены фазы *tet*-ZrO₂ и *mon*-ZrO₂. У образцов чистого Al₂O₃ кристаллическая фаза γ-Al₂O₃ появляется при 400°C, затем переходит в γ-Al₂O₃ и после в θ – форму при температуре выше 900 °C и, наконец, стабильная α - фаза наблюдается в образцах, отожжённых при температуре, выше 1200 °C. Результаты РФА анализов образцов, отожжённых при 600°C, показывают, что образец при температуре, ниже 600°C, находится в аморфной фазе.

На рисунке 1.22 представлено изображение, показывающее микроструктурное развитие высокотемпературно-синтезированного композита Al₂O₃-ZrO₂ при различных

температурах обжига.

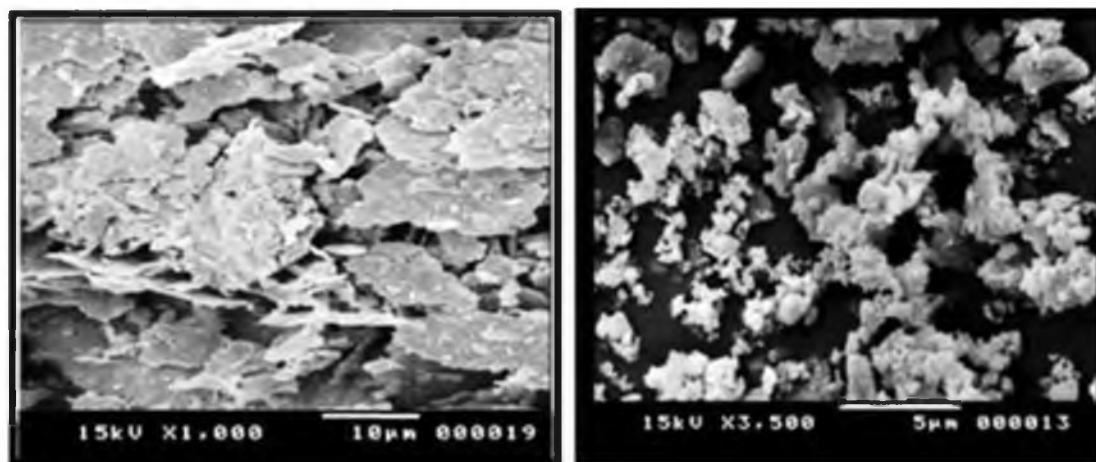


Рисунок 1.22 – РЭМ – изображения нанокompозитных порошков $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ [90]

В работе [91] нанопорошки $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ с содержанием 5-20 мас % ZrO_2 синтезировали с помощью золь - гель метода. $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, оксихлорид циркония и $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ использовали в качестве сырья для подготовки нанопорошка. Концентрация нитрата алюминия 0,5 М. Необходимое количество оксихлорида циркония добавляли в нитрат алюминия до концентрации 5, 10, 15 и 20 мас % оксида циркония. Лимонную кислоту растворяли в деионизированной воде до концентрации 0,5 М. Лимонную кислоту добавляли в смешанный раствор с молярным соотношением 1:1. Раствор непрерывно перемешивали в течение нескольких часов и выдерживали при температуре 60°C, пока он не приобретет желтоватый цвет. Затем стабилизированный золь нитрата - цитрата быстро нагревали до 80°C. Золь становился прозрачным вязким гелем. Гель подвергали термообработке при 200°C в течение 2 часов. Готовый прекурсор измельчали в порошок и прокаливали при различных температурах в течение 2 ч в печи.

На рисунке 1.23 представлены ПЭМ - изображения нанопорошка $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (10 и 15 мас % ZrO_2), отожженного при 1200 °C. Размер частиц более светлого оттенка лежит в области <35 нм. Микрофотографии также показали темные участки нанометрового размера, что относится, вероятнее всего, к агломерированным частицам. Те не менее, даже если они агломерированы, то состоят из мелких кристаллитов с размерами в диапазоне 35-75 нм.

На рисунке 1.24 представлены кривые ДТА и ТГА термического разложения цитратного прекурсора и фазовых переходов оксида алюминия, содержащего 10 массовых процентов оксида циркония.

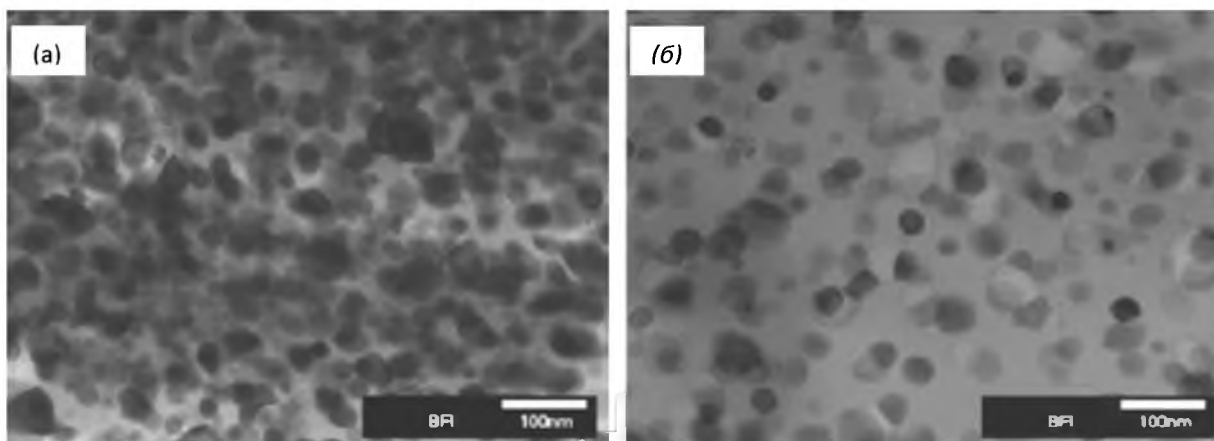


Рисунок.1.23 – ПЭМ - микрофотографии нанопорошков, полученных из предшественников цитрата и прокаленных при 1200°C: (а) Al_2O_3 -10 мас% ZrO_2 и (б) Al_2O_3 -15 мас%. ZrO_2 [91]

При температуре в диапазоне 100°C – 150 °C появляется широкий эндотермический пик, сопровождающийся потерей массы до 9 %, масс, что объясняется испарением физически связанной адсорбированной воды. В области температур 150-700°C максимальный экзотермический пик при 421°C относительно резкий и интенсивный, сопровождается потерей массы, примерно, до 59%, что связано с экзотермической реакцией. Выделяющееся тепло генерируется, регулируя окислительно-восстановительную реакцию, нитрат-анионы действуют как окислитель, а ионы цитрата – как восстановитель.

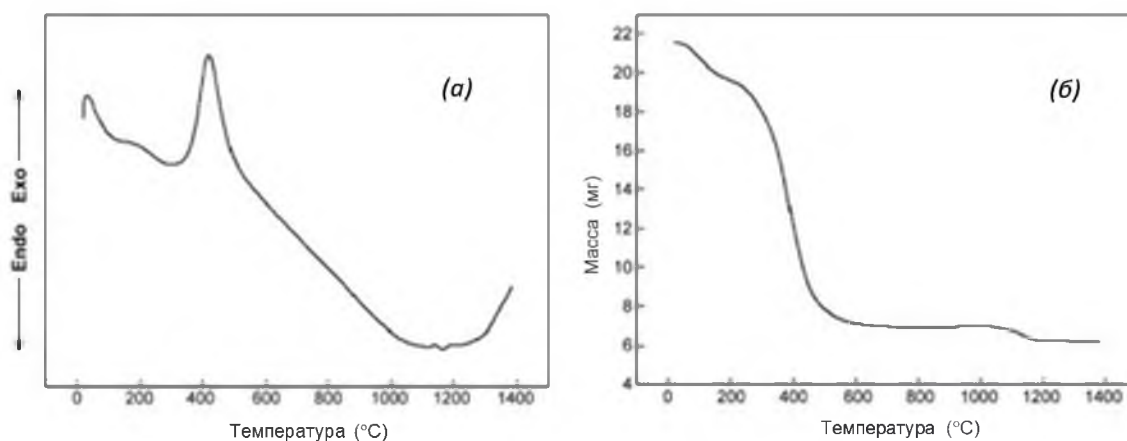


Рисунок. 1.24 – (а) ДТА кривая синтезированного порошка Al_2O_3 -10 мас % ZrO_2 и (б) ТГА кривая синтезированного порошка Al_2O_3 -10 мас % ZrO_2 [91]

В работе [92] образцы ZrO_2 - Al_2O_3 получали следующим образом: 1 М водный раствор нитрата циркониила смешивали с рассчитанным количеством γ - Al_2O_3 , затем добавлялся концентрированный NH_4OH при непрерывном перемешивании. Осаждение завершалось при достижении pH 9. Полученный осадок фильтровали, промывали дистиллированной водой и сушили при комнатной температуре в течение 24 ч, затем

при 120°C в течение 5 ч. Образцы отжигали в течение 3 ч при температуре от 300 до 1000°C. При тех же условиях были получены образцы гидратированного оксида циркония без добавления $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Для сравнения подготовили образцы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и обработали NH_4OH .

РФА показал, что оксид циркония присутствует в аморфном состоянии во всех образцах. После отжига при 400°C и выше наблюдается существенное изменение в фазовом составе образцов. Рентгеновская аморфная фаза полностью исчезает из полученного образца $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ при отжиге выше 400°C, и появляются кристаллические метастабильная тетрагональная (*tet* - ZrO_2) и стабильная моноклинная (*mon*- ZrO_2) фазы диоксида циркония.

Исследования интегральной интенсивности линий *t*- ZrO_2 и *m*- ZrO_2 показывают, что после прокаливания образца в диапазоне температур 400-1000°C тетрагональная фаза ZrO_2 постепенно превращается в моноклинную. Содержание *tet* - ZrO_2 в образце меняется от 45% при температуре прокаливания 400°C до 10 - 15% после прокаливания при 800°C, с полным исчезновением тетрагональной фазы при 1000°C. Аналогичный процесс наблюдается и при отжиге в образцах ZA0 (0 % Al_2O_3) и ZA100 (100% Al_2O_3).

На рисунке 1.25, а представлена термограмма полученных образцов. В бинарных смесях, содержащих ZrO_2 , температура кристаллизации из твердого раствора повышается, когда возрастает концентрация легирующего компонента. По данным ДТА, кристаллизация чистого диоксида циркония в образце ZA0 сопровождается экзотермическим эффектом при 390°C. В случае образца ZA25 наблюдается слабый экзотермический эффект, имеющий максимум при 440°C. В образце (ZA50), на термограмме экзотермический эффект отсутствует. Оксид алюминия в структуре бинарных образцов представлен одной фазой $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. В то же время, образец ZA100 после сушки содержит фазы гиббсита (гидроксид алюминия) и байерита вместе с $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ фазой, что свидетельствует о частичной гидратации оксида алюминия.

Предположительно, определенное количество тригидроксида алюминия формируется также в бинарных образцах, но не обнаруживается с помощью рентгеновской дифракции. Одновременное образование циркония и гидроксида алюминия в условиях синтеза предполагает, что смешанные гидроксиды могут появиться в прекурсорах твердых растворов Al_2O_3 - ZrO_2 .

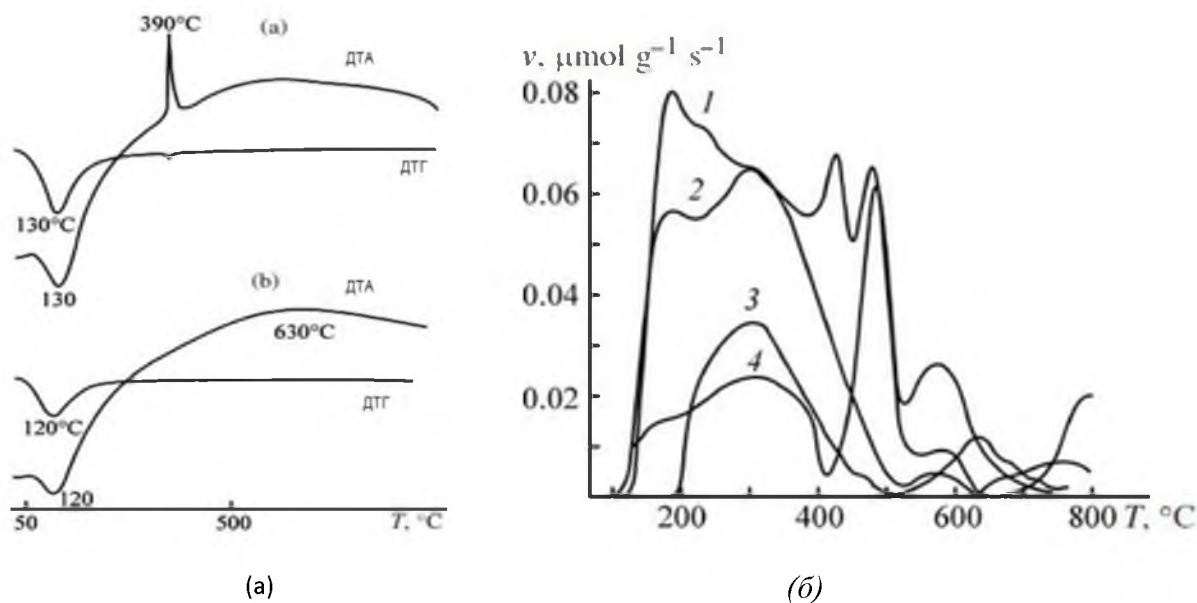


Рисунок 1.25– (а) Термограммы образцов ZA0 (0% Al₂O₃) (а) и ZA50 (50% Al₂O₃) (б).
Данные ТПД NH₃ для образцов, отожжённых при 400°C (б) [92]

Результаты исследований ТПД NH₃ (температура десорбции аммиака) кислотных свойств поверхности образцов приведены на рисунке. 1.26, б. Видно, что ZrO₂ имеет два пика температурной десорбции с максимумами при 490 и 580°C, что соответствует сильным кислотным центрам. Он также содержит определенное количество слабых кислотных центров, характеризующихся десорбцией аммиака в интервале температур 100 – 400°C. Оксид алюминия имеет значительное содержание слабых кислотных центров двух типов, характеризующиеся пиками десорбции примерно при 190 и 310 °C.

Оксидные системы на основе оксидов циркония и алюминия с развитой поверхностью и высокой термостойкостью могут быть синтезированы путем осаждения гидроксида циркония на γ -Al₂O₃. Эта методика обеспечивает формирование хорошо фильтрующихся осадков. Стабильность высокодисперсной тетрагональной фазы ZrO₂ в синтезированных бинарных смесях обеспечивается в диапазоне температур отжига 600 - 1000°C, что объясняется модифицирующим эффектом оксида алюминия. Температура кристаллизации тетрагональной фазы ZrO₂ и его превращение в моноклинную фазу зависит от состава полученных систем.

Структуру пор и кислотные свойства поверхности оксидных систем можно регулировать путем изменения соотношения исходных компонентов. Наибольшая плотность кислотных центров наблюдается в образцах, содержащих 50 мас % ZrO₂.

Авторы работы [93] синтезировали композиционную керамику на основе Al₂O₃

- ZrO_2 путем соосаждения. Образцы были получены при концентрациях ZrO_2 5, 15, 25, 35, 45 и 50 мол % и спекались при температуре между 1200 - 1650°C. Плотность керамики Al_2O_3 - ZrO_2 с различным соотношением оксида циркония составляла 1.579 - 4.506 г/см³. Была разработана методика получения плотной керамики Al_2O_3 - ZrO_2 путем добавления 35 мол % ZrO_2 и спекания при температуре 1650°C.

Исследование микроструктуры полученной керамики проводили методом РЭМ (рисунок 1.26), который показал увеличение размера зерна после высокотемпературного спекания. Размер зерен в керамике Al_2O_3 - ZrO_2 находится между 0,272 – 3,575 нм. В образцах с содержанием ZrO_2 между 5 – 35 мол % меньшие размеры зерна, чем в образцах с концентрацией выше 35 мол % ZrO_2 . При различной концентрации ZrO_2 морфология изменяется, были выявлены, преимущественно, сферические частицы.

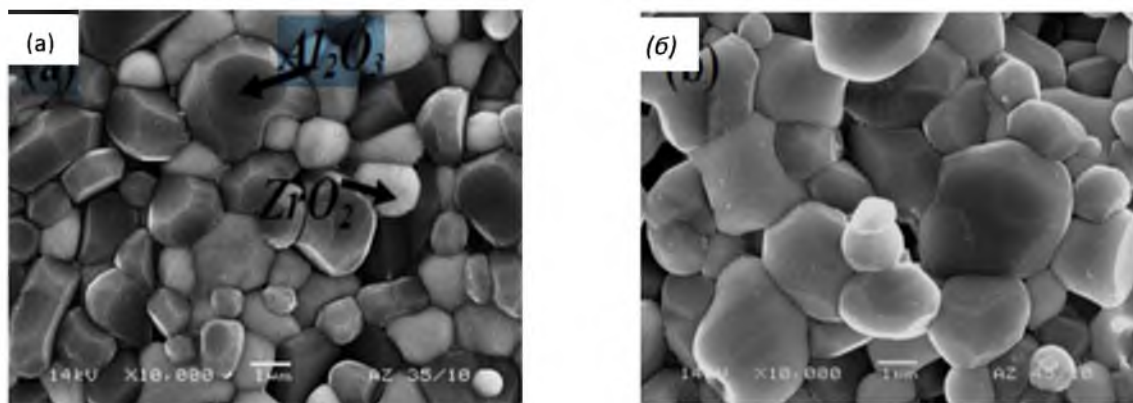


Рисунок 1.26 – РЭМ микрофотография керамики Al_2O_3 - ZrO_2 , спеченной при 1650°C при различных соотношениях ZrO_2 (а) 35 мол % (б) 45 мол % [93]

Метод РФА использовали для выявления особенностей формирования фаз при изменении концентрации ZrO_2 . Рентгеновские дифрактограммы показали, что соотношение $m\text{-ZrO}_2$ и $\text{rhomb-Al}_2\text{O}_3$ является почти постоянным при высокой температуре спекания, а содержание tet-ZrO_2 уменьшилось. РФА показал высокую долю $m\text{-ZrO}_2$, и уменьшение $\text{rhomb-Al}_2\text{O}_3$ при увеличении содержания ZrO_2 .

1.3.4 Синтез $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ гибридными методами

Экспериментальная установка для получения наноматериалов путем испарения мишеней лазерным излучением схематически изображена на рисунке 1.27 [94].

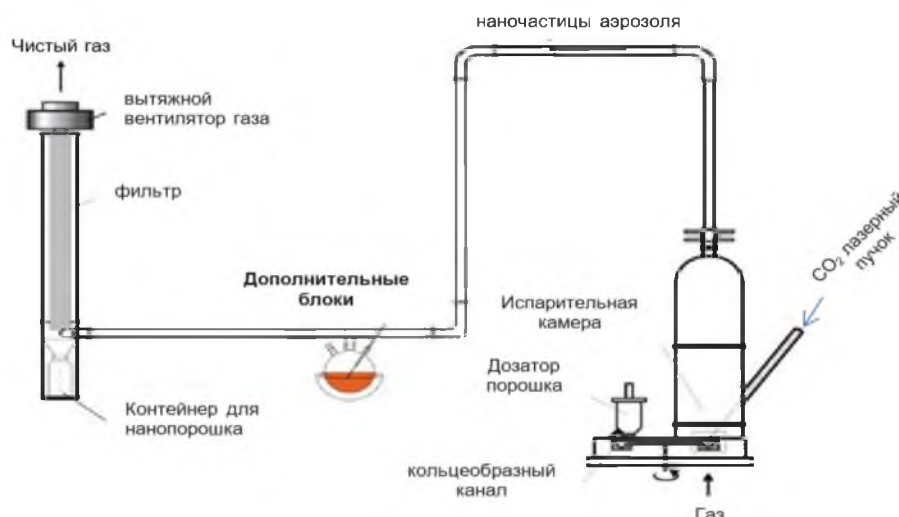


Рисунок 1.27 – Схема работы установки CO₂ LAVA [94]

Для получения наночастиц керамики лазерным испарением (**лазерная абляция**) используют грубодисперсные керамические порошки (например, Al₂O₃, ZrO₂ и TiO₂).

Свойства керамических нанопорошков, получаемых с использованием процесса

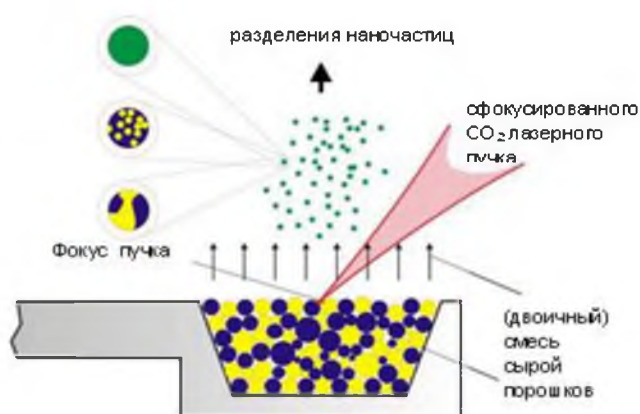


Рисунок 1.28 – Принцип процесса CO₂-LAVA [94]

лазерного испарения (рисунок 1.28), можно изменять путем регулирования соответствующих параметров установки: мощность лазера, непрерывный или импульсный лазер, а также объем потока и теплопроводность технологического газа внутри зоны конденсации частиц.

Этот метод используется как для получения однофазных оксидов, так и для получения многофазного продукта. С этой целью одновременно выпаривают смесь двух керамических сырых порошков. Метод позволяет получать широкий спектр керамических нанопорошков. В качестве исходных порошков для лазерного испарения был использован корунд двух марок, тетрагональный оксид циркония, стабилизированный иттрием (Tosoh, TZ-3Y).

Микрофотографии показывают типичную морфологию керамических наночастиц, полученных с использованием технологии лазерной абляции (рисунок 1.29). Процесс зависит от температуры отдельных этапов (рисунок 1.30) [95].

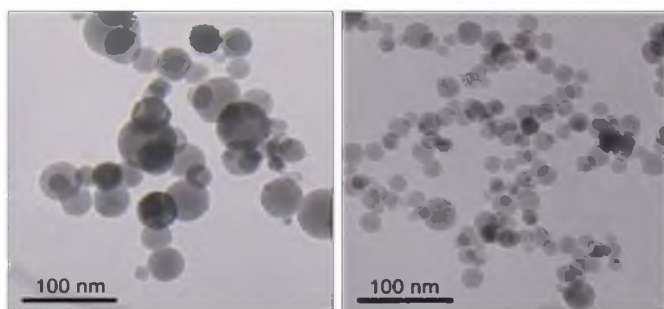


Рисунок 1.29 – ПЭМ – изображения нанопорошков ZrO_2 и Al_2O_3 полученных методом CO_2 -LAVA [95]

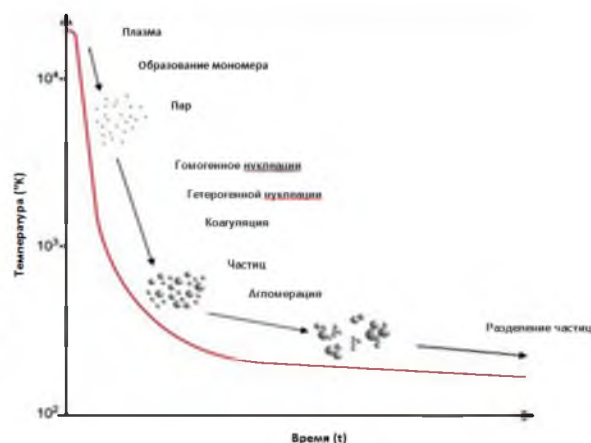


Рисунок 1.30 – Образование частиц в процессе CO_2 -LAVA [95]

С помощью лазерного испарения были получены частицы сферической формы, слабо агломерированные силами Ван-дер-Ваальса.

Средний размер частиц можно контролировать скоростью потока газа через зону конденсации и лазерным режимом (непрерывным или импульсным). На рисунке 1.31 показаны модели морфологий частиц комбинации Al_2O_3 - ZrO_2 [96].

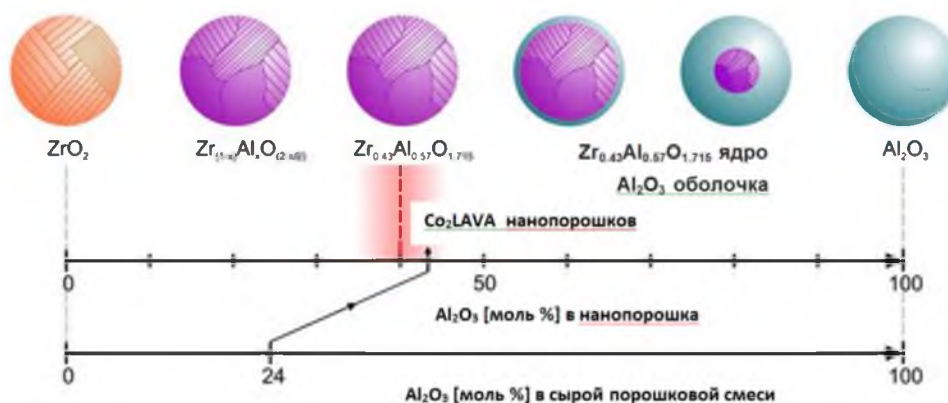


Рисунок 1.31 – Модели морфологий частиц с использованием CO_2 -LAVA в зависимости от соотношения оксидов алюминия и циркония в смеси [96]

Все более популярным для получения композиционных порошков становится метод распылительного пиролиза. Данный метод отличается от других своей простотой, универсальностью, низкой себестоимостью [97].

Кроме того, этот метод обеспечивает получение метастабильных фаз и нанопорошков с узким распределением размеров частиц [98]. Основными параметрами, влияющими на морфологию порошков (пористость, размер зерна, форма частицы), полученных распылительным пиролизом, являются: предшественники, рабочая температура, носитель газа (нейтральный газ или его смесь с водородом), расход газа и т.д. [99].

В работе [100] порошки на основе оксида алюминия и диоксида циркония были синтезированы методом ультразвукового спрей-пиролиза. Водные прекурсоры получали путем растворения неорганических солей $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4[\text{Ce}(\text{NO}_3)_5] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и Y_2O_3 в соответствующих соотношениях в дистиллированной воде. Полученные растворы распыляли ультразвуковым распылителем (частота 2,6 МГц), а затем транспортировали газом-носителем в печь, где и проводился пиролиз. Для сбора полученных оксидных порошков использовали электростатический фильтр на выходе из печи. Результаты термоанализа представлены на рисунке 1.32.

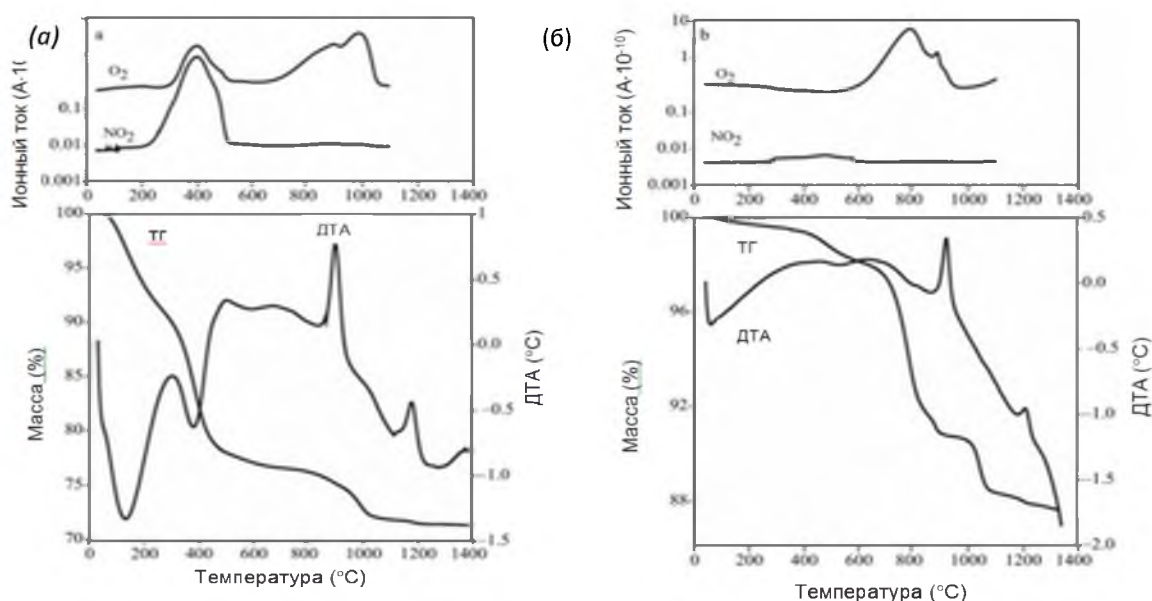


Рисунок 1.32 – Термические измерения порошков с номинальной композицией:
(а) Al_2O_3 и (б) $\text{Al}_2\text{O}_3 - 2\% \text{Cr}_2\text{O}_3$ [100]

Для обоих композиционных порошков наблюдается нестехиометрическая потеря массы, в композиции $\text{Al}_2\text{O}_3 - 2\% \text{Cr}_2\text{O}_3$ потеря массы в два раза меньше. Четырехмерные измерения масс-спектрометрии показывают, что нестехиометрическая потеря массы Al_2O_3 связана с разложением остаточного нитрата, используемого в синтезе (200–500°C), и отдачей кислорода (800–1000°C), в то время как из композиции $\text{Al}_2\text{O}_3 - 2\% \text{Cr}_2\text{O}_3$ выделяется только кислород (800–1000 °C). В обоих случаях массовые потери уменьшились при температуре выше 1000°C и это значение было выбрано в качестве начальной температуры в процессе спекания.

Результаты РФА полученных порошков на основе оксида алюминия показали, что композиционные порошки представлены преимущественно аморфными фазами. РЭМ - микрофотографии керамических порошков представлены на рисунке 1.33, а. Полученные композиционные порошки состоят из сферических частиц

размером от 20 нм до 10 мкм, в зависимости от типов прекурсоров и условий синтеза. На ПЭМ – микрофотографии, представленной на рисунке 1.33, б видно, что частицы твердые, полые и состоят из нанокристаллитов.

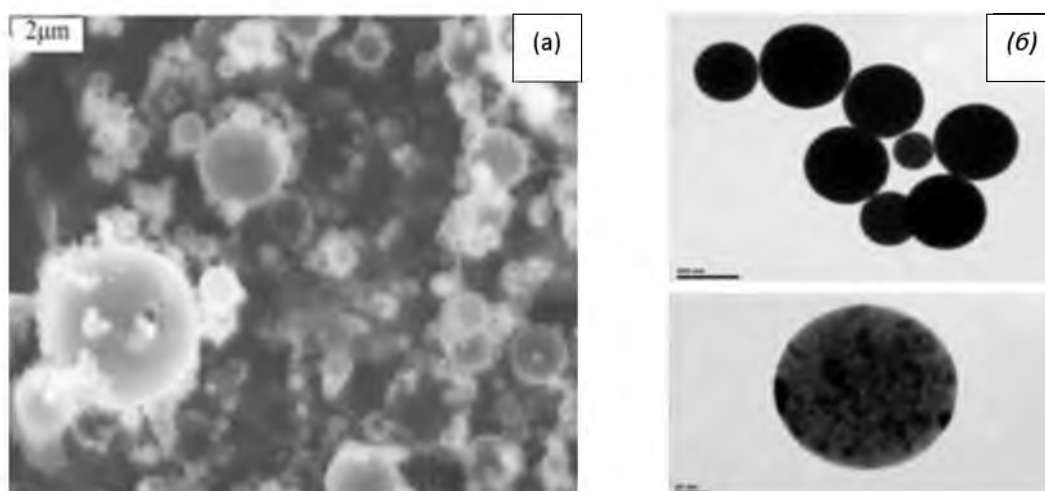


Рисунок 1.33 – (а) РЭМ - микрофотография порошка на основе оксида алюминия номинального состава Al_2O_3 -2% Cr_2O_3 и (б) ПЭМ - микрофотография порошка на основе оксида алюминия номинального состава Al_2O_3 -2% Cr_2O_3 [100]

Таким образом, по результатам анализа литературных данных можно заключить, что использование специальных установок позволяет извлекать частицы из раствора быстро, фиксируя их в гранулах или агломератах, в которых частицы слабо связаны между собой. В этом случае в исходные растворы можно не вводить дополнительные компоненты, кроме прекурсоров, или использовать их в меньшем количестве. Одним из таких методов является процесс распыления сушкой (spray drying). В общем случае метод распыления сушкой позволяет относительно быстро получать готовый деагломерированный нанопорошок с контролируемой морфологией и чистотой. В свою очередь использование установок, сконструированных для получения частиц нанометрового масштаба (нанораспылительная сушка), позволят получать продукт при относительно низких температурах (~ 70 - 80°C) и при давлениях среды меньше атмосферного (~ 3000 Па).

1.4. Постановка целей и задач диссертационной работы

На основании проведенного анализа литературы по методам получения наноразмерных порошков оксидов алюминия и циркония (таблица 1.4), можно выделить несколько ключевых моментов, обосновывающих актуальность выбранного исследования.

Таблица 1.4. Характеристики порошков Al_2O_3 , ZrO_2 , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, полученных различными способами.

Методы	Стадии	Сырье	$d_{\text{ср}}$	Форма частиц	Фазовый состав	Ссылка
Al_2O_3						
Распыление с пиролизом	1	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	1 мкм	Сферическая	$\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$	[34]
Распыление с пиролизом	1	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	50 нм	Сферическая	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	[76]
Плазмохимический синтез	1	Al_2O_3	1 – 10 мкм	Гранулы неправильной формы	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	[36]
Золь-гель синтез	2	AlCl_3	5 мкм	Игольчатая	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	[28]
ZrO_2						
Распыление с пиролизом	1	$\text{Zr}(\text{NO}_3)_2$	112 нм	Сферическая	m-ZrO ₂ t-ZrO ₂	[76]
Глюкотермический метод	2	ZrOCl_2	10 нм	Игольчатая	t-ZrO ₂	[68]
Гидротермальный синтез	2	ZrOCl_2	100 -200 нм	Стержнеобразная	t-ZrO ₂	[70]
Глицин-нитратный метод	1	$\text{Zr}(\text{NO}_3)_2$	5-10 мкм	Агломераты неправильной формы	m-ZrO ₂ t-ZrO ₂	[86]
$\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$						
Лазерное испарение	1	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ tet-ZrO ₂	10 –100 нм	Сферическая	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ t-ZrO ₂	[94, 96]
Самораспространяющийся высокотемпературный синтез	1	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ $\text{Zr}(\text{NO}_3)_2$	5 мкм	Агломераты неправильной формы	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ m-ZrO ₂	[90]
Золь-гель	2	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ZrOCl_2 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	1 мкм	Агломераты неправильной формы	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ t-ZrO ₂	[91]

Химические методы получения нанопорошков обеспечивают должный уровень чистоты, позволяют получать смеси из нескольких компонентов, в широких пределах варьировать морфологию, кристаллическую структуру и химический состав получаемых частиц. Одним из ограничений данных методов является высокая степень агрегации

частиц и агломератов. Решают эту проблему применением двух основных направлений, которые используют вместе или отдельно, в зависимости от конкретной задачи.

Первое направление – это создание в реакционном пространстве определенной стабилизирующей системы, предотвращающей агломерацию частиц: введение в раствор различных по механизму воздействия стабилизаторов, проведение синтеза в матрице, фиксирующей размеры частиц, проведение синтеза в жидких двухфазных системах и т.д. К этой группе можно отнести золь-гель метод, который предполагает образование каркаса из молекул дополнительного вещества и обеспечивает гомогенность продукта на молекулярном уровне. В частности, синтезу композиционных порошков $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ посвящены работы [[101 , 102 , 103]]. Как пример процесса в двухфазной системе можно привести исследование авторов [104], где описан микро эмульсионный метод с использованием поверхностно-активных веществ для получения нанопорошков в системе вода-масло. В качестве матриц, ограничивающих рост частиц, могут быть использованы твёрдые пористые системы, однако в этом случае есть сложность извлечения продукта. Такие методики используют, в основном, для получения готового композиционного материала, в котором роль второй фазы выполняет твёрдая матрица. Для получения оксидов металлов можно использовать полимерные материалы. Например, в работах [105, 106] для этих целей использовали полиакриламид.

Введение дополнительного вещества на стадии синтеза имеет несколько существенных недостатков. Во-первых, на стадии термообработки порошков после удаления добавок внутри частиц может возникать остаточная пористость. Во-вторых, дополнительные компоненты могут оставаться в продукте в виде примесей, что нежелательно при необходимости получения порошков высокой чистоты.

Второе направление для предотвращения агрегации частиц – это использование специальных установок, позволяющих извлекать частицы из раствора быстро, фиксируя их в гранулах или агломератах, в которых частицы слабо связаны между собой. В этом случае в исходные растворы можно не вводить дополнительные компоненты, кроме прекурсоров, или использовать их в меньшем количестве. Например, в работе [107] авторы использовали метод спрэй-пиролиза (пиролиз аэрозолей) для получения порошков оксидов олова и титана. Авторы [108] использовали этот метод для синтеза частиц оксида алюминия. Для получения наночастиц также активно применяется процесс распыления

сушкой (spray drying) [109, 110].

В общем случае метод распылительной сушки растворов, суспензий позволяет относительно быстро получать готовый деагломерированный нанопорошок с контролируемой морфологией и чистотой.

В последние годы активно развивается метод нанораспылительной сушки (НРС), который реализуется в установках, позволяющих получать сферические частицы с размерами кристаллитов нанометрового масштаба при давлениях среды меньше атмосферного (~ 3000 Па) и относительно низких температурах ($\sim 70-80^\circ\text{C}$). В основном исследования в этой области направлены на получение фармацевтических ингредиентов, например, инкапсулированных частиц: клеток, бактерий, пищевых добавок и пр. Но недостаточно проведено исследований по получению методом НРС нанопорошков Al_2O_3 , ZrO_2 , широко применяемых в функциональных нанокерамиках, например, в оптически прозрачных и люминесцентных YAG, YSZ, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$. Поэтому разработка технологий синтеза нанопорошков Al_2O_3 , ZrO_2 , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ методом НРС является актуальной.

В диссертационном исследовании разрабатывались технологии получения трёх типов наноструктурированных порошков: оксида алюминия, оксида циркония и композиционных порошков $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$. Указанные технологии включают две основные стадии: получение прекурсоров в виде сферических частиц методом НРС, которые на второй стадии процесса кристаллизуются при последующей термообработке.

Получение прекурсоров оксидов осуществлялось на установке Nano-Spray Dryer В-90 ВУЧН. Разработка технологии получения НП Al_2O_3 , ZrO_2 , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ заключалась в следующем:

- подбор режимов распыления и термообработки,
- установление основных отличий в структуре, фазовом составе и свойствах получаемого продукта как от порошков оксидов, получаемых традиционной фильтрацией из растворов или суспензий идентичного состава, так и от соответствующих коммерческих порошков.

При разработке технологии получения композиционного порошка $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, помимо изучения структуры и свойств продукта, акцент сделан на подбор оптимального соотношения между оксидами для получения керамики методами

холодного прессования с последующим свободным спеканием и методом искрового плазменного спекания.

Таким образом, целью диссертационного исследования является разработка технологий синтеза наноструктурированных порошков Al_2O_3 , ZrO_2 , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 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 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$.

3. Исследование кинетики спекания порошковых компактов из синтезированных нанопорошков Al_2O_3 , ZrO_2 , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 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.

2. ХАРАКТЕРИСТИКИ ИСХОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ, МЕТОДОЛОГИЯ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Характеристики исходных материалов

В работе использовали реактивы для получения порошков оксида алюминия и циркония, представленные в таблице 2.1

Таблица 2.1. Основные реактивы и их назначение

Название реактива	Квалификация	Производитель
Соли алюминия и циркония		
Алюминий сернокислый ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	хч	Универхим, Россия
Алюминий азотнокислый ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	ч	Универхим, Россия
Цирконий (IV) оксихлорид ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)	хч	Универхим, Россия
Цирконий (IV) оксинитрат ($\text{ZrNO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)	хч	Универхим, Россия
Иттрий нитрат ($\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)	хч	Sigma-Aldrich, Германия
Стабилизаторы размера частиц		
Этиловый спирт ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$). (адсорбция на образующихся частицах и предотвращение агломерации в процессе термообработки порошка)	хч	
Изопропиловый спирт $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ (то же)	хч	Универхим, Россия
Лимонная кислота $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	хч	Универхим, Россия
Полиэтиленгликоль – 2000 (структурно-механический барьер, предотвращающий рост частиц)	хч	Завод Химических Компонентов Экотек
Натрий лимоннокислый ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$)	хч	Универхим, Россия
Осадители		
Аммиак водный	чда	Универхим, Россия
Натрий гидроксид	хч	Универхим, Россия

2.2 Методика получения порошков оксидов с помощью нанораспылительной сушки растворов и суспензий

Методом распылительной сушки Al_2O_3 и ZrO_2 получали с помощью установки Nano Spray Dryer B-90. Установка и схема ее работы представлена на рисунке 2.1 [111].

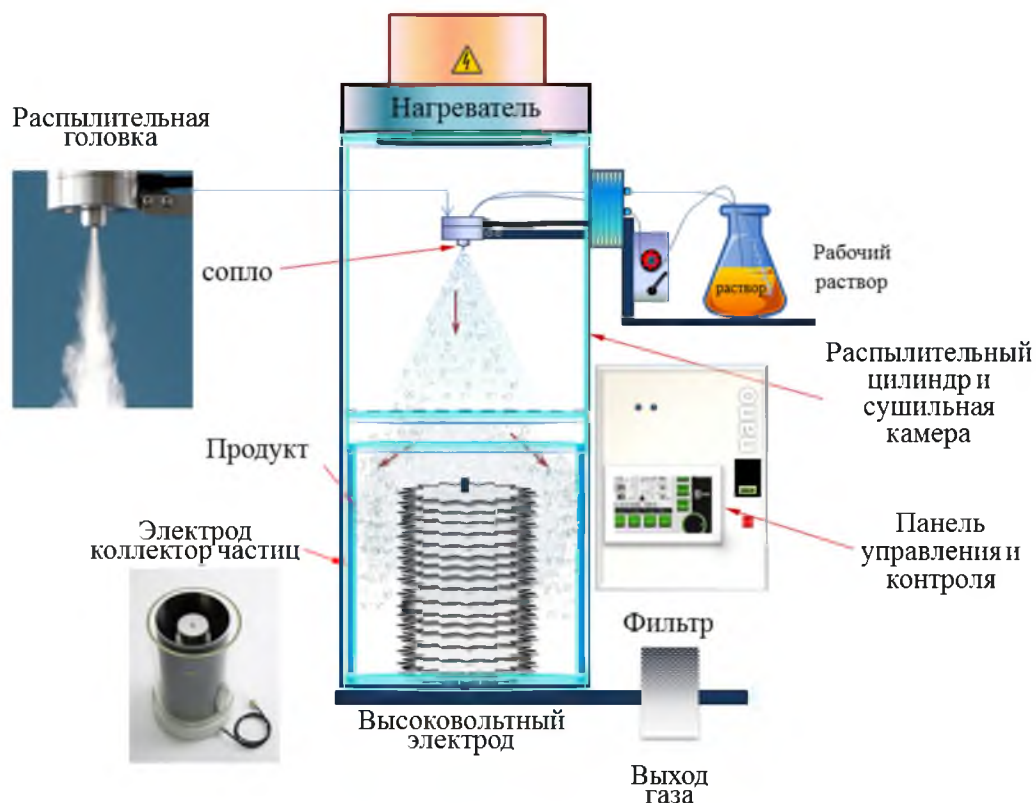


Рисунок 2.1 – Схема работы установки Nano Spray Dryer B-90

Процесс сушки происходит внутри распылительного цилиндра. После установления стабильного газового потока, через распылительную головку в распылительный цилиндр поступают капли рабочего раствора. Капли образца высыхают в атмосфере горячего воздуха. Из-за небольшого размера высушенных частиц, требуется достаточно сильное электрическое поле, чтобы вывести их из потока осушающего газа. На рисунке 2.1 представлена детальная схема процесса распылительной сушки. Осушающий газ проходит через нагреватель и поступает на вертикально (или под углом) закрепленную распылительную головку. Капли суспензии высыхают в потоке нагретого воздуха по мере движения по распылительному цилиндру. Электрическое поле генерируется, благодаря высокому напряжению между электродом-коллектором и электродом высокого напряжения. В

то время как высоковольтный электрод изменяет траекторию частиц (сдвигает в сторону стенок), электрод-коллектор притягивает их. Таким образом, частицы собираются на внутренней стороне электрода-коллектора частиц.

По завершении работы установки частицы снимают со стенки колбы с помощью специальной лопатки, получая тем самым нанопорошок. В таблице 2.2 представлены характеристики этой установки.

В ходе эксперимента использовали следующие параметры сушки: скорость газового потока 140 л/мин, относительная интенсивность распыления – 45 %, $T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 3000\text{ Па}$, время работы установки – 15–30 минут[112].

Таблица 2.2 – Характеристика Nano Spray B-90

Размер частиц	300 нм – 5 мкм
Выход продукта	Высокий, до 90%
Скорость испарения (вода)	0.2 кг/час, для органических растворителей выше
Объем образца	1 мл – 200 мл
Осушающий газ	До 10 м ³ /час
Газ для распыления	Нет
Мощность нагрева	1.4 кВт
Максимальная температура на входе	120 °C
Размеры (Ш × В × Г)	58 × 110/150 × 55 см
Вес	65/70 кг
Тип форсунки	Распылительная головка (пьезотехнология, ультразвуковая)
Принцип сбора частиц вещества	Электростатический коллектор частиц

Размер частиц регулируется с помощью распылительных колпачков с различными размерами отверстий (размер сопла: 4.0, 5.5 и 7.0 мкм). В зависимости от размера отверстий используемого колпачка размер капель варьируется в диапазоне от 8 до 21 мкм.

2.3 Подготовка золь / суспензий соединений алюминия и циркония

2.3.1 Методика получения порошков из растворов

Для подготовки прекурсоров готовили 1 М растворы солей алюминия и циркония, выдерживали их в течение суток и затем разбавляли до концентраций 0,25, и 0,5 М. Использовали сульфат алюминия, нитрат алюминия, оксихлорид циркония и оксинитрат циркония. Все растворы готовили с использованием дистиллированной воды.

При получении композиционного порошка $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ сначала готовили одномолярные растворы солей, нитрата алюминия и оксихлорида циркония, а затем смешивали их в нужной пропорции $[\text{Zr}^{2+}]:[\text{Al}^{3+}] = 0,9:0,1; 0,1:0,9; 0,5:0,5; 0,25:0,25; 0,45:0,05$ и $0,05:0,45$, соответственно.

При использовании полиэтиленгликоля, его добавляли в готовый раствор соли металла в количестве 5 %, масс.

В работе также была изучена возможность использования водно-спиртовых растворов. Были использованы этиловый и изопропиловый спирты в следующих соотношениях: $\text{C}_{\text{H}_2\text{O}}:\text{C}_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 50:50$ и $90:10$, соответственно; $\text{C}_{\text{H}_2\text{O}}:\text{C}_{\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}} = 90:10$, об. %.

Выделение порошков из растворов проводили двумя способами: фильтрацией и с использованием распылительной сушки.

При использовании фильтрации осаждение проводили с 1 М раствора гидроксидом натрия и 25% раствором аммиака. Образовавшийся осадок промывали дистиллированной водой до полного удаления аммиака (ионов натрия) из образца. Полученные осадки высушивали в течение суток на воздухе для удаления свободной воды.

2.3.2 Методика получения порошков из суспензии

Суспензии получали методом обратного осаждения путем добавления солей алюминия и циркония в растворы осадителей: аммиак, лимоннокислый натрий, лимонная кислота. Осадители брали в избытке. Осаждение проводили на магнитной мешалке при температуре от 25 до 120 °С.

Затем образовавшиеся суспензии промывали дистиллированной водой для удаления побочных продуктов (аммиак, цитрат-анионы). В случае использования цитрат-анионов суспензии дополнительно выдерживали в термошкафу при температуре 200 °С для ускорения процессов гидролиза и удаления побочных продуктов.

Выделение порошков из суспензий проводили двумя способами: фильтрацией (МФ) и с использованием распылительной сушки (РС).

Полученные из растворов и суспензий порошки отжигали при различных температурах и времени (таблица 2.3).

Таблица 2.3 – Режимы термообработки порошков

Порошок	Режим
Al_2O_3	550°C – 2 часа; 1200°C – 3 часа
	От 25 до 1200 °C со скоростью 2 °/мин
ZrO_2	От 25 до 420 °C со скоростью 2 °/мин
	120°C – 2 часа; 420 °C – 3 часа
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$	100°C – 1 часа; 450 °C – 2 часа ; 1200 °C - (2 часа) 1200 °C - (1 часа)

2.4 Исследование свойств порошков

2.4.1 Рентгенофазовый анализ

Образцы перед исследованием измельчали в ступке и помещали в полость алюминиевой кюветы диаметром 25 мм и высотой 2 мм. При исследовании использовали пошаговое сканирование с накоплением в точке 2,5 секунды. Обработку дифрактограмм – определение фазового состава порошков – проводили с использованием с использованием свободно распространяемого программного обеспечения “Search – Match” и “PowderCell”.

Для эксперимента был использован рентгеновский дифрактометр Shimadzu XRD-7000

2.4.2 Термический анализ

Для проведения стандартного термического анализа (ТГ/ДСК – анализ) использовали анализатор NETZSCH STA 409 C Jupiter. Скорость изменения температуры 10 К/мин, диапазон температур от 25 до 1400 °C. В нашей работе, устанавливалась скорость продувки весов инертным газом 10 см³/мин и образца газом, не взаимодействующим с образцом в процессе измерения (азотом или аргоном), в соответствии с требуемыми условиями испытаний (анализа), 20 см³/мин. С помощью встроенного пакета программ Proteus Analysis рассчитывали параметры для выбранных температурных интервалов: величины экзо- и эндо-эффектов при отжиге; температурные максимумы и процент потери массы.

Для дилатометрических измерений использовали дилатометр NETZSCH DIL 402 E/7/G-Рy. Применяли специально подготовленные образцы цилиндрической формы: длина образца 3 мм, диаметр 5 мм и масса 0,3 г. Все измерения проводили в среде аргона или азота в диапазоне температур от 25 °C до 1650 °C со скоростью 3 К/мин. С помощью встроенного пакета программ Proteus Analysis рассчитывали параметры для

выбранных температурных интервалов: температура начала и конца спекания, усадка во время спекания и во время изотермической выдержки.

Для расчёта КЛТР использовали следующие параметры: скорость нагрева и охлаждения 10 К/мин, интервал температур от 20 до 1000 °С. Определение КЛТР проводили по кривые охлаждения.

Все дилатометрические измерения проводили с использованием коррекции для учета расширения оснастки. Для этого измеряли изменение относительного изменения длины образца (d/l_0) эталона (алунд) такого же размера, что исследуемый объект в идентичном температурном режиме. Затем с помощью программы Proteus Analysis вычитали эти данные из экспериментальной кривой, полученной для порошковых компактов, изучаемых в работе.

2.4.3 Подготовка компактов

Предварительную подготовку порошковых образцов проводили прессованием на испытательном прессе ИП-500М-авто. Процесс подготовки порошковых образцов проходит следующим образом:

- Порошковая навеска массой около 0,3 г помещается в металлическую пресс-форму (внутренний диаметр пресс-формы 6 мм, схематическое изображение представлено на рисунке 2.2);
- Пресс-форма помещается в пресс. Прессование проводится в ручном режиме до давления 214 мПа
- Порошковый компакт извлекают из пресс-формы.

Высота полученного образца составляла 3 мм, диаметр – 6 мм.

Сформованный порошковый образец устанавливается на держатель в камере спекания дилатометра.

2.4.4 Исследование порошков методом электронной микроскопии

Для получения данных о морфологии порошков и компактов использовали растровую электронную микроскопию (РЭМ): энергия электронного луча от 100 эВ до 30 кэВ, пространственное разрешение 1 нм и диапазон увеличений до 1000000 крат (Сканирующий (растровый) электронный микроскоп JEOL JSM-7500FA). Перед исследованием образцы покрывали тонким слоем платины для снятия заряда и экранирования падающего пучка от накопленного в объёме материала заряда. Для определения содержания химических элементов в порошке использовали энерго-

дисперсионный анализ (EDS).

Для ряда порошков был использован метод просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ): ускоряющее напряжение 200 кВ, размер пятна (диаметр) режим ПЭМ 20-200 нм.

2.4.5 Метод лазерной дифракции

Для определения размера частиц использовали метод статистического рассеяния света (метод лазерной дифракции). Лазерный свет с длиной волны $\lambda=375$ нм, проходя через кювету с образцом, рассеивается под различными углами в зависимости от размеров отдельных частиц в суспензии и регистрируется фотодетекторами. Дифракция от частиц одинакового размера происходит под одинаковым углом, а интенсивность рассеянного света показывает относительное количество этих частиц. Угловое распределение и соответствующие интенсивности света измеряются многоэлементным фоточувствительным детектором [113]. Дифракционный анализатор SALD-7101 позволяет определять содержание частиц порошка, размер которых лежит в интервале от 0,01 до 300 мкм.

Навеску исследуемого порошка помещали в ванну смесителя с дисперсионной жидкостью (или заливали уже готовую суспензию); обрабатывали в течение 32 минут при помощи ультразвуковой установки с целью разделения агрегатов на самостоятельные частицы. Выходная мощность ультразвукового диспергатора 40 Вт, частота 42кГц. Измерения были выполнены в проточной ячейке с интервалом 3 минуты.

В ходе исследования гранулометрического состава порошков Al_2O_3 и ZrO_2 методом лазерной дифракции изменяли такие условия диспергирования, как дисперсионная среда и время ультразвукового диспергирования. В качестве дисперсионной среды использовали дистиллированную воду, водный раствор цитрата натрия ($\omega=0,2$ мас.%) и изопропиловый спирт

2.4.6 Метод БЭТ

Измерение удельной поверхности проводили по 4-х точечному методу БЭТ на специальной установке «БЭТ-анализатор МЕТА СОРБИ-М» (ЗАО МЕТА, г. Новосибирск). Прибор «СОРБИ – М» – предназначен для измерения удельной поверхности дисперсных и пористых материалов путем сравнения объемов газа-

адсорбата, сорбируемого исследуемым образцом и стандартным образцом материала с известной удельной поверхностью. В качестве газа-адсорбата в данной модификации использовали азот газообразный или аргон газообразный. В качестве газа-носителя – газообразный гелий высокой чистоты. Для работы с прибором используется специализированное программное обеспечение Sorbi – M. Диапазон прибора СОРБИ-М при измерении полной поверхности $4 \div 12 \text{ м}^2$, средняя общая поверхность пробы образца 8 м^2 .

2.4.7 Спекание керамических образцов из исследуемых порошков

Керамические образцы изготавливали на установке по спеканию порошковых материалов в плазме искрового разряда (спарк-плазменного спекания) SPS 515S (SPS SYNTEX INC, Япония) последовательным выполнением следующих стадий.

1) Подготовка графитовой пресс-формы к эксперименту. Диаметр полости пресс-формы составлял 15,4 мм, высота – 30 мм; диаметр пуансонов – 15 мм, высота – 30 мм. Для исключения припекания консолидируемого материала к формообразующим поверхностям пресс-формы между ними помещалась графитовая бумага толщиной 0,2 мм.

2) Подготовка порошковой навески. Массу порошковой навески определяли, исходя из предположения что спеченный образец должен иметь плотность, близкую к теоретической.

3) Спекание керамических образцов. Для контроля температуры на боковой поверхности матрицы пресс-формы имеется глухое отверстие, дно которого использовали для контакта с термопарой или для наведения оптического пирометра. Для минимизации тепловых потерь от излучения во время нагревания пресс-формы использовали графитовый войлок, окутывающий все внешние поверхности пресс-формы с отверстием для ввода термопары.

Полировку образцов проводили на автоматическом шлифовально-полировальном станке Buehler EcoMet 300 Pro. Цилиндрические образцы закрепляли в общем держателе, после чего задавали скорость вращения держателя, шлифовально-полировального диска и продолжительности обработки. Направление вращения держателя и диска – противоположное.

2.4.8 Оценка характеристик керамик на нанотвердомере Shimadzu DUN-211s

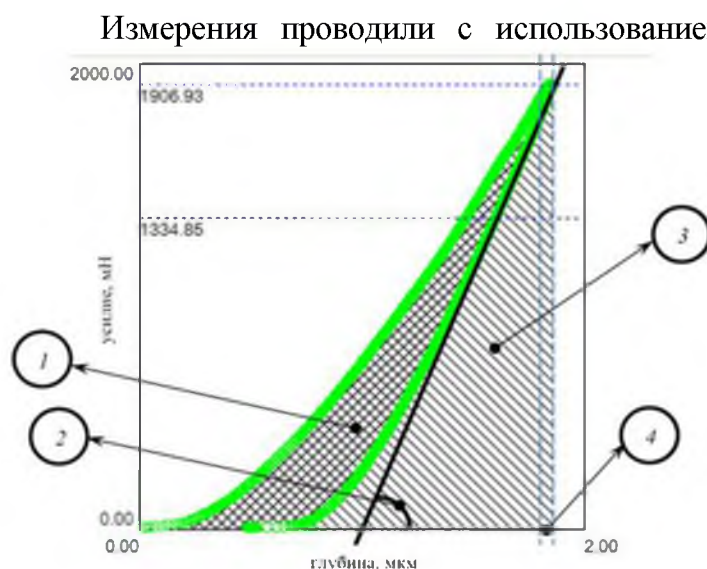


Рисунок 2.2 – Кривая нагрузки индентора на исследуемый образец

1 – определение работы пластической деформации, 2 – определение модуля продольной упругости, 3 – определение работы упругой деформации, 4 – определение текучести материала.

Измерения проводили с использованием специализированного программного обеспечения, на основе кривой нагружения/разрежения индентором (пирамида Виккерса) образца (рисунок 2.2.). В ходе измерения использовали следующие параметры: диапазон измерений 200 мкм (с X 50 линзой объектива), шаг 0,001 мкм/импульс, диапазон перемещения столика 25 мкм по осям X и Y. Максимальная нагрузка измерения ($F_{\max}$) 1968-1969 мН. Максимальная нагрузка вдавливания 2,0–4,1 мкм. Величина (“высота”) пластической деформации 1,3 – 1,9

мкм. Величина (“высота”) упругой деформации 1,7 – 2,0 мкм.

2.4.9 Порометрия

Для измерения объемов пор компактов использовали прибор Quantachrome Poremaster-60. Прибор позволяет измерять объемы пор с диаметром в диапазоне от 1000 до 0,0035 мкм ($35\text{\AA}$). Для измерения объемов пор диаметром больше 7 мкм использовали станцию низкого давления измерения и заполнения пор. Диапазон высокого давления: 140 кПа – 231 МПа. Диапазон низкого давления: 1,5–350 кПа. Анализ образца выполняли в следующей последовательности:

- Загрузка образца в пенетрометр.
- Анализ при низком давлении;
- Перемещение образца в камеру высокого давления;
- Анализ при высоком давлении;
- Обработка полученных результатов;
- Удаление образца и очистка измерительной ячейки;
- Утилизация ртути и образца.

2.5. Методология диссертационного исследования

Методология работы основана на утверждении, что двухстадийный метод распыления сушкой с последующим отжигом позволяет относительно быстро 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).

Общая схема получения порошков, исследованных в диссертационной работе представлена на рисунке 2.3. В качестве прекурсоров использовали растворы солей (см. п.2.3.1).

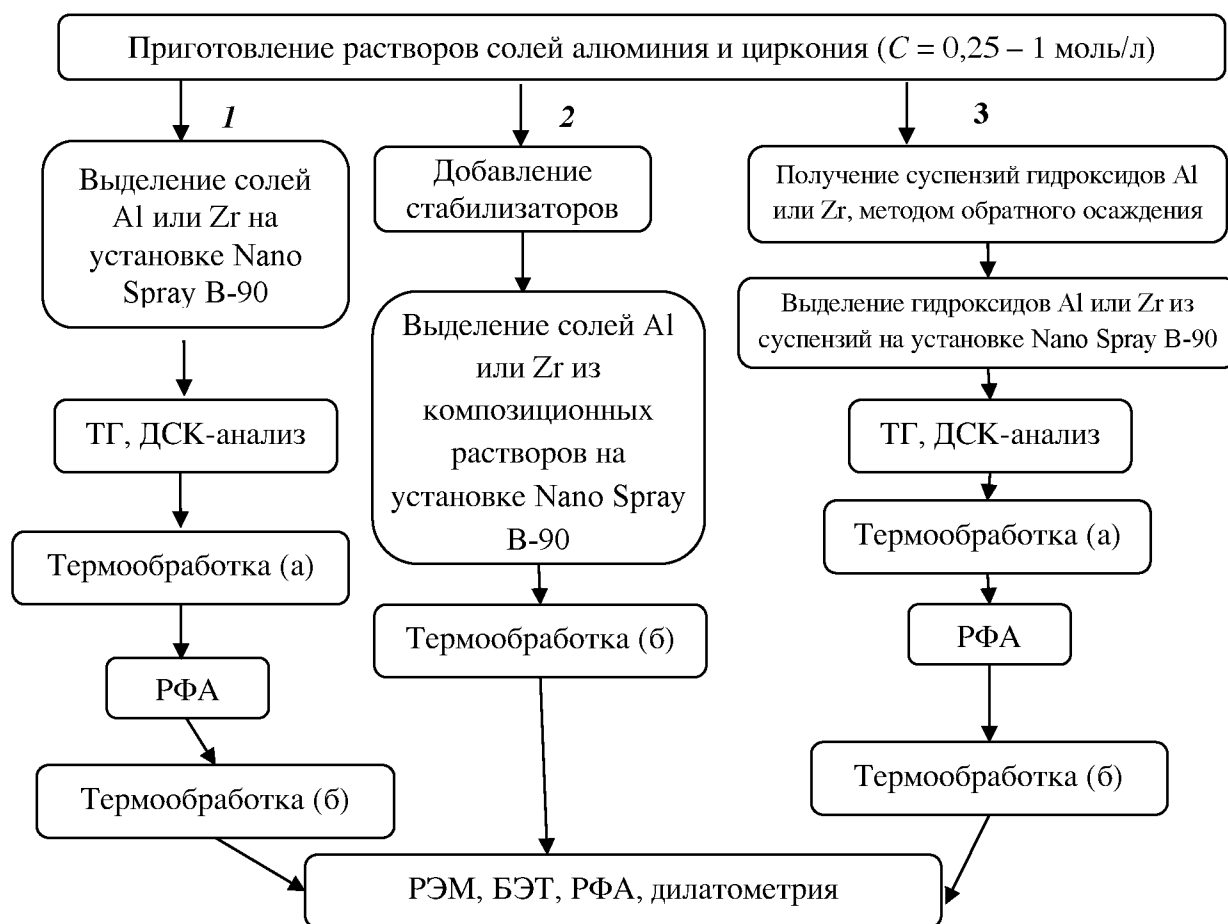


Рисунок 2.3 – Схема получения и исследования порошков на установке нанораспылительной сушки Nano Spray B-90

Термообработка (а) – выдержка при различных температурах, в соответствии выраженные экзо или эндоэффекты ДСК-кривых наблюдаются

Термообработка (б) – заключительная термообработка, приводящая к образованию фазы оксидов

На первой стадии исследования порошки выделяли на установке нанораспылительной сушки из растворов в виде солей (рисунок 2.3, 1). В процессе

этого эксперимента подбирали оптимальные режимы работы установки: температуру и давление, обеспечивающие максимальный выход продукта. Для полученного продукта проводили термический анализ (ТГ, ДСК) для установления температур образования новых фаз и определения последующих температур отжига. Затем порошки выдерживали при температурах, где наблюдали значительные тепловые экзо или эндозффекты (рисунок 2.4, термообработка (а)) и проводили их рентгенофазовый анализ. Конечным продуктом являлись оксиды алюминия или циркония, для которых определяли морфологию, удельную поверхность и устанавливали характер спекания.

На второй стадии исследования были опробовано применение растворов и суспензий сложного состава, содержащих стабилизаторы формы частиц: цитрат-анионы, спирты (рисунок 2.3, 2). На данном этапе использовали параметры сушки и условия термообработки, подобранные на первом этапе.

На третьей стадии исследования распыление проводили из суспензий, которые получали методом обратного осаждения гидроксидов, используя в качестве осадителя аммиак (рисунок 2.3, 3). Схема эксперимента в данном случае аналогична той, которая была использована на первом этапе.

На основании выявленных закономерностей «состав суспензии/раствора – фазовый состав порошка – морфология продукта», были получены композиционные порошки $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$. На заключительном этапе для всех трех изученных систем была оценена возможность практического применения:

- для Al_2O_3 , показана возможность использования в качестве армирующей добавки к полимерным гелям;
- для ZrO_2 , - использование в качестве добавки к коммерческому порошку с целью снижения температур спекания керамики;
- для $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ - продемонстрирована возможность получения композитной керамики широкого назначения.

В работе были применены следующие методы исследования порошков: рентгенофазовый анализ, термический анализ (гравиметрия, дифференциальная сканирующая калориметрия), метод БЭТ, просвечивающая и растровая электронная микроскопия, дилатометрия, метод лазерной дифракции.

3 СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЧАСТИЦ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ПОЛУЧАЕМОГО ДВУХСТАДИЙНЫМ МЕТОДОМ (СОЛЬ → ОКСИД / ГИДРОКСИД → ОКСИД) С НАНОРАСПЫЛИТЕЛЬНОЙ СУШКОЙ РАСТВОРОВ

3.1 Влияние природы компонентов раствора на свойства порошков оксида алюминия

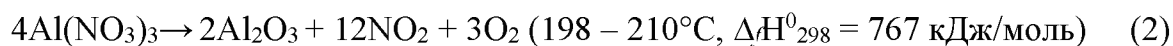
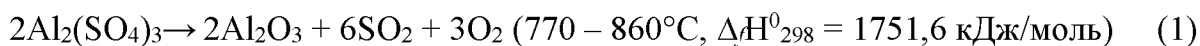
Распыление проводили из растворов и суспензий. В свою очередь, суспензии получали методом прямого и обратного осаждения, используя в качестве осадителей растворы аммиака и гидроксида натрия.

Для получения оксида алюминия использовали растворы сульфата и нитрата алюминия в воде и водно-спиртовой (этиловый спирт, изопропиловый спирт) среде. Было изучено влияние добавления полиэтиленгликоля в раствор, как компонента, создающего структурно-механический барьер, предотвращающий агломерацию частиц, на свойства порошков.

3.1.1 Влияние аниона соли прекурсора на морфологию порошков оксида алюминия

Разработку и оптимизацию методик синтеза оксида алюминия проводили, используя два типа его солей: нитрат и сульфат.

С точки зрения чистоты получаемого продукта и режимов отжига нитрат, безусловно, является предпочтительным по сравнению с сульфатом, в том случае, если синтез ведется из растворов:



С позиции стоимости сырья напротив предпочтительным является сульфат, особенно это актуально при получении порошков особой чистоты.

pH 0,5 М растворов, из которых проводили синтез, составляет 3,4 для сульфата алюминия и 1,95 для нитрата алюминия. Из рисунка 3.1., видно, что стабильное значение водородного показателя устанавливается за 40 минут после растворения соли и, соответственно, раствор готов к использованию. При дальнейшей выдержке – до 3 суток – pH не меняется.

Распыление напрямую из растворов имеет смысл проводить в том случае, если

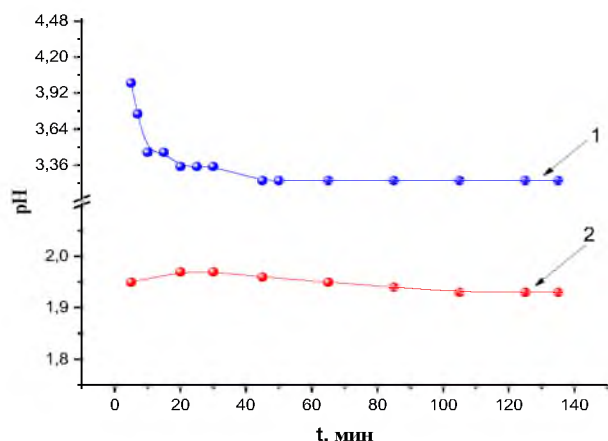


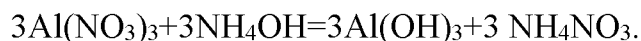
Рисунок 3.1 – Изменение pH 0,5 M растворов $Al_2(SO_4)_3$ (1) и $Al(NO_3)_3$ (2)

необходимо получить сферы с более тонкими стенками, по сравнению с порошком, получаемым из суспензии. К тому же выгорание серосодержащих продуктов также приведет к возникновению дополнительных пор в сферах. Для нитрата алюминия этот вариант реализовать сложно, так как слишком кислая среда раствора вызывает коррозию материала сопла установки нанораспылительной сушки.

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.

На рисунках 3.2, В.8 и В.12 приведены РЭМ изображения, демонстрирующие разницу между сферами Al_2O_3 , получаемыми из раствора сульфата алюминия и суспензии гидроксида алюминия, синтезируемой из раствора нитрата алюминия методом обратного осаждения и отожженными при температуре 1200 °С.

При синтезе из раствора частицы представляют собой сульфат алюминия согласно РФА (рисунок Б.1). При получении суспензии методом обратного осаждения осаждается гидроксид алюминия:



После выделения продукта из этой суспензии с помощью распылительной сушки, он представляет из себя аморфный гидроксид алюминия согласно РФА (рисунок Б.5).

Видно, что в случае использования раствора получаются два типа пористых сферических частиц, заполненных и полых внутри, сформированных из кристаллитов размером порядка 100 нм. Согласно графику распределения частиц по размерам, средний диаметр сфер составляет около 0,8 мкм.

При получении частиц из суспензии их морфология значительно отличается от таковой для порошков, выделяемых из растворов (рисунок 3.2, б). При близких

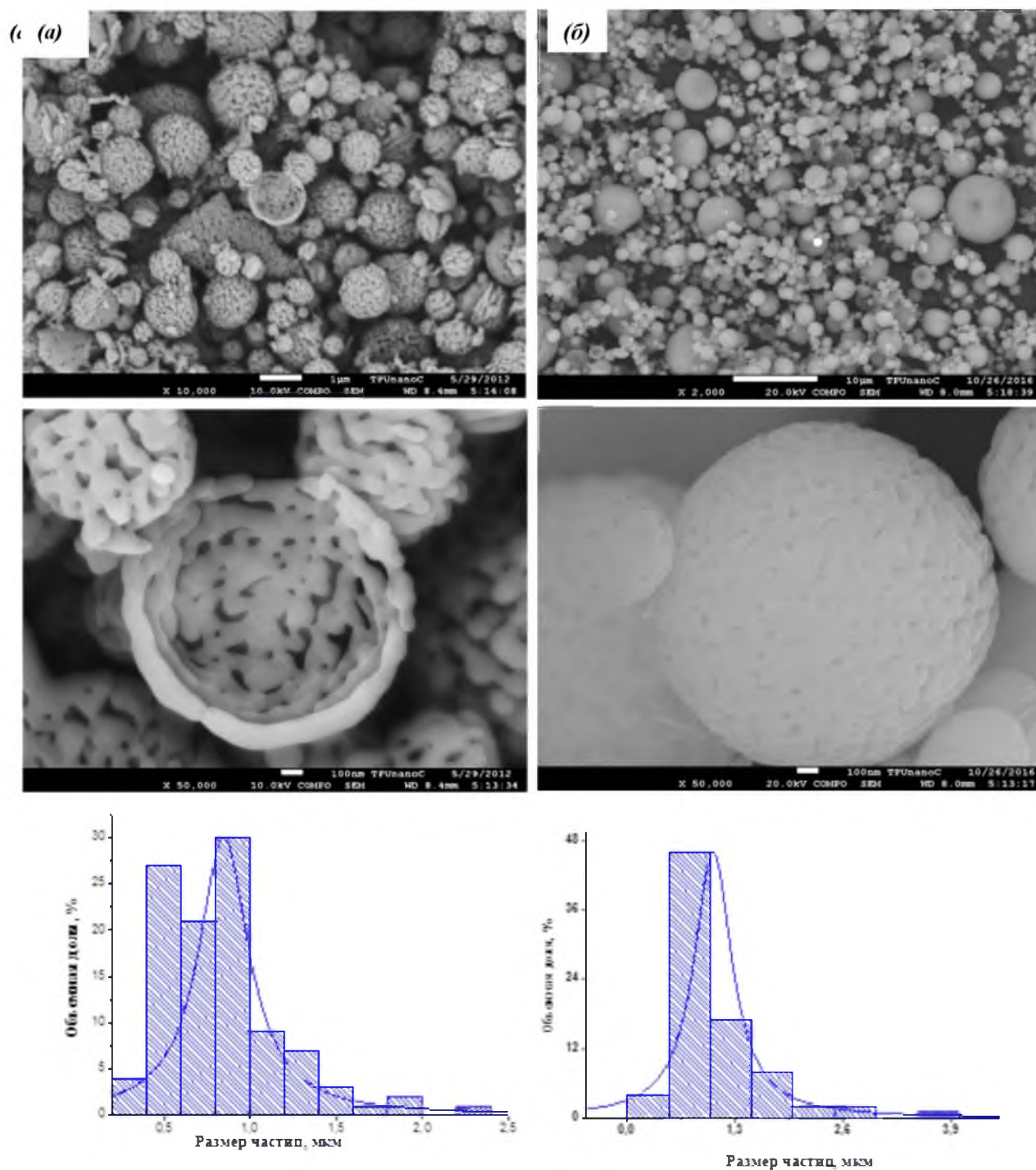


Рисунок 3.2 – РЭМ изображения порошков, полученных с помощью нанораспылительной сушки из раствора сульфата алюминия (а) и суспензии синтезированной из нитрата алюминия методом обратного осаждения (б) после обжига при 1200 °С

значениях средних размеров сфер, что закономерно, и при одинаковом размере сопла, распределение по размеру более узкое именно для суспензии. Это можно объяснить тем, что в случае суспензии, получаемой в избытке аммиака, прекурсор представляет собой гидроксид алюминия. При использовании раствора в нем присутствуют компоненты разного состава: катионы алюминия в составе

гидролизованного продукта, связанные с разным количеством сульфатных групп.

Порошки, получаемые из суспензии имеют более плотную структуру, полых сфер при этом не наблюдается. Каждая частица состоит из кристаллитов размером порядка 100 нм, при этом их пористость значительно меньше, чем для сфер, выделенных из растворов. Об этом же свидетельствуют и размеры областей когерентного рассеяния (таблица 3.1) (рисунки Б.4 и Б.5), где видно, что размеры кристаллитов, в случае использования суспензий выше. В обоих случаях – использования растворов и суспензий – порошки после отжига при 1200 °С представляют фазой α – Al_2O_3 .

Таблица 3.1 – Результаты РФА анализа порошков Al_2O_3 после отжига при 1200 °С

Прекурсор	Размер ОКР	Фазовый состав
0,5 М раствор сульфата алюминия	77 нм	α - Al_2O_3
Суспензия гидроксида алюминия, полученная из 0,5 М раствора нитрата алюминия	86 нм	α - Al_2O_3

Согласно ДСК-анализу, порошки, получаемые из суспензий, синтезированных методом обратного осаждения из растворов сульфата и нитрата алюминия, кристаллизуются при отжиге по схожему механизму (рисунок 3.3). Эндоэффекты при 83 и 278 °С, при 90 и 273 °С для суспензии из $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, соответственно, связаны с удалением остатков свободной и связанной воды. Согласно ТГ-кривым

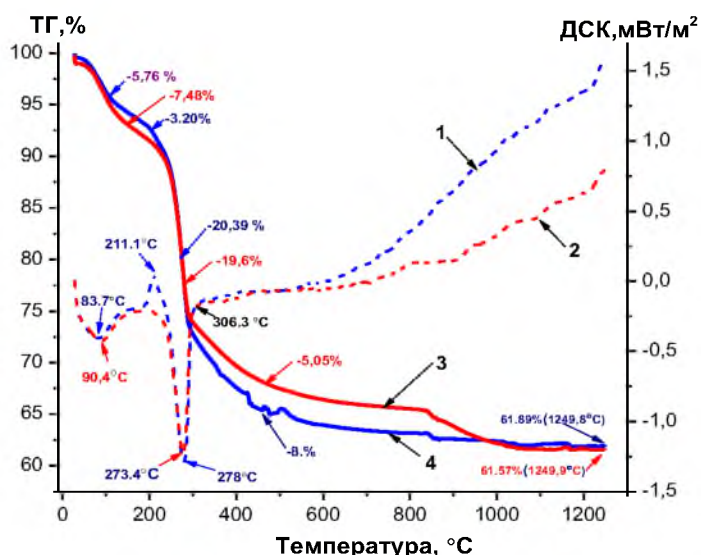


Рисунок 3.3 – ТГ (сплошные) и ДСК (пунктир) кривые порошков, выделенных из суспензий, полученных из раствора сульфата алюминия (2, 3) и нитрата алюминия (1,4).

порошки теряют при этом около 25 % своей массы. При дальнейшем нагреве начинают последовательно образовываться фазы AlOOH , γ и α - Al_2O_3 , чему соответствуют широкие диффузные экзоэффекты начиная от 550 °С и до конца регистрации: 1300 °С по уравнению (1). Из литературных данных следует, что выделение сигналов образования отдельных фаз возможно при использовании в качестве прекурсоров солей алюминия [114]. Большой

экзоэффект, наблюдающийся для нитрата алюминия, можно объяснить морфологией продукта: менее плотные сферы, получаемые из суспензии этой соли.

Необходимо отметить, что на морфологию продукта влияет существенно и скорость нагрева порошков, выделенных с использованием нанораспылительной суши.

На рисунке 3.4 (рисунок В.13) представлены изображения с электронного микроскопа для порошков Al_2O_3 полученных из суспензий нитрата алюминия при отжиге 1250°C со скоростью нагрева 3 и 6 К/мин. Видно, что наблюдаются разные размеры сфер, для порошка, полученного при меньшей скорости ее средний размер составляет 2,2 мкм, а при большей скорости нагрева 3,0 мкм. При этом результаты БЭТ-анализа (таблица 3.2) показывают, что удельная поверхность частиц, полученных со скоростью нагрева 6 К/мин больше, чем для порошка, отожжённого со скоростью нагрева 3 К/мин. Очевидно, что в последнем случае образуются более плотные частицы.

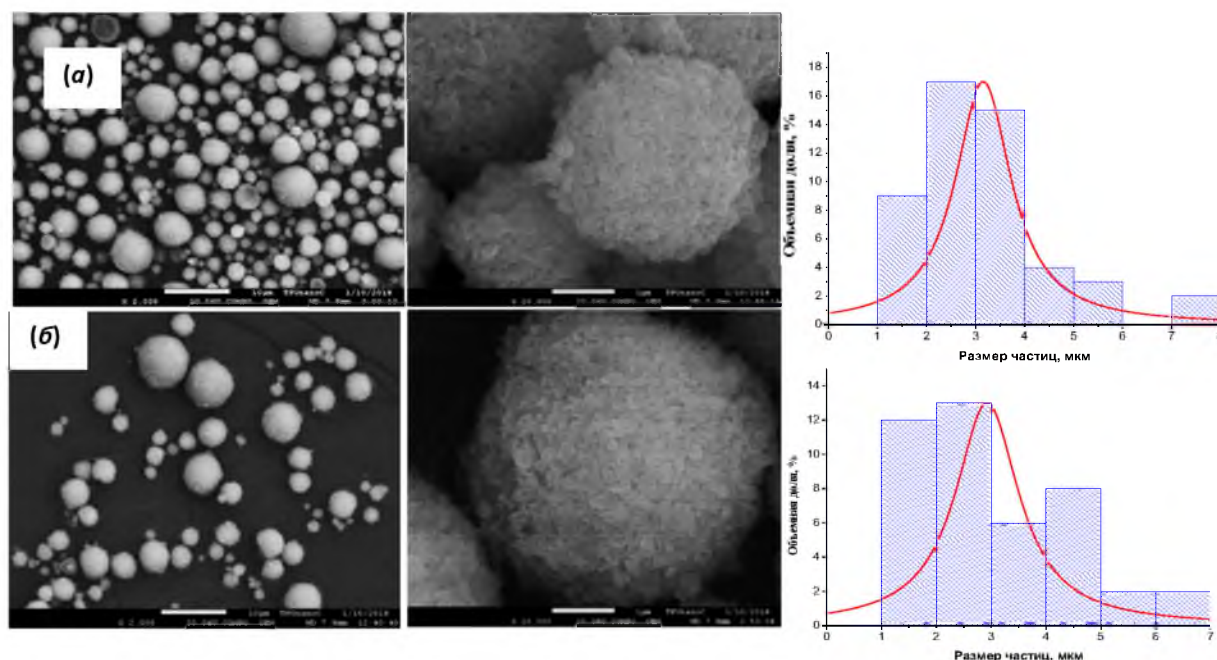


Рисунок 3.4 – РЭМ-изображения порошков Al_2O_3 , полученных из суспензий нитрата алюминия при обжиге 1200°C со скоростью нагрева 3(а) и 6 (б) град/мин.

Различие в фазовом составе оксида алюминия при разных скоростях нагрева можно объяснить следующим образом. Чем медленнее скорость тем больше вероятность сохранения фазы $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ в продукте. Однако при высокой скорости, морфология получаемого продукта (более мелкие кристаллиты, согласно значениям ОКР) могут стабилизировать фазу $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Таблица 3.2 – Фазовый состав и размер удельной поверхности оксида алюминия,

полученного при разных скоростях нагрева до 1200 °С 115]

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

Режим температурного отжига также играет роль важную в формировании структуры. Выделенные из раствора сульфата алюминия порошки, высушенные в течение суток при комнатной температуре, затем подвергали индивидуальной термообработке:

Режим 1 – 550°C – 2 часа; 1200°C – 3 часа

Режим 2 – 150°C, 250°C, 350°C, 450°C, 1200°C (по одному часу при каждой температуре).

Размер ОКР кристаллитов составил при этом 77 и 100 нм, соответственно.

Таким образом, анализируя экспериментальные данные, представленные в данном пункт диссертации можно сделать следующие промежуточные выводы:

1. При необходимости получения полых сфер «сетчатой» структуры можно использовать раствор сульфата алюминия как прекурсор.
2. Для получения более плотных сфер необходимо использовать суспензии, полученные из солей алюминия, при этом варьировать удельную поверхность можно, меняя скорость нагрева.

3.1.2 Влияние стабилизаторов на морфологию порошков оксида алюминия

На данном этапе было изучено влияние стабилизаторов размера на фазовый состав и морфологию продукта. Для этого использовали следующие компоненты:

- полиэтиленгликоль 1500 (структурно-механический барьер, предотвращающий рост частиц);
- этиловый и изопропиловый (ИПС) спирты (адсорбция на образующихся частицах и предотвращение агломерации в процессе термообработки порошка).

Для оценки влияния стабилизаторов использовали параллельно продукт, выделяемый из раствора или суспензии обычной фильтрацией.

В таблице 3.3 отражено влияние добавления спиртов в растворы на размеры ОКР кристаллитов и чистоту продукта, оцененную методом EDS-анализа.

Таблица 3.3 – Размер ОКР и химический состав α – Al_2O_3 , полученного из водных и водно-спиртовых растворов [116]

Метод выделения нанопорошка	Состав раствора	Размер ОКР	Химический состав, мол, %
Распылительная сушка	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{--H}_2\text{O}$	77 нм	(O) 51,25 (Al) 48,75
	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{--H}_2\text{O--C}_2\text{H}_5\text{OH}$	92 нм	(O) 51,84 (Na) 1,33 (Al) 46,37 (S) 0,35 (Si) 0,09
Фильтрация	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{--H}_2\text{O}$	81 нм	(O) 57,45 (Na) 0,31 (Al) 33,92 (S) 8,31
	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{--H}_2\text{O--C}_2\text{H}_5\text{OH}$	92,7 нм	(O) 52,16 (Na) 9,26 (Al) 36,12 (S) 2,19 (Ca) 0,26
	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{--H}_2\text{O--C}_3\text{H}_7\text{OH}$	85 нм	-

На данном этапе эксперимента было обнаружено, что использование изопропилового спирта в качестве стабилизатора неприемлемо, так как распыление раствора с этим компонентом приводит к быстрому выходу сопла из строя.

Несмотря на то, что температуры кипения изопропилового спирта и этанола не сильно отличаются, свойства азеотропных смесей этих веществ различны. Для ИПС ΔT составляет $2,12^\circ$, а для ЭС – $0,15^\circ$. Это означает, что отклонения от закона Рауля в случае смеси изопропанол – вода больше и присутствие воды в системе приводит к обогащению пара ИПС [117]. Помимо этого, изопропиловый спирт достаточно агрессивен по отношению ко многим материалам, что является причиной разрушения сопла.

Из таблицы видно, что использование спиртов приводит к росту кристаллитов, так как размер ОКР выше по сравнению с обычными водными растворами, как в случае использования распылительной сушки, так и при выделении продукта методом фильтрации.

Добавление спирта негативно сказывается на чистоте продукта: в готовом порошке сохраняется большое содержание серы и натрия. В случае выделения порошка методом фильтрации порошок содержит большее количество примесей по сравнению НРС.

При выделении порошков методом распылительной сушки из суспензий добавление спирта оказывает противоположное влияние на морфологию продукта.

На рисунке 3.5 (рисунки В.8, В.9, В.12, В.13) приведены РЭМ-изображения порошков, полученных из раствора и суспензии из водной и водно-спиртовой среды. Видно, что при добавлении спирта к раствору, выделяемые частицы имеют более плотную структуру, по сравнению с водной системой (рисунок 3.5, а, б). В случае использования суспензии, наоборот, при введении спирта в систему кристаллиты в частице более деагломерированы, и она имеет менее плотную структуру (рисунок 3.5, в, г). Эти данные подтверждаются результатами БЭТ-анализа (таблица 3.4). Чем более пористая частица при равных размерах сфер, тем больше будет удельная поверхность.

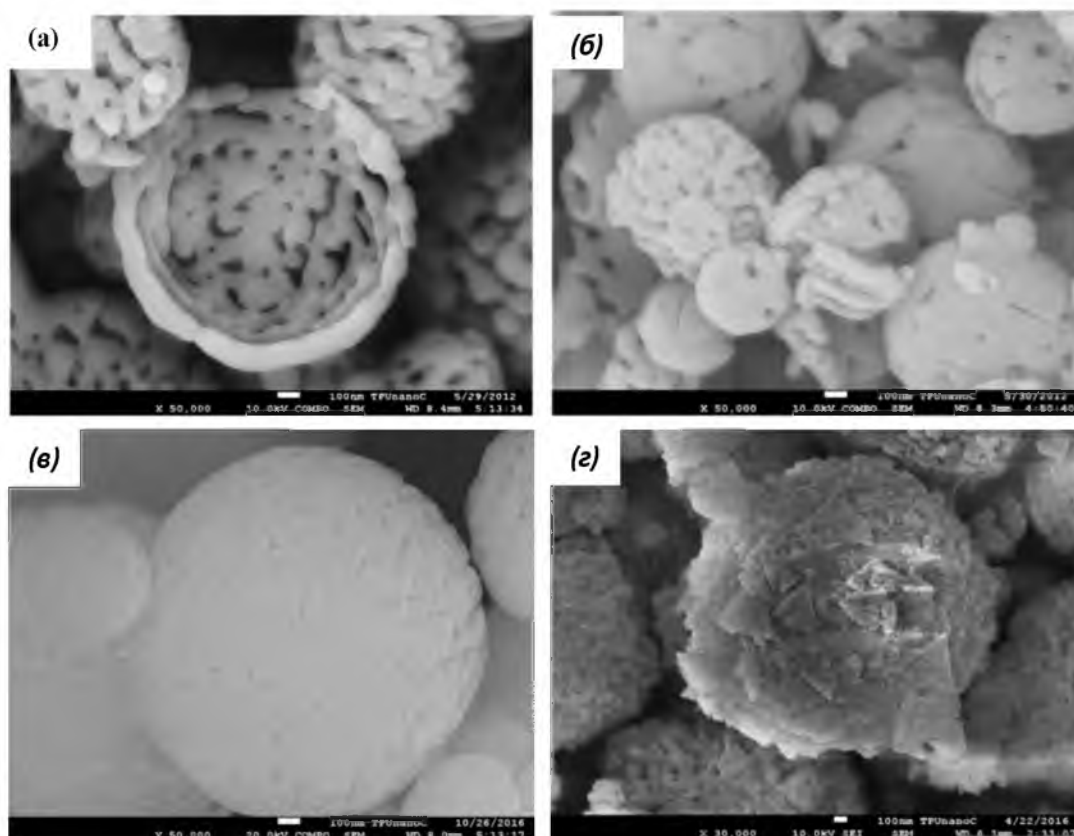


Рисунок 3.5 – РЭМ-изображения порошков, полученных нано распылительной сушкой из растворов $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (а, б) и суспензий $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (в, г) из водной (а, в) и водно-спиртовой среды.

Таблица 3.4 – Результаты БЭТ анализа оксида алюминия после отжига при 1200 °С

Система, из которой выделяется порошок	$S_{\text{уд}}, \text{ м}^2/\text{г}$
Водная суспензия, полученная методом обратного осаждения из раствора нитрата алюминия	8.95 ± 0.11
Водно-спиртовая суспензия, полученная методом обратного осаждения из раствора нитрата алюминия	15.49 ± 0.08
Водный раствор сульфата алюминия	$11,33 \pm 0,12$
Водно-спиртовый раствор сульфата алюминия	$18,50 \pm 0,04$

Видно, что значение удельной поверхности возрастает при добавлении спирта к

суспензии и уменьшается при использовании водно-спиртового раствора. Это связано с тем, что в суспензии спирт выполняет свою функцию деагломерирующей добавки в суспензии, так как в этой среде уже образованы частицы, на которых адсорбируются молекулы C_2H_5OH . В свою очередь, в растворе частиц ещё нет, а спирт выполняет функцию растворителя

Работа установки нанораспылительной сушки с этиловым спиртом проходит легче, чем с изопропанолом, однако производительность значительно ниже, чем для водных растворов.

Полиэтиленгликоль ($M_r = 2000$) в растворе соли должен выполнять роль стабилизатора размера частиц, предотвращая их агломерацию. Выбор такой длины молекулярной цепи обусловлен следующими факторами: при меньшей величине молекулярной массы длины цепочки может не хватить для адсорбции по окружности частицы, при высоком значении M_r полимер труднее будет удалять при отжиге.

Тем не менее, было выявлено, что введение в раствор ПЭГ не оказывает существенного влияния на улучшение морфологии оксида алюминия (рисунок 3.6, В.7), напротив, способствует большей агломерации порошка. Из рисунка видно, что частицы, выделяемые из раствора с добавлением ПЭГ не только не уменьшаются в размере, но и параллельно образуются большие агломераты крупных частиц. На рисунке это особенно заметно при использовании меньшего увеличения микроскопа (линейка 1 мкм). Таким образом, молекулы полиэтиленгликоля агломерируют слишком большое количество кристаллитов и являются причиной неравномерного по морфологии состава продукта.

Очевидно, что при таком изменении морфологи размер ОКР частиц больше для порошка, полученного из раствора с ПЭГ (таблица 3.5, рисунок В.7). Помимо этого, содержание примесей в готовом продукте – серы и натрия – больше, что также объясняется неравномерной морфологией и наличием крупных образований в растворе после осаждения: растворение примесей в водном растворе после осаждения затруднено.

Таким образом, для получения нанопорошков методом распылительной сушки нецелесообразно использовать полиэтиленгликоль, в то время как спиртовые растворы в ряде случаев перспективны для управления морфологией продукта [118, 119, 120].

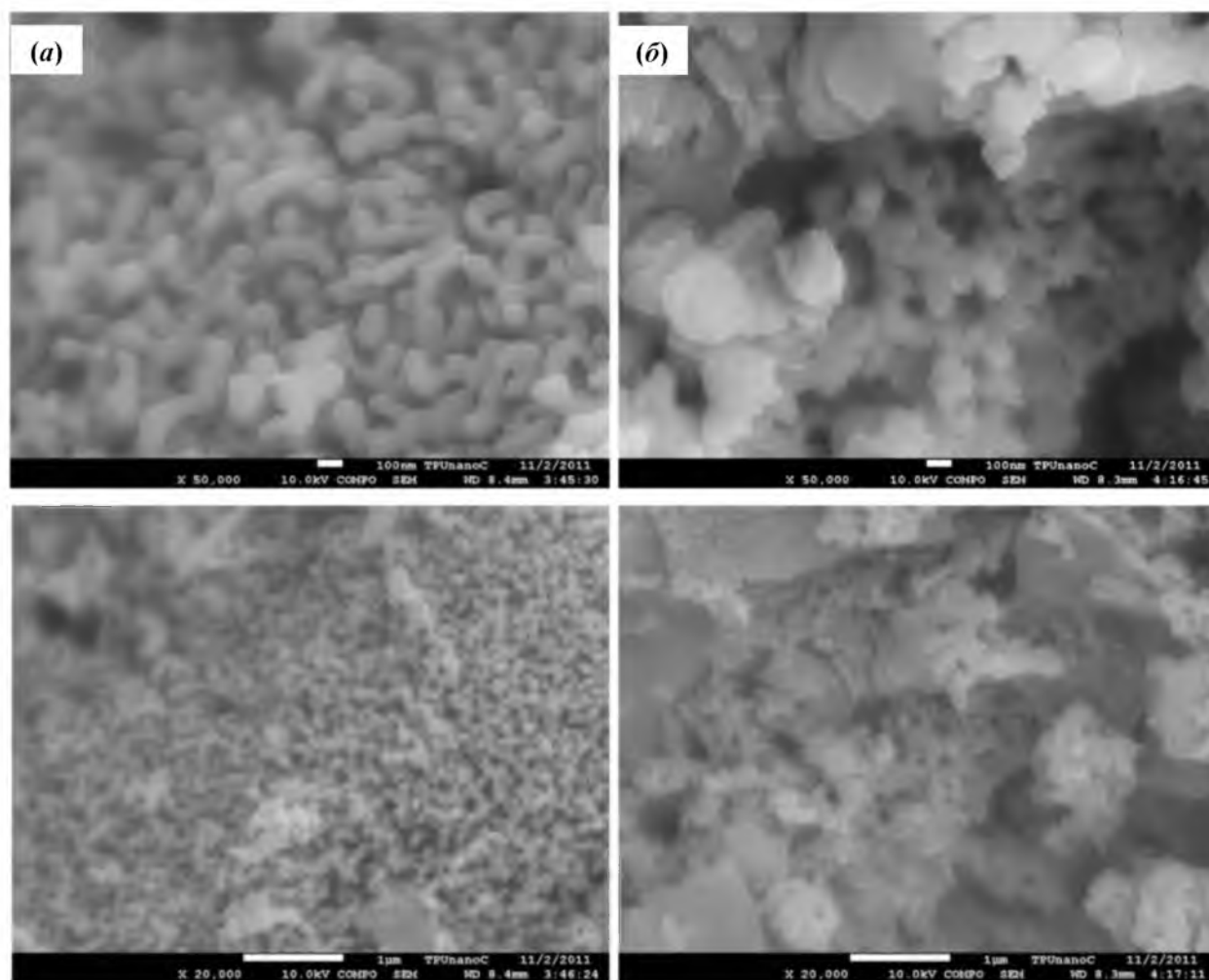


Рисунок 3.6 – РЭМ-изображения порошков Al_2O_3 , полученных фильтрацией из суспензий гидроксида алюминия (суспензия из $\text{Al}(\text{SO}_4)_3$) (а) с добавлением ПЭГ (б) после отжига при $T=1200^\circ\text{C}$.

Таблица 3.5 – Размер ОКР и фазовый состав $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, выделенного из растворов методом фильтрации и отожжённых при $T=1200^\circ\text{C}$.

Состав раствора	ОКР, нм	Химический состав, мол, %
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{-H}_2\text{O}$	81	(O) 57,45 (Na) 0,31 (Al) 33,92 (S) 8,31
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{-H}_2\text{O}\text{-ПЭГ}$	101	(O) 54,02 (Na) 0,42 (Al) 33,88 (S) 11,67

3.2 Влияние способов извлечения порошка оксида алюминия из растворов и суспензий на его свойства

Прежде всего способ извлечения порошков из растворов и суспензий очевидно сказывается на морфологии продукта. На рисунке 3.7. (рисунки В.10, В.12) приведены электронные изображения порошков, выделенных из суспензии методом фильтрации и распылительной сушкой. Порошок, выделяемый с помощью установки Nano Spray

Dryer, представляет собой сферические частицы из скрепленных между собой кристаллитов. В то время как, порошок выделяемый фильтрацией представляет собой агрегаты размерами от 0,2 до 10 мкм.

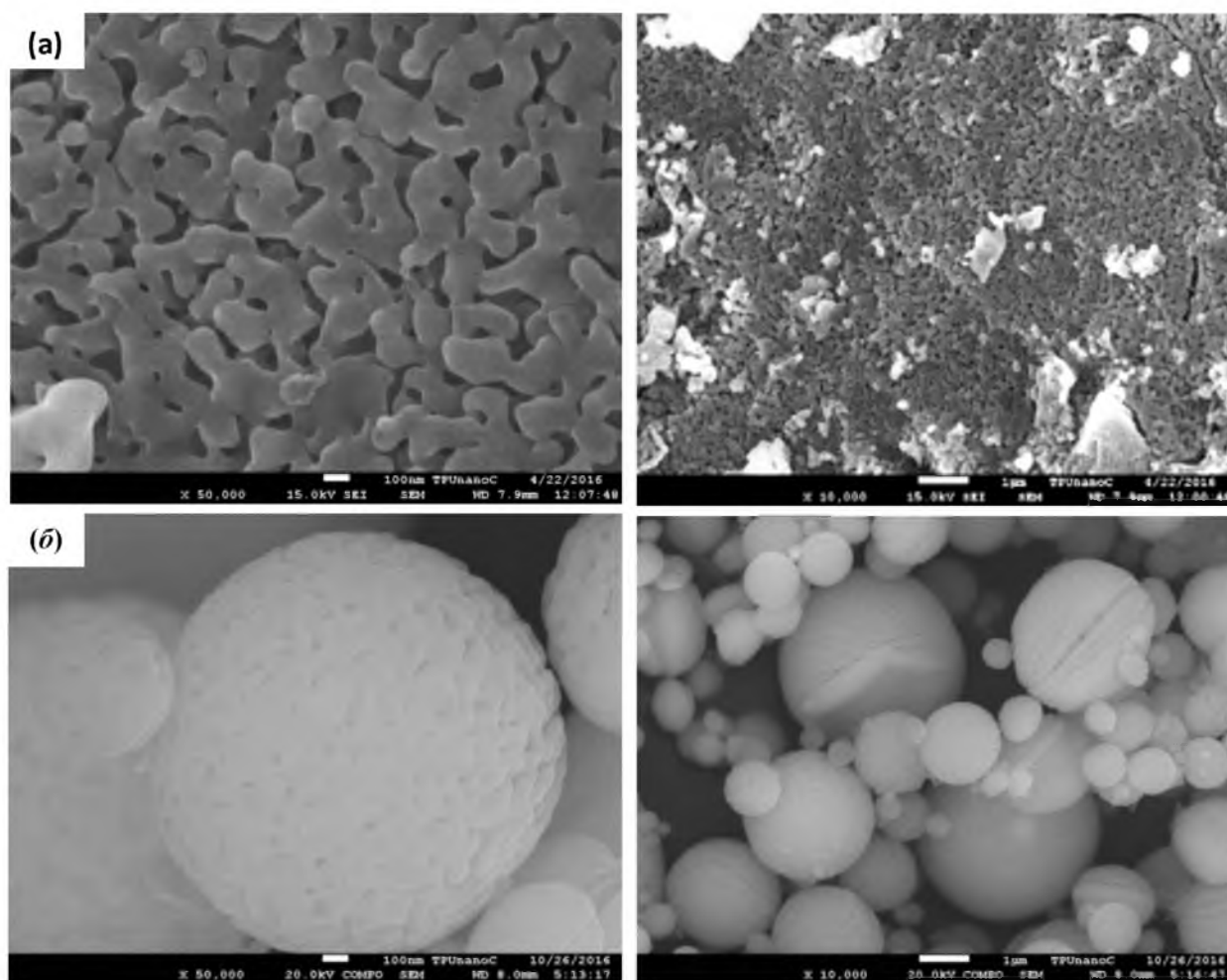


Рисунок 3.7 – РЭМ-изображения порошков оксида алюминия, выделенных из суспензии гидроксида алюминия (прекурсор - $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$) распылительной сушкой (а) и фильтрацией (б) после отжига при $T=1200\text{ }^\circ\text{C}$.

Для более точного сравнения размера частиц и степени их агрегации нами был использован метод лазерной дифракции (рисунок 3.8). Здесь видно, что метод распылительной сушки позволяет получить частицы меньшего размера (кривые 1–4) по сравнению с фильтрацией (кривые 5–8). Видно, что в процессе ультразвуковой обработки, на кривых распределения для порошка, полученного распылительной сушкой, уменьшается сигнал для частиц с размером около 30 мкм и появляется второй максимум, соответствующий образованию частиц меньшего размера (10 мкм) [121, 122].

Для оксида, выделенного фильтрацией из суспензии гидроксида алюминия, наблюдается значительно более широкое распределения, хотя после ультразвуковой

обработки оно сужается и также наблюдается появление второго максимума. Тем не менее, во-первых, размер частиц значительно больше (50 мкм), во-вторых, количество частиц с размером около 10 мкм значительно меньше, чем для образца, полученного с помощью распылительной сушки

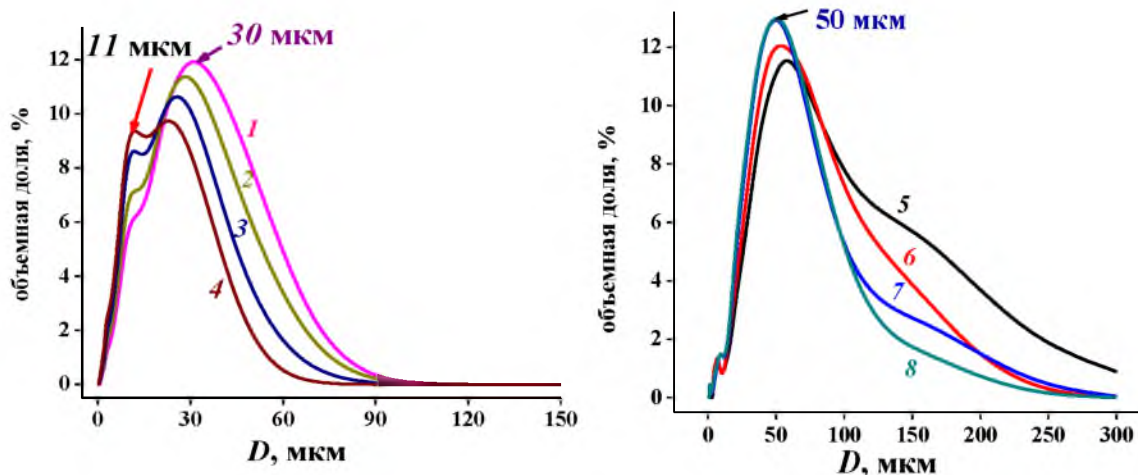


Рисунок. 3.8 – Результаты определения размера частиц Al_2O_3 (по данным лазерной дифракции), выделенных распылительной сушкой (а) и фильтрацией (б), из суспензии гидроксида алюминия (прекурсор - сульфат алюминия) после отжига при $T=1200^\circ\text{C}$.

Время ультразвуковой обработки суспензии 2 (1, 5) 5 (2, 6), 10 (3, 7) и 20 (4, 8).

Очевидно, что первый максимум на кривых соответствует размеру агломератов, образованных частицами в растворителе, а второй - размеру агрегатов. При этом следует учитывать, что размер определенных агрегатов может отличаться от реального, так как продукт может агломерироваться при попадании в растворитель (ИПС). Об этом свидетельствует отличие размеров частиц, определяемых с помощью электронного микроскопа и лазерного дифрактометра.

В таблице 3.4 (раздел 3.1.2, диссертации) определения химического состава методом EDS для частиц, выделяемых из растворов и суспензий методом фильтрации и распылительной сушкой. И таблицы видно, что распылительная сушка позволяет получать значительно более чистый продукт для всех составов растворов. Это объясняется тем, что при фильтрации примеси, присутствующие в растворе или суспензии, выделяются вместе с основным продуктом. Выделение порошка с помощью nano распылительной сушки позволяет более селективно извлекать целевой продукт за счет разницы температур кристаллизации. Это касается растворимых примесей, которые после проведения цикла выделения возвращаются в сходный раствор, что особенно актуально для суспензий.

В таблице 3.6 приведены результаты определения удельной поверхности и размеров ОКР для частиц, выделяемых из растворов и суспензий методом фильтрации и распылительной сушкой.

Таблица 3.6 – Размер ОКР и удельной поверхности α – Al_2O_3 , получаемого на установке Nano Spray Dryer и методом фильтрации

Метод выделения нанопорошка	Исходный раствор	Размер ОКР	$S_{\text{уд}}, \text{ м}^2$
Распылительная сушка	Раствор $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{--H}_2\text{O}$	77 нм	$11,33 \pm 0,12$
	Раствор $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{--H}_2\text{O--C}_2\text{H}_5\text{OH}$	60 нм	$19,29 \pm 0,10$
	Суспензия $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\text{--H}_2\text{O}$	86 нм	$14,8 \pm 0,11$
	Суспензия $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\text{--C}_2\text{H}_5\text{OH--H}_2\text{O}$	76 нм	$15,49 \pm 0,08$
Фильтрация	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{--H}_2\text{O}$	81 нм	$4,47 \pm 0,03$
	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{--H}_2\text{O--C}_2\text{H}_5\text{OH}$	93 нм	$3,97 \pm 0,11$
	Суспензия $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\text{--H}_2\text{O}$	73 нм	$6,5 \pm 0,03$
	Суспензия $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\text{--C}_2\text{H}_5\text{OH--H}_2\text{O}$	86 нм	$7,81 \pm 0,03$

Видно, что использование нанораспылительной сушки обеспечивает большие значения удельной поверхности частиц, по сравнению с таковыми, получаемыми методом обычной фильтрации. Кристаллиты в сферах, получаемых на установке Nano

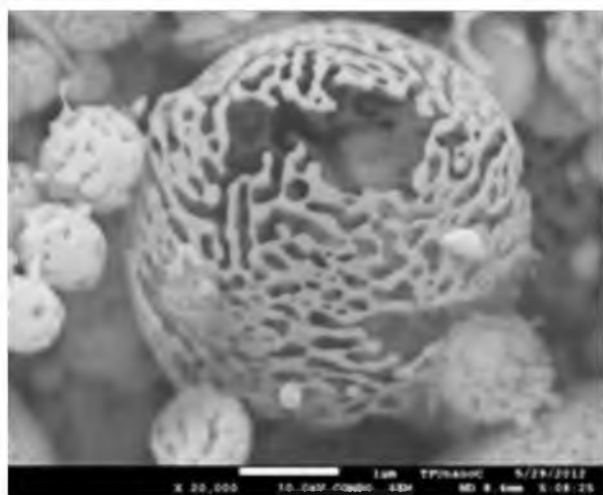


Рисунок 3.9 – РЭМ-изображения частицы Al_2O_3 , полученной распылительной сушкой из раствора сульфата алюминия после отжига при 1200°C .

Spray Dryer (рисунок 3.9, В.8) 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, распылительная сушка обеспечивает меньшие значения ОКР.

Однако разница эта незначительна и не всегда однозначна. Например, для частиц, выделяемых из суспензии, образованной из нитрата алюминия, наблюдается противоположная ситуация: размер кристаллитов

меньше, в случае использования метода фильтрации.

Отличие в морфологии частиц, получаемых фильтрацией и сушкой, должно оказывать влияние на свойства материала.

Из рисунка 3.10 видно, что спекание компакта, сформированного из порошка, полученного нанораспылительной сушкой, начинается и заканчивается при температурах ниже, чем для коммерческого образца. При этом процесс спекания проходит полнее, так как на кривой после активного спекания наблюдается расширение образца. Это можно объяснить однородной структурой и более развитой поверхностью частиц, получаемых на аппарате Nano Spray Dryer.

Из таблицы 3.8 видно, коммерческий порошок имеет меньшее значение

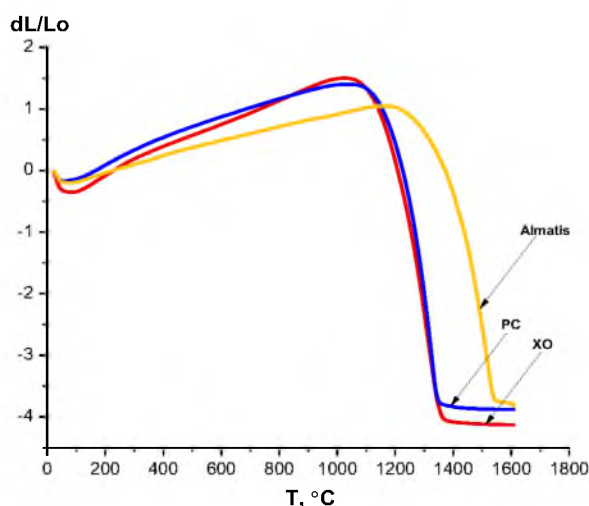


Рисунок 3.10 – Изменение относительных линейных размеров компактов оксида алюминия при изменении температуры: Al_2O_3 , полученный НРС; ALMATIS, и МФ

коэффициента линейного расширения (КЛТР), что при анализе значений плотности прессовки показывает, что этот материал обеспечивает получение более плотной керамики. Рассчитанные на участках активного спекания кажущиеся энергии активации процесса подтверждают эти результаты и показывают, что коммерческий порошок спекается со значительно

меньшими энергетическими затратами по сравнению с синтезированными в данной работе материалами.

Таблица 3.8 – Характеристики компактов на основе Al_2O_3

Оксид алюминия	ρ , г/см ³	Усадка после спекания, %	КЛТР $\cdot 10^{-6}$ (1/К) $T = 300-1000$ °C	E_a , кДж/моль $T = 1308 - 1349$
Al_2O_3 , выделенный НРС	1,66	30,11	9,67	423
Al_2O_3 , выделенный МФ	1,76	27,27	9,30	308
Al_2O_3 (ALMATIS)	2,52	13,45	6,52	111

Установка Nanospray B-90 позволяет регулировать 4 параметра: скорость газового потока (скорость осушающего газа (воздух)), относительная интенсивность распыления, температура и давление.

На рисунке 3.10 представлено влияние интенсивности распыления (а) и температуры (б) процесса распыления на выход порошка. Видно, что максимальный выход наблюдается при температуре 70 °С и интенсивности 45%.

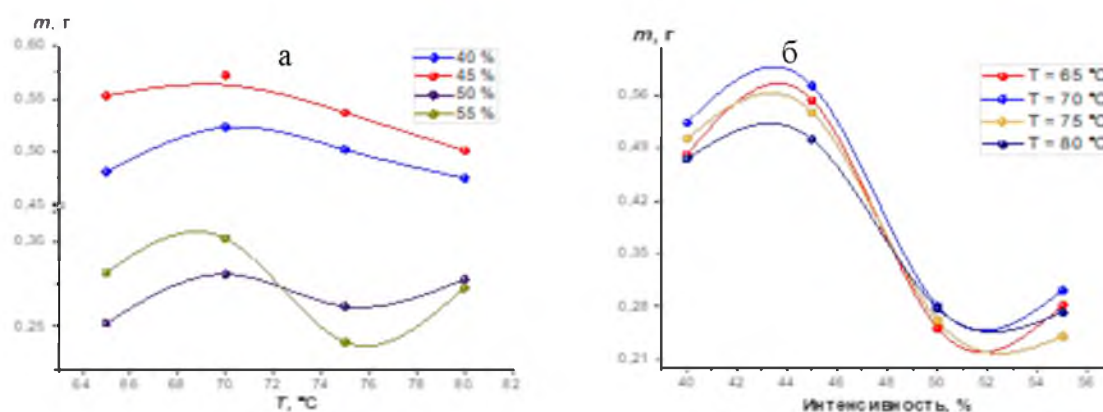


Рисунок 3.10 – Влияние интенсивности (а) и температуры (б) распыления на производительность установки Nanospray B-90 при выделении порошка оксида алюминия из водной суспензии.

Производительность установки распылительной сушки зависит не только от ее технических параметров (скорости и температуры), но и от состава и природы раствора или суспензии (таблица 3.7). В частности, на рисунке 3.11 приведены дилатометрические кривые, характеризующие процесс спекания компактов, изготовленных методом холодного прессования из разных порошков. Для сравнения на графике приведена дилатометрическая кривая компакта из коммерческого порошка ALMATIS, содержащего 6 %, масс. частиц нанометровой фракции.

Таблица 3.7 – Производительность установки Nanospray B-90 для Al_2O_3

Исходный компонент	Масса порошка, выделенного из 100 мл раствора или суспензии, г
Водный раствор $Al_2(SO_4)_3$	7
Водно-спиртовой раствор	5
Водная суспензия, полученная из $Al(NO_3)_3$	10
Водно-спиртовая суспензия, полученная из $Al(NO_3)_3$	9,5

3.3. Применение наночастиц Al_2O_3 в качестве добавки к органогелю для очистки стекол

В качестве модельных объектов «ООО Швабе – Оборона и Защита» предоставило ряд оптических стекол, на которых необходимо было провести испытания. В качестве загрязнителей использовали нитроцеллюлозную эмаль, которая может загрязнять стекла в процессе обработки и производства оптических и лазерных систем, современных оптических материалов и технологий, а также другой высокотехнологичной продукции.

На каждую пару образцов были нанесены загрязнители: наклеенная смола на основе инден-кумароновой смолы, которая предварительно была растворена в толуоле и нитроцеллюлозная эмаль. После нанесения загрязнителей образцы стекол оставляли на пять суток, для лучшего сцепления загрязнителя с поверхностью стекла. Очистку стекол проводили двумя способами: очисткой пленками из раствора и прессованными пленками.

Для получения полимерных гелей использовали следующие материалы: метилметакрилат (ММА); метакриловая кислота (МАК); полиэтиленгликоль– 200 (ПЭГ 200); нанопорошок оксида алюминия (Al_2O_3) полученный двумя способами: методом распылительной сушки (с помощью аппарата Nano Spray Dryer B-90) и методом прямого химического осаждения. Все реагенты вводили одновременно в полиэтиленовую форму (диаметр 5 мм, длина 7 см) и отверждали при температуре 70°C методом блочной радикальной полимеризации; инициатор перекись бензоила. Составы полимерных гелей приведены в таблице 3.9.

Для эксперимента использовали пленки толщиной 0,5 мм, которые получали двумя способами, в зависимости от типа очищаемой поверхности и конкретной задачи, преследуемой при обработке.

Первый способ – получение пленок путем термопрессования, при этом полимерный гель помещали между фторопластовыми пластинами, зажимали в струбцинах и выдерживали при температуре 75 °C в течение часа. После прессования пленки оставляли на сутки при комнатной температуре (не вынимая из пресс-формы) для «уничтожения памяти формы». Такие пленки можно применять для очистки объектов любой формы и размера, так же появляется возможность контролировать процесс очистки и снять пленку с поверхности на любом этапе.

Таблица 3.9 – Составы полимерных гелей (масс. %)

№	ММА	МАК	ПЭГ	Al ₂ O ₃	CF ₃ COONH ₄	CF ₃ COOH
1	28,43	14,22	56,85	0,50	–	–
2	28,34	14,19	56,72	0,75	–	–
3	28,28	14,14	56,58	1,00	–	–
4	28,22	14,11	56,44	1,23	–	–
5	28,57	14,29	57,14	–	–	–
6	23,26	11,63	46,51	–	18,6	–
7	23,14	11,57	46,28	0,50	18,51	–
8	25	12,5	50	–	–	12,5
9	24,87	12,44	49,75	0,5	–	12,44

Второй способ – получение пленки из раствора полимерного геля в смеси растворителей (композиционный растворитель) (об. %) - толуол (10), бутилацетат (15) и метилцеллозольв (75). Полимерный гель помещали в стеклянные бюксы, заливали композиционным растворителем и оставляли до полного растворения полимера. В этом случае раствором покрывают очищаемую поверхность, и после испарения растворителя образовавшуюся пленку удаляют вместе с загрязнениями. Использование такого способа позволяет очищать дефектные поверхности, имеющие небольшие трещины и углубления.

Полимерные гели, используемые для очистки оптических систем должны удовлетворять следующим требованиям: во-первых, прочно связывать загрязнения с поверхности стекол; во-вторых, легко удаляться с поверхности после процесса очистки, не оставляя после себя компонентов очищающего состава.

Оксид алюминия в данном случае выполняет функцию армирующего наполнителя и позволяет облегчить процесс снятия пленок с поверхности очищаемых объектов. В работе использовались нанопорошки оксида алюминия, полученного методом распылительной сушки и фильтрацией.

Из оптических изображений поверхностей полимерных гелей (рисунок 3.12, а, б) видно, что нанопорошок оксида алюминия, полученный методом распылительной сушки, имеет меньшие размеры частиц и равномерно распределен в объеме полимерного геля в виде отдельных сфер, в отличие от нанопорошка полученного методом фильтрации.

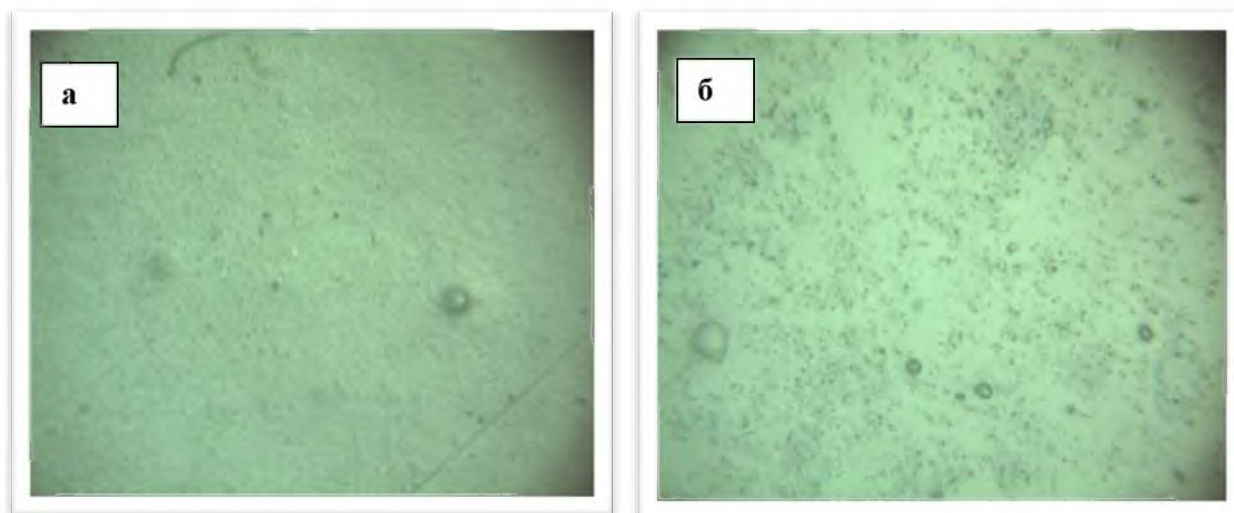


Рисунок 3.12 – Оптические изображения поверхности полимерных гелей ММА-МАК-ПЭГ, наполненных нанопорошком Al_2O_3 полученного методом распылительной сушки (а) и методом прямого химического осаждения (б) в количестве 0,5% от массы геля

На рисунках 3.13 и 3.14 представлены изображения поверхности оптических стекол до и после очистки гелем, на которых видно, что пленки полимерных гелей, наполненные нанопорошком оксида алюминия, полученного двумя способами, обладают одинаковой очищающей способностью. Однако адгезионная способность геля с нанопорошком оксида алюминия, полученного методом распылительной сушки, меньше ввиду лучшего распределения частиц по поверхности пленки, которые играют роль антиадгезионной добавки, в результате чего гель легко отлипает от поверхности стекла, не оставляя после себя компонентов, входящих в его состав.

Увеличение содержания оксида алюминия в полимерном геле от 0,5% до 1,25% от массы геля не оказывает существенного влияния на очищающую способность геля. Однако с увеличением содержания оксида алюминия часть порошка оседает в процессе полимеризации, поэтому 0,5% оксида алюминия от массы полимерного геля является оптимальным значением.

Введение в гель без частиц оксида алюминия низкомолекулярных компонентов (CF_3COOH и $\text{CF}_3\text{COONH}_4$) позволяет эффективнее производить процесс очистки стекол от эмали и смолы. Гель с CF_3COOH обладает лучшей очищающей способностью, чем гель с $\text{CF}_3\text{COONH}_4$, в связи с тем, что диэлектрическая проницаемость геля с CF_3COOH выше, чем геля с $\text{CF}_3\text{COONH}_4$.

Введение в гель с частицами оксида алюминия трифторацетатов ухудшает очищающую способность геля, что так же подтверждает предположение о том, что трифторацетаты, как и частицы оксида алюминия разрушают межмолекулярные связи, а матрица становится более подвижной.

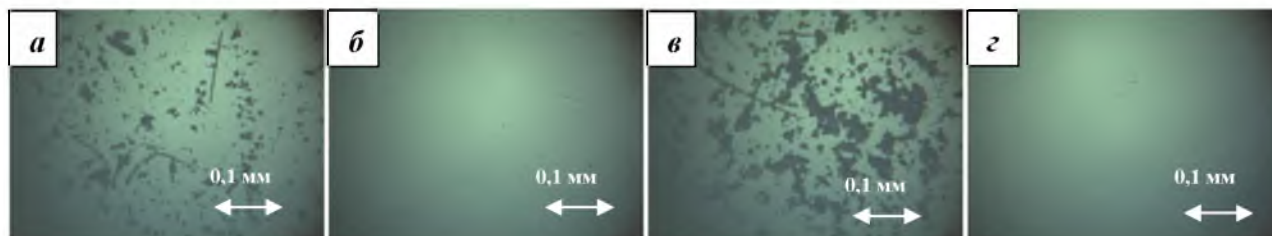


Рисунок 3.13 – Изображения поверхности оптического стекла с пылью (а, в), после очистки полимерными пленками содержащими Al_2O_3 , полученным методом распылительной сушки (б) и прямым химическим осаждением (з)

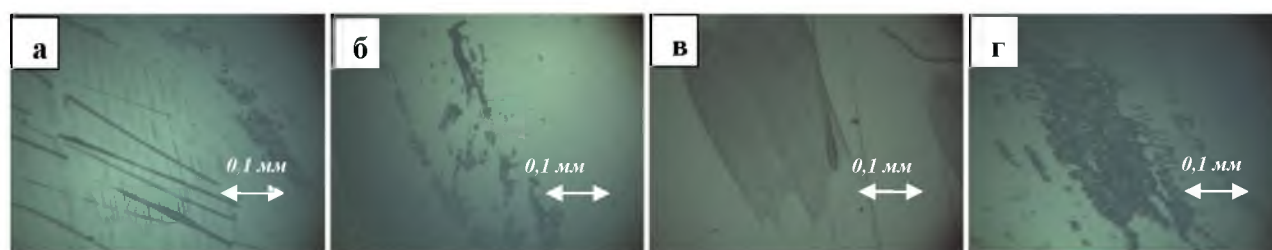


Рисунок 3.14 – Изображения поверхности оптического стекла с эмалью (а, в), после очистки полимерными пленками, содержащими Al_2O_3 , полученным методом распылительной сушки (б) и прямым химическим осаждением (г)

На примере очистки стекол вида легкие кроны от отпечатков пальцев (таблица 3.10) видно, что гель с частицами оксида алюминия без трифторацетатов обладает лучшей очищающей способностью чем гели с трифторацетатами, которые снижают эффект наличия наночастиц оксида алюминия.

Следовательно, дальнейшее использование гелей с трифторацетатами с частицами оксида алюминия не целесообразно.

Для того чтобы улучшить очищающую способность полимерного геля с частицами оксида алюминия без трифторацетатов было увеличено содержание полиэтиленгликоля.

Результаты очистки полимерными пленками с различным содержанием ПЭГ представлены в таблице 3.11. Из изображений видно, что гель с содержанием ПЭГ в количестве 57,2% от массы полимерного геля не полностью очищает поверхность стекол, а гель с ПЭГ в количестве 66,7% от массы полимерного геля, во время очистки оставляет после себя компоненты очищающего состава.

Таблица 3.10 – Результаты очистки стекол от отпечатков пальцев

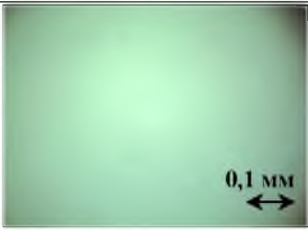
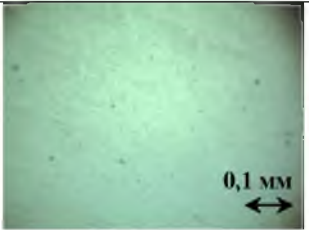
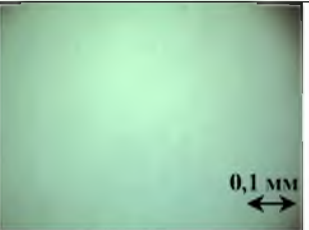
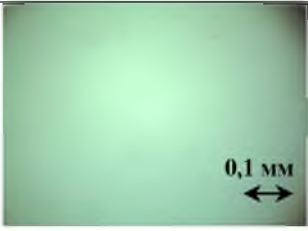
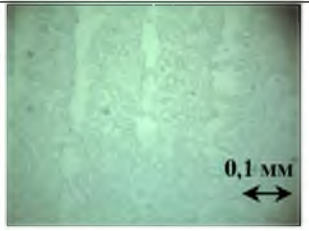
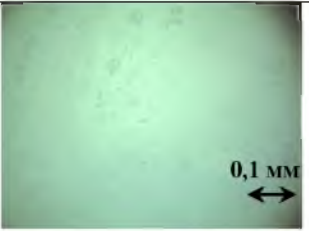
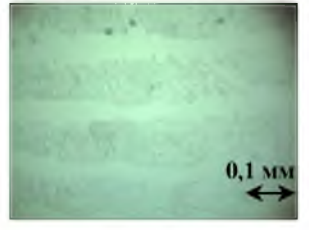
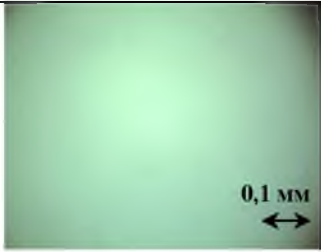
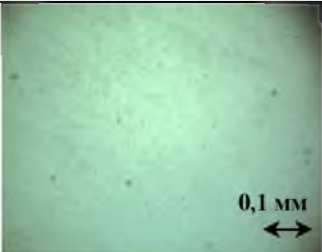
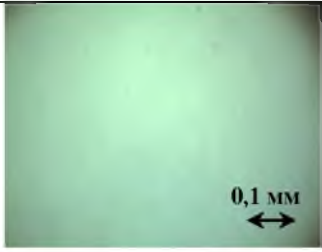
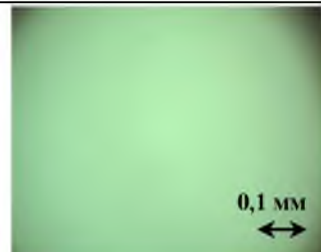
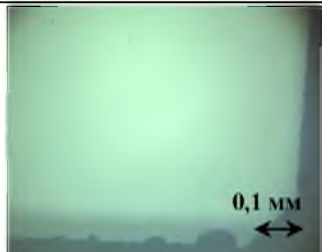
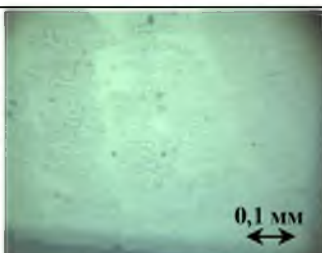
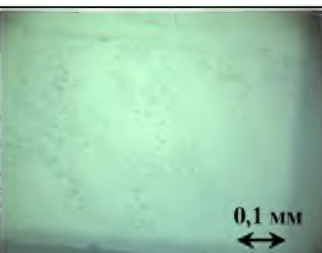
Состав геля	До	С отпечатками	Очищенное
ММА-МАК- ПЭГ+Al ₂ O ₃	 0,1 мм ↔	 0,1 мм ↔	 0,1 мм ↔
ММА-МАК- ПЭГ- CF ₃ COONH ₄ + Al ₂ O ₃	 0,1 мм ↔	 0,1 мм ↔	 0,1 мм ↔
ММА-МАК- ПЭГ- CF ₃ COOH+ Al ₂ O ₃	 0,1 мм ↔	 0,1 мм ↔	 0,1 мм ↔

Таблица 3.11 – Результаты очистки стекол от отпечатков пальцев гелем с различным содержанием ПЭГ (%)

Состав геля	До	С отпечатками	Очищенное
ММА-МАК- ПЭГ (57,2%) +Al ₂ O ₃	 0,1 мм ↔	 0,1 мм ↔	 0,1 мм ↔
ММА-МАК- ПЭГ (62,5%)- Al ₂ O ₃	 0,1 мм ↔	 0,1 мм ↔	 0,1 мм ↔
ММА-МАК- ПЭГ (66,7%)- Al ₂ O ₃	 0,1 мм ↔	 0,1 мм ↔	 0,1 мм ↔

Так же такой гель с высоким содержанием ПЭГ не способен сохранять свою первоначальную форму с течением времени, из-за большой подвижности полимерной системы. Таким образом, оптимальным содержанием ПЭГ является 62,5% масс.

Преимуществами предлагаемого нами способа очистки являются качество, простота, отсутствие необходимости использования большого объема жидких растворителей и агрессивных сред, тем самым уменьшается риск загрязнения окружающей среды промышленными отходами. Процедуру очистки можно проводить для поверхностей любой кривизны и рельефа. Все гели производятся из доступного сырья, с использованием простых технологий синтеза.

Выводы по главе 3

Очевидно, что распыление из суспензии обеспечивает больший выход продукта, а выбор исходного компонента для распыления зависит от конкретной задачи по применению порошка: морфология продукта, получаемого из растворов и суспензий, различна (см. п. 3.1.2).

Частицы Al_2O_3 , 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.

Установка Nanospray Dryer B-90 BUCHI не предназначена для производства нанопорошков в больших количествах. Порошки, получаемые таким способом, можно применять там, где необходимы воспроизводимая морфология и чистота продукта, например, при синтезе носителей лекарственных препаратов. Однако сферическая морфология, слабая степень агломерированности и химическая чистота частиц Al_2O_3 , полученных методом НРС, позволили успешно применить этот порошок в качестве армирующей добавки к полимерному гелю для очистки стекол оптических приборов.

4. СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЧАСТИЦ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ, ПОЛУЧАЕМОГО ДВУХСТАДИЙНЫМ МЕТОДОМ (СОЛЬ → ОКСИД / ГИДРОКСИД → ОКСИД) С НАНОРАСПЫЛИТЕЛЬНОЙ СУШКОЙ РАСТВОРОВ

Распыление прекурсоров оксида циркония проводили также, как и в случае с оксидом алюминия, из растворов и суспензий. В свою очередь, суспензии получали методом прямого и обратного осаждения, используя в качестве осадителей растворы аммиака и гидроксида натрия.

Для изучения влияния стабилизаторов размера на фазовый состав и морфологию продукта использовали следующие компоненты:

- полиэтиленгликоль 1500 (структурно-механический барьер, предотвращающий рост частиц);
- лимонная кислота, цитрат натрия (предотвращение роста частиц за счет фиксации ионов в полимерной сетке);
- этиловый и изопропиловый спирты (адсорбция на образующихся частицах и предотвращение агломерации в процессе термообработки порошка).

Диоксид циркония существует в трёх кристаллических формах: стабильной моноклинной, метастабильных тетрагональной и кубической. Стабилизация тетрагональной фазы диоксида циркония осуществляется обычно добавлением оксида иттрия или кальция [123]. При разработке методики синтеза порошков данные стабилизаторы на первоначальном этапе не использовали.

Синтез чистого оксида циркония проходит значительно сложнее, чем оксида алюминия. Сильная адгезия компонентов раствора или суспензии значительно сокращает время эксплуатации сопла на установке Nano Spray Dryer B-90.

Влияние стабилизаторов оценивали, в том числе, на порошках, выделенных из растворов обычной фильтрацией.

4.1 Влияние добавления спиртов на свойства порошков ZrO_2

В отличие от оксида алюминия, введение полиэтиленгликоля в раствор с солью циркония существенно сказывается на морфологии продукта (рисунок 4.1, а, б, рисунки В.17, В.18, В.19, В.22). В этом случае образуются более мелкие агрегаты. Влияние ПЭГ на размеры частиц можно оценить по изменению кривой их распределения по размеру (рисунок 4.2, кривая 2).

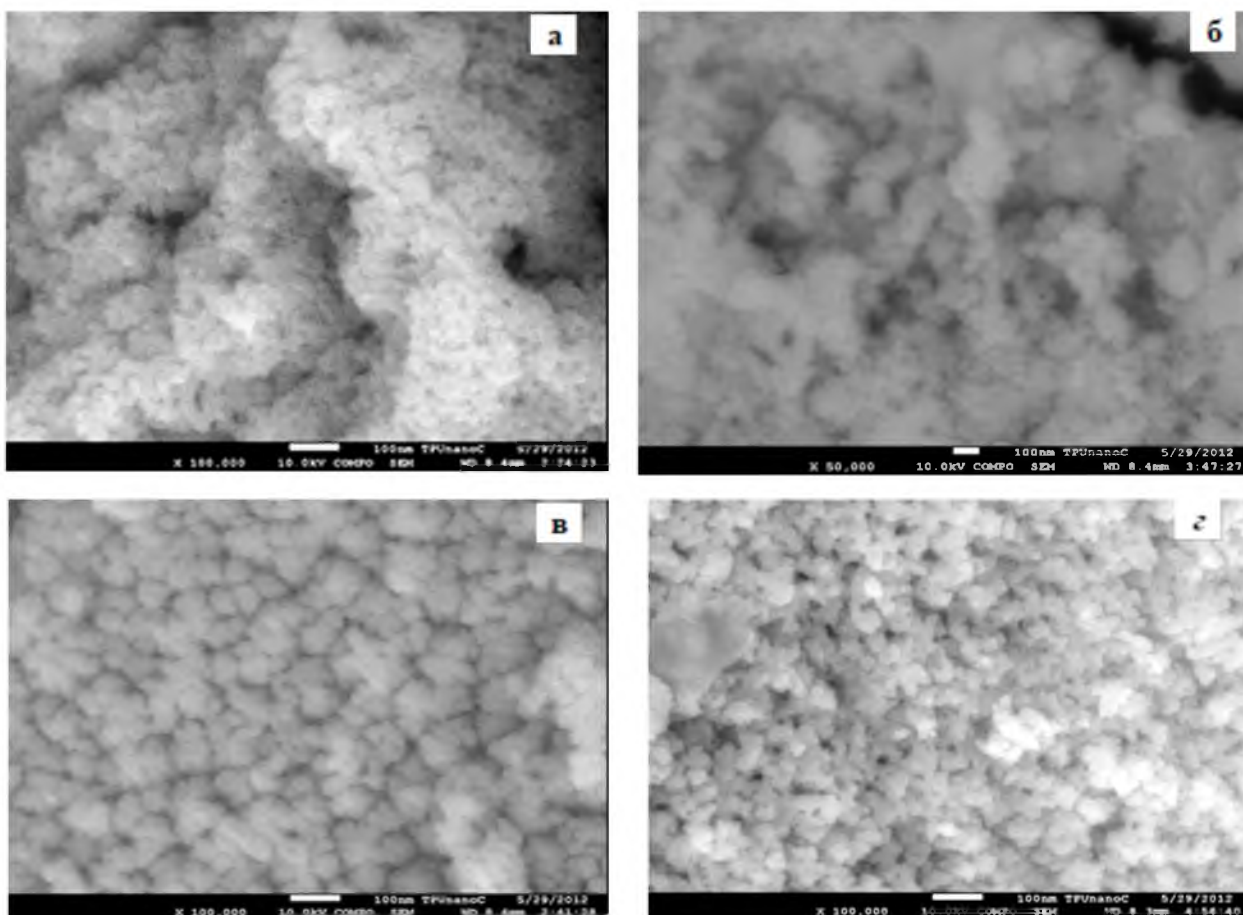


Рисунок 4.1 – РЭМ-изображения порошков ZrO_2 , полученных химическим осаждением из водного (а), водно-спиртового (б), водного с добавлением ПЭГ (в), водно-спиртового с добавлением ПЭГ (г) растворов.

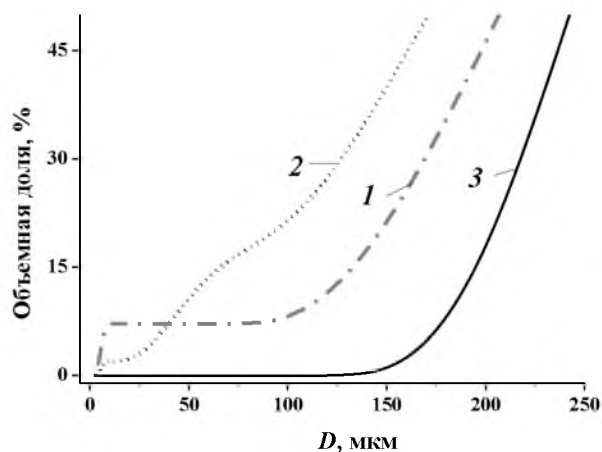


Рисунок 4.2 – Результаты определения размера частиц (по данным лазерной дифракции) ZrO_2 , полученного методом химического осаждения из водного (1), водного с добавлением ПЭГ (2), водно-спиртового с добавлением ПЭГ (3) растворов. Время ультразвуковой обработки суспензии 5 минут

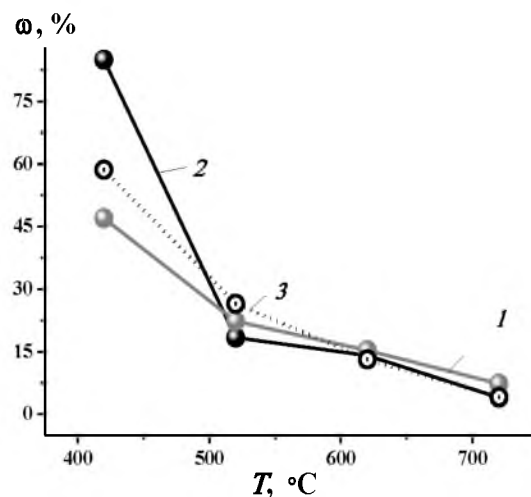


Рисунок 4.3 – Влияние температуры отжига на содержание тетрагональной фазы в порошке ZrO_2 , полученного из водного (1), водно-спиртового (2) растворов и водного раствора, содержащего ПЭГ (3).

Несмотря на то, что максимальный размер агломератов оксидов циркония, полученного методом химического осаждения, находится вне области определения

прибора, видно, что при добавлении ПЭГ кривая распределения смещается в область меньших значений размеров частиц. Помимо этого, введение полиэтиленгликоля позволяет увеличить содержание тетрагональной фазы в продукте (рисунок 4.3, кривая 3), отожженном при 420 °С до перехода тетрагональной фазы в моноклинную.

Введение этилового спирта в систему вызывает, напротив, большую агломерацию продукта, частицы сильно отличаются друг от друга по размеру, что хорошо видно на их РЭМ-изображениях при малом увеличении (рисунок 4.1, б). Использование полиэтиленгликоля одновременно с этиловым спиртом не улучшает морфологии продукта (рисунок 3, з) и смещает максимальное значение размера частиц в область больших значений (рисунок 4.2, кривая 3). Тем не менее, синтез в водно-спиртовом растворе позволяет получить значительно большее количество тетрагональной фазы (рисунок 4.3, кривая 2) [124, 125].

В случае использования распылительной сушки вместо фильтрации влияние этилового спирта на свойства порошка сохраняется (таблица 4.1). Видно, что помимо большего содержания тетрагональной фазы по сравнению с водным раствором, добавление спирта приводит к увеличению размеров областей когерентного рассеяния. Очевидно, что в данном случае были получены более крупные частицы.

Таблица 4.1 – Результаты РФА анализа порошков ZrO_2 , полученных на установке нанораспылительной сушки

Состав раствора	С, моль/л	Т, °С	Фазовый состав	Размер ОКР, (нм)
$ZrOCl_2-H_2O$	1	420	m- ZrO_2 – 24 %; t- ZrO_2 – 76 %	13 15
$ZrOCl_2-C_2H_5OH-H_2O$	1	420	m- ZrO_2 – 15 %; t- ZrO_2 – 85 %	21 15,2

Также, как и в случае с оксидом алюминия, изопропиловый спирт достаточно агрессивен по отношению ко многим материалам, что является причиной разрушения сопла. Работа установки с этиловым спиртом проходит легче, однако производительность значительно ниже, чем для водных растворов.

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 (рисунок 4.3)

Введение спиртов в раствор также сказывается на чистоте продукта (таблица 4.2). В данном случае этиловый спирт обеспечивает синтез более чистого продукта без примесей хлора. В свою очередь, из растворов с полиэтиленгликолем, напротив, хлор извлекается в максимальном количестве.

Таблица 4.2 – Результаты элементного анализа порошков диоксида циркония, полученного химическим осаждением из различных растворов ($T = 420\text{ }^{\circ}\text{C}$) [126, 127]

Состав раствора	Химический состав порошка, мол, %
$\text{ZrOCl}_2\text{--H}_2\text{O}$	(O) 63,61 (Cl) 0,05 (Y) 1,74 (Zr) 34,6
$\text{ZrOCl}_2\text{--H}_2\text{O} - \text{ПЭГ}$	(O) 61,03 (Cl) 1,23 (Y) 1,98 (Zr) 35,76
$\text{ZrOCl}_2\text{--H}_2\text{O--C}_2\text{H}_5\text{OH}$	(O) 56,62 (Sr) 1,02 (Y) 3,63 (Zr) 38,84

Таким образом, добавлять изученные стабилизаторы в прекурсор можно в зависимости от конкретной цели использования порошка. В частности, 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.

4.2 Влияние добавления цитрат-анионов на свойства порошков ZrO_2

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. Для разработки методик синтеза использовали оксинитрат циркония, чтобы исключить хлор из состава готового продукта [128].

В таблице 4.3. и рисунке 4.4 приведены результаты РФА порошков, полученных на установке распылительной суши. Из таблицы видно, что использование цитратных растворов существенно меняет фазовый состав продукта. При добавлении и цитрата натрия и лимонной кислоты в продукте не обнаруживается моноклинной фазы оксида циркония. Фазовый состав представлен только тетрагональной и кубической модификациями оксида циркония. При этом наблюдается незначительное увеличение размеров ОКР.

Таблица 4.3 – Результаты РФА анализа ZrO_2 , полученного на установке нанораспылительной сушки

Состав раствора	C, моль/л	T, °C	Фазовый состав	Размер ОКР, (нм)
ZrOCl_2	1	420	m- ZrO_2 – 24 %; t- ZrO_2 – 76 %	13 15
$\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 - \text{NaCit}$	1 : 0,1	450	t- ZrO_2 – 49% c- ZrO_2 – 51%	20 17
$\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 - \text{HCit}$	1 : 0,1	450	t- ZrO_2 – 46% c- ZrO_2 – 54%	19 22

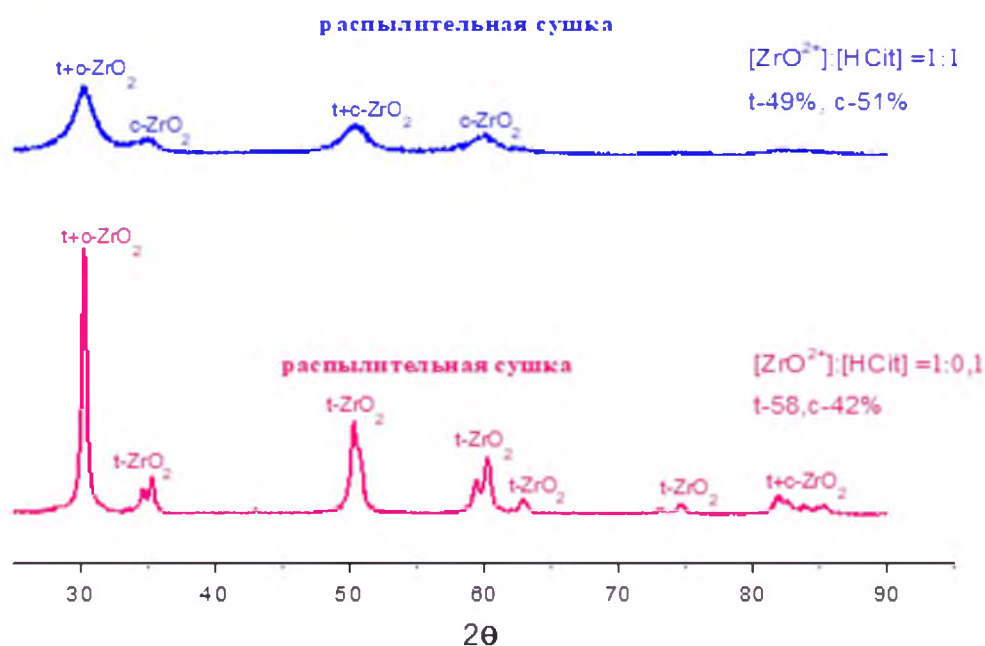


Рисунок 4.4 – Дифрактограммы порошков после отжига при 450°C

Для объяснения этого явления был проведен термический анализ порошков сразу после их выделения из растворов (рисунок 4.5). ТГ кривые для продукта, получаемого из цитратных комплексов, не отличаются друг от друга: при отжиге до 1400 °C образцы теряют около 60 % от своей массы. При температуре 900 °C образцы теряют 40 и 50 % процентов массы в случае использования цитрата натрия и лимонной кислоты, соответственно. При сравнении с образцами, получаемыми из водных растворов без добавок, можно отметить [129], что потеря массы в данном случае больше. Это связано с удалением нестехиометрического кислорода из системы и остаточной кристаллизационной воды. Очевидно, что для цитратных комплексов этот процесс проходит медленнее, чем для гидроксидов.

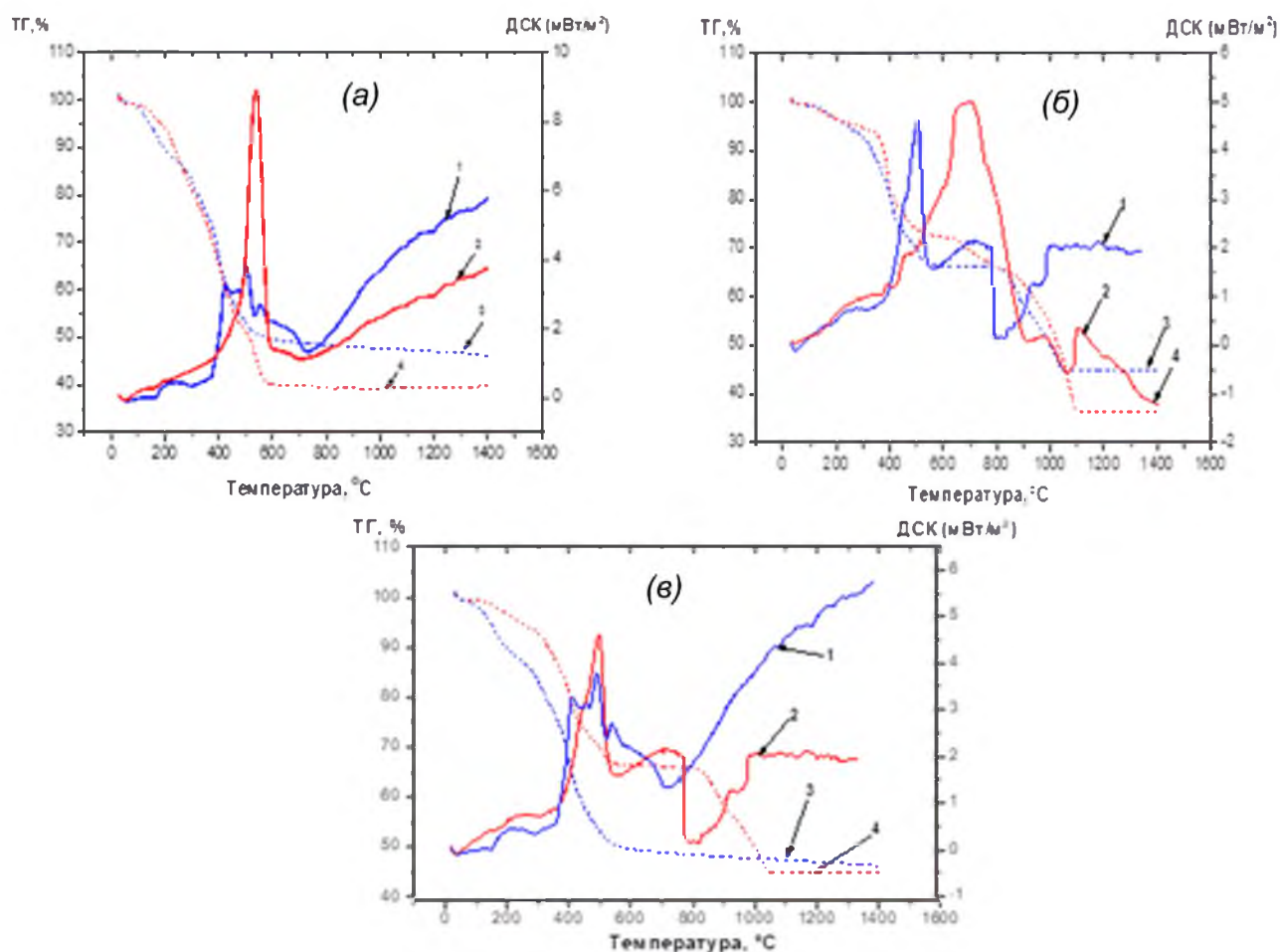


Рисунок 4.5– ТГ (3, 4) и ДСК (1, 2) –кривые порошков, полученных из растворов 1 М $ZrO(NO_3)_2$:
 (а) 0,1М HCit (1,3) ; 1М HCit (2,4); (б) 0,1М NaCit (1,3) ; 1М NaCit (2,4);
 (в) 0,1М HCit (1, 3) и 0,1М NaCit (2,4).

Сравнивая термогравиметрические кривые порошков, можно отметить существенную потерю массы (до 80 %) образца, полученного из суспензии с цитратом натрия, в то время как порошок из суспензии с лимонной кислотой теряет не более 50 % от первоначальной массы. Очевидно, это связано с разложением и удалением побочных продуктов: воды, солей натрия, лимонной кислоты.

На ДСК-кривых отсутствуют традиционные эндопики, получаемые при удалении адсорбированной воды. Это характерно для порошков, выделяемых из растворов и суспензий на установке Nano Spray Dryer, которая обеспечивает удаление части воды в процессе сушки.

Первая температура кристаллизации оксида циркония из продукта, полученного из водного раствора, находится в области 420°C. Видно (рисунок 4.5, а и 4.5, б), что добавление и лимонной кислоты, и лимоннокислого натрия приводит к смещению температур кристаллизации в область более высоких температур. Это предположение подтверждается тем фактом, что увеличение концентрации цитрат-анионов усиливает

эффект смещения (кривые 1 и 2 на рисунке 4.5, *а* и *б*).

Наличие двойного пика при кристаллизации в области температур выше 400 °С означает, что в суспензии присутствует два типа соединений циркония, каждый из которых переходит в оксид циркония при разных температурах. Это говорит о негомогенном фазовом составе суспензии, что является ее недостатком. Сигналы, которые наблюдаются на ДСК кривых раньше, чем 400 °С соответствуют кристаллизации соли-прекурсора, что также свидетельствует о неудовлетворительной гомогенности суспензии. Согласно литературным данным [129], первый экзоэффект при 80 °С связан с процессом полной кристаллизации нитрата натрия, второй и третий - с кристаллизацией оксида циркония. Сигналы, связанные с разложением побочных продуктов, очевидно малы, по сравнению с эффектами кристаллизации.

Кривые для порошка, полученного из раствора с лимонной кислотой, существенно отличаются: наблюдается два экзоэффекта при 140 °С и при 220 °С. При этом порошок, отожжённый при 450 °С, имеет коричневый цвет, что говорит о содержании соединений с углеродом. Скорее всего, это связано с наличием о поверхностных аморфных фазах [130, 131]. При добавлении лимонной кислоты или лимоннокислого натрия температура перехода тетрагональной фазы в моноклинную сдвигается на 150 °С. Большой диффузный экзоэффект в области температур от 700 до 1200 °С характерен для образования моноклинной фазы. Чем больше его значение, тем труднее проходит этот процесс. Так как в нашем случае эксперимент проводится без стабилизатора неустойчивых фаз, то параллельно с образованием моноклинной фазы происходит укрупнение частиц.

Увеличение концентрации цитрат-анионов нецелесообразно, так как это значительно затрудняет работу установки из-за адгезии компонентов цитратной суспензии на её стенках.

На рисунке 4.6 приведены СЭМ-изображения порошков, полученных с различными стабилизаторами. Видно, что добавление цитрата натрия приводит к образованию преимущественно полых сфер, в которых кристаллиты связаны между собой и имеют размер от 300 до 500 нм. Эта морфология не характерна для оксида циркония. Вероятно, в порошке содержатся смешанные соединения цитратных комплексов циркония, смешанных соединений оксида циркония и натрия [132]. В свою очередь, лимонная кислота приводит к образованию частиц, похожих на продукт, получаемый из

раствора без стабилизатора, однако стенки частиц гораздо тоньше, что видно из рисунка 4.6, в. При этом введение цитрата натрия и лимонной кислоты приводит к увеличению среднего размера частиц, что связано с прочностью цитратных комплексов, которые могут разлагаться при температурах вплоть до 700 °С [133].

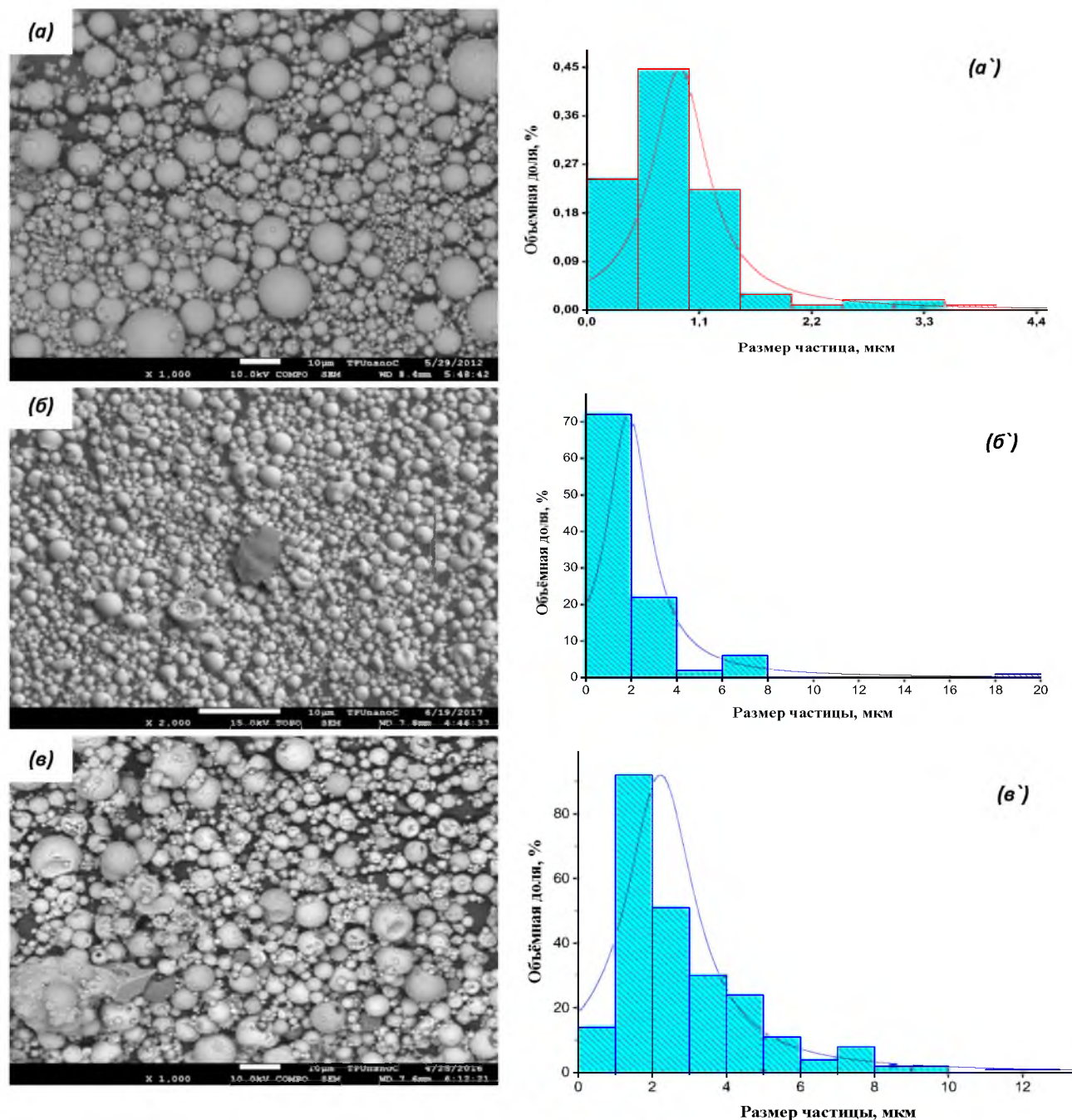


Рисунок 4.6 – РЭМ-изображения и распределение частиц по размерам, полученных распылительной сушкой из растворов: 1M $ZrOCl_2$ (а, а'), 1M $ZrO(NO_3)_2$ –0,1M NaCit (б, б') 1M $ZrO(NO_3)_2$ – 0,1M HCit (в, в').

Косвенно это подтверждается результатами БЭТ анализа (таблица 4.4). Температуры разложения цитратного комплекса циркония составляют 120°C, а с цитратом натрия - 150°C. После разложения цитратного комплекса начинается

агломерация частиц. Для оксида циркония, полученного из раствора с лимонной кислотой, это происходит раньше.

Таблица 4.4 – Результаты БЭТ порошков, полученных методом распылительной сушки

Образец	T, °C	Соотношение компонентов	$S_{уд}$, м ² /г
ZrO(NO ₃) ₂	420	1M	29,41 ± 3,06
ZrO(NO ₃) ₂ + NaCit	450	1M:0,1M	16,79±0,07
ZrO(NO ₃) ₂ + HCit	450	1M:0,1M	5,04±0,04

Видно, что увеличение содержания стабилизатора снижает удельную поверхность, как в случае использования цитрата натрия, так и лимонной кислоты. На основании БЭТ и термического анализа можно сделать вывод о том, что цитрат натрия не является оптимальным комплексообразователем. К тому же порошок, содержащий лимоннокислый натрий, отожжённый при 450 °C, имеет коричневый цвет, что говорит о содержании соединений углерода.

4.3 Влияние способа извлечения из раствора на свойства порошков ZrO_2

Способ извлечения порошков из растворов существенно влияет на морфологию, химический и фазовый состав продукта. Нами было проведено сравнение между следующими группами образцов:

- порошки, выделенные распылительной сушкой из растворов и суспензий
- порошки, выделенные фильтрацией и распылительной сушкой;

Использование суспензий вместо растворов имеет ряд преимуществ. Во-первых, это позволяет улучшить производительность установки, что продемонстрировано в таблице 4.5. Во-вторых, это позволяет работать с суспензиями, имеющими нейтральный pH, что увеличивает срок службы сопла. В свою очередь, растворы солей циркония имеют очень низкие pH, незначительно увеличивающиеся при введении добавок (таблица 4.6).

Таблица 4.5 – Производительность установки Nano Spray Dryer B-90

Раствор	Время выделения	Масса порошка, мг
20 мл $ZrOCl_2$	1 час	4–5
Суспензия		Порошок
20 мл $ZrOCl_2$	1 час	6–7
20 мл $ZrO(NO_3)_2 + HCl$	1 час	7

Таблица 4.6 – Изменение pH растворов $ZrOCl_2$

$ZrOCl_2$			$ZrOCl_2-C_2H_5OH$		
С, моль/л	pH	Время установления, мин	С, моль/л	pH	Время установления, мин
2	1	–	2	1,3	180
1	1,1	70	1	1,1	150
0,5	1,1	80	0,5	1,2	150
0,1	1,1	80	0,1	1,1	90

Сравнивая морфологию частиц, получаемых из растворов (рисунок 4.6) и суспензий (рисунок 4.7), можно отметить следующие отличия. При извлечении порошка из суспензии, полученной методом обратного осаждения из 1 М $ZrOCl_2$ (рисунок 4.7, а), удастся снизить значение среднего размера частиц и существенно сузить распределение по размерам. При этом использование суспензий вместо

растворов не сказывается на фазовом составе продукта (таблица 4.7). Использование оксинитрата циркония вместо оксихлорида значительно меняет морфологию порошка (рисунок 4.7, б).

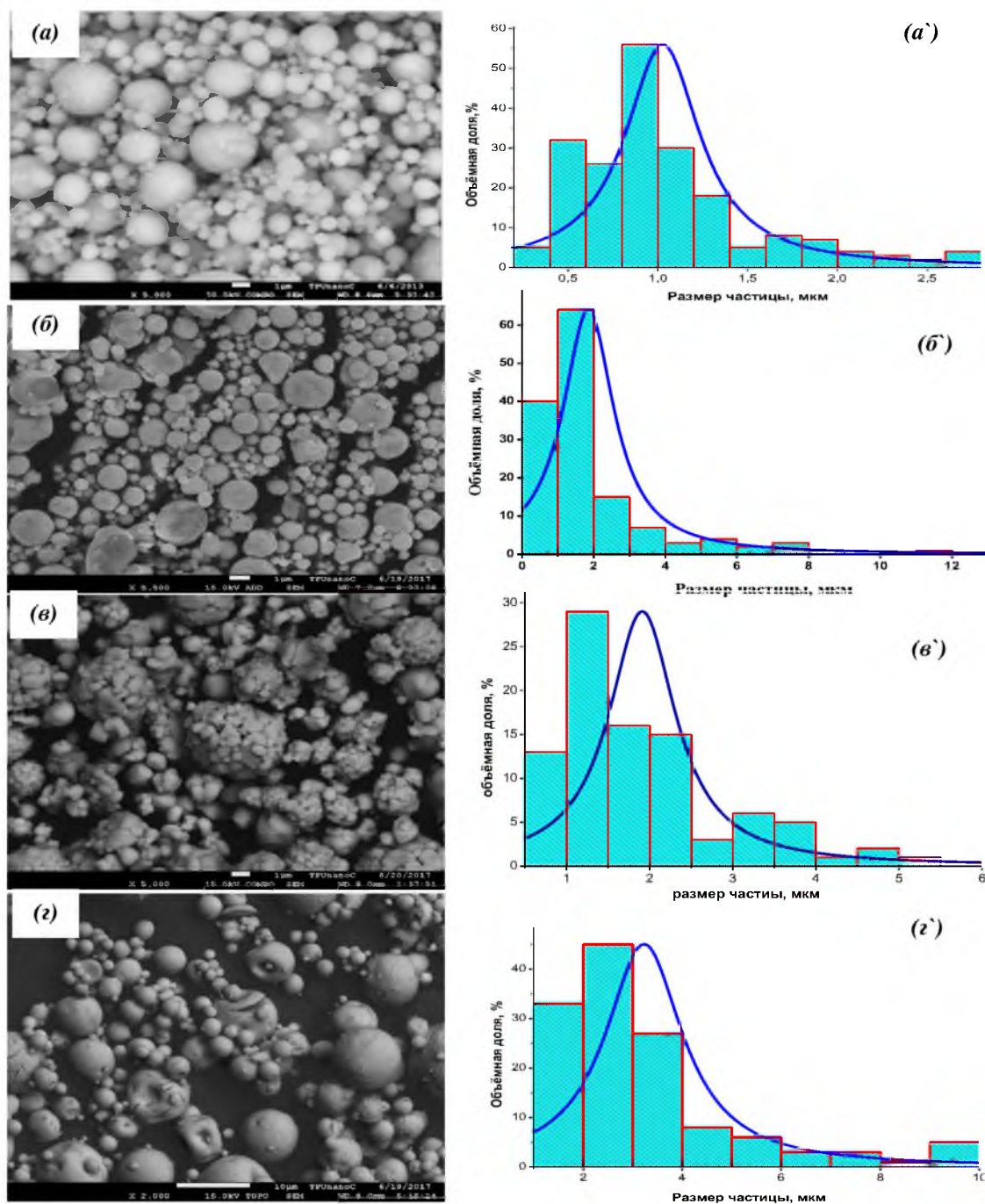


Рисунок 4.7 – РЭМ-изображения и распределение частиц по размерам для порошков ZrO_2 , полученных распылительной сушкой из суспензии: 1 M ZrOCl_2 (а,а'), $1\text{ M ZrO(NO}_3)_2$ (б,б') и $1\text{ M ZrO(NO}_3)_2 - 0,1\text{ M NaCit}$ (в, в') $1\text{ M ZrO(NO}_3)_2 - 0,1\text{ M HCit}$ (г,г'). Отжиг 450°C .

Средний размер частиц сдвигается в область больших значений, разброс частиц по размерам существенно увеличивается. Фазовый состав также существенно изменяется, возрастает относительное содержание моноклинной фазы, что

закономерно при укрупнении частиц. Использование раствора и суспензии на основе оксинитрата циркония и цитрата натрия не дает существенной разницы в размере частиц (рисунок 4.7, б и 4.7, в). Однако распределение частиц по размерам существенно сужается. Это можно объяснить тем фактом, что при осаждении частиц в растворе аммиака и последующей промывке часть ионов натрия вымывается из системы.

Таблица 4.7 – Фазовый состав порошков, полученных методом распылительной сушки из суспензий ($T=450^{\circ}\text{C}$)

Состав раствора	Размер ОКР, нм	Фазовый состав (%)
ZrOCl_2	16,19 39,5	m- ZrO_2 – 23,4 t- ZrO_2 – 76,6
$\text{Zr}(\text{NO}_3)_2$	40,50 14	m- ZrO_2 – 64 t- ZrO_2 – 36
$\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2\text{--HCit}$	10,65 27,12	t- ZrO_2 – 49 c- ZrO_2 – 51
$\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2\text{--NaCit}$	23,15 14	t- ZrO_2 – 58 c- ZrO_2 – 42

В случае использования систем, содержащих лимонную кислоту, основным изменением является смещение в сторону больших значений среднего размера частиц (рисунок 4.7, г и 4.7, в).

Общая тенденция при введении цитратанионов в систему сохраняется в суспензиях такой же, как в растворах. При отжиге до 450°C порошки, получаемые из цитратных систем, не содержат моноклинной фазы.

По размеру ОКР наночастиц трудно сделать вывод о размере кристаллитов, образующих частицы. Влияние применения исходных суспензии на морфологию частиц синтезированного из неё порошка целесообразнее рассмотреть на РЭМ-изображениях при больших увеличениях (рисунок 4.8)

Видно, что применение суспензий приводит к существенной деагломерации кристаллитов в частице в случае использования оксихлорида циркония по сравнению с раствором (рисунок 4.8, а, г), не оказывает влияние на связь кристаллитов внутри частицы при использовании лимонной кислоты (рисунок 4.8, б, д), вызывает существенную деагломерацию кристаллитов в случае систем с цитратом натрия (рисунок 4.8, в, е). Таким образом, использование суспензий выгоднее как для увеличения производительности и долговечности установки, так и с точки зрения получения более деагломерированного продукта.

Наиболее наглядно разницу между растворами и суспензиями с одной стороны, и между фильтрацией и распылительной сушкой с другой стороны, демонстрируют результаты определения размеров частиц методом лазерной дифракции (рисунок 4.9). Растворы обеспечивают моодентантное распределение частиц, суспензии полидентантное. При этом ультразвуковая обработка аналитической системы

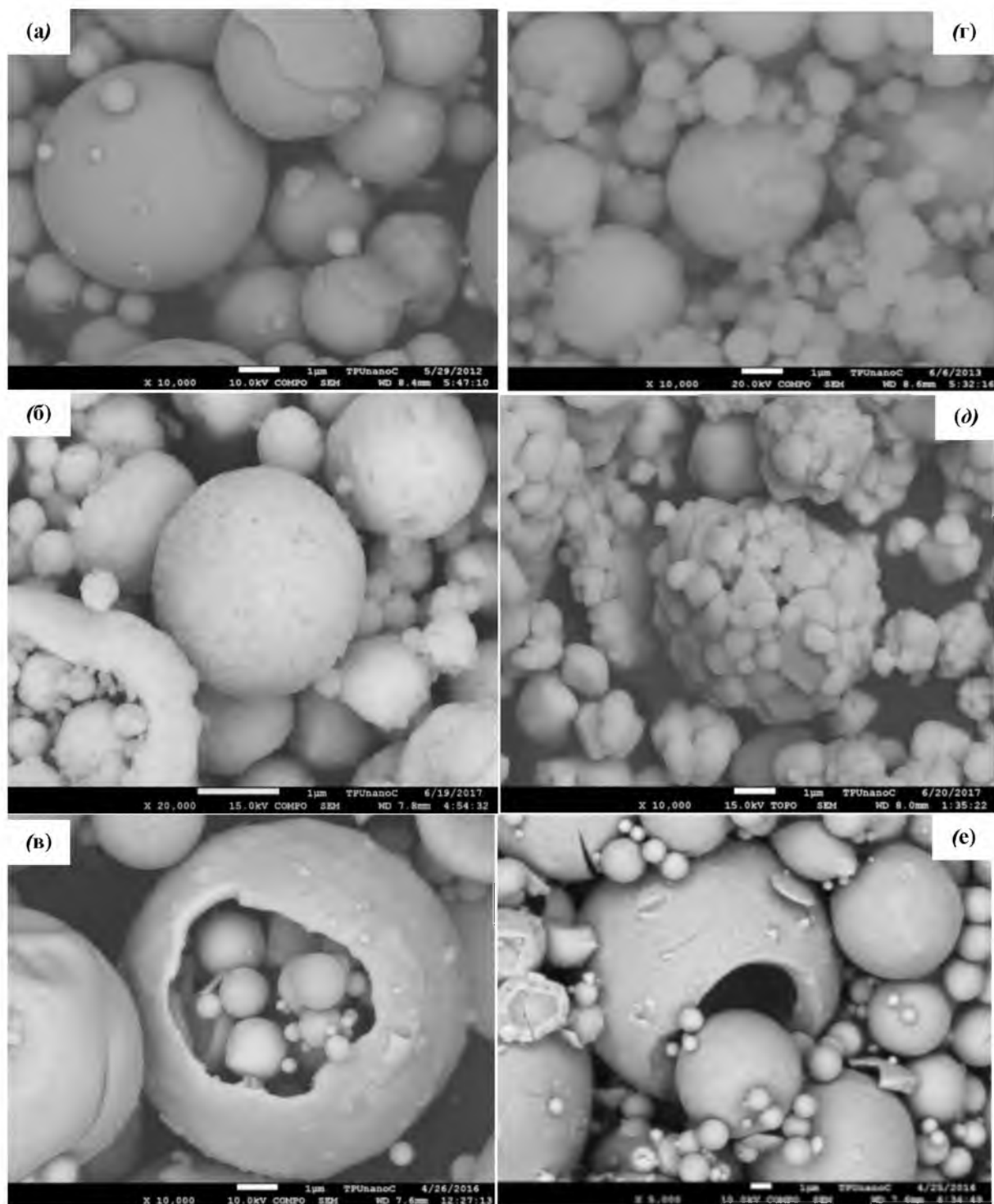


Рисунок 4.8 – РЭМ-изображения порошков диоксида циркония, полученных распылительной сушкой из суспензий (а – в) и растворов (г – е): (а, е) 1 М $ZrOCl_2$, (б, д) 1М $ZrO(NO_3)_2$ –0,1М NaCit (в, е) 1М $ZrO(NO_3)_2$ – 0,1М HCit после отжига при 450 °С.

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. Из рисунка видно, что использование фильтрации приводит к образованию порошка, размер которого лежит вне области значений, которые определяются прибором.

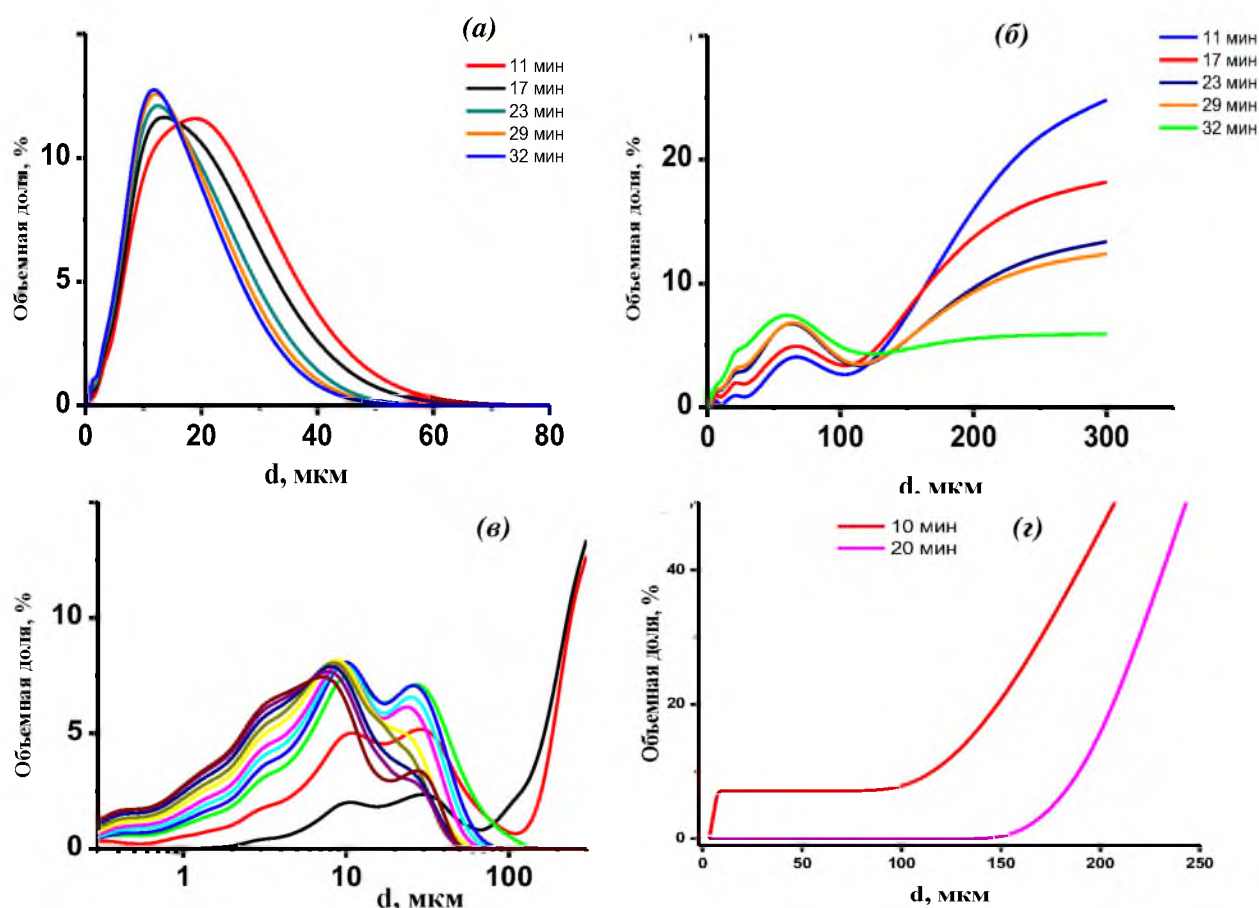


Рисунок 4.9 – Размер частиц (по данным лазерной дифракции) ZrO_2 полученных распылительной сушкой (а, в) и фильтрацией (б, г) из растворов (а, б) и суспензии (в, г) $1M ZrO(NO_3)_2$. Температура отжига $450^\circ C$

В таблице 4.8. представлено сравнение элементного и фазового состава порошков, получаемых методом распылительной сушки и фильтрацией. Можно выделить две закономерности. Во-первых, использование распылительной сушки обеспечивает большее содержание тетрагональной фазы, это объясняется наличием наноразмерных кристаллитов, из которых состоит частица. Во-вторых, распылительная сушка дает возможность получать более чистый продукт без примесей или с незначительным их содержанием, которые попадают в основной продукт из жидких прекурсоров.

Таблица 4.8 – Результаты элементного и фазового анализа порошков диоксида

циркония, выделенного методами распылительной сушки (РС) и фильтрации (МФ)

Система	Метод	T, °C	Химический состав, мол, %	Фазовый состав, %
Раствор 1M ZrOCl ₂	РС	420	(O) 57,64 (Y) 3,46 (Zr) 39,01	m-ZrO ₂ – 24 t-ZrO ₂ – 76
Раствор 1M ZrOCl ₂	МФ	420	(O) 63,61 (Cl) 0,05 (Y) 1,74 (Zr) 34,6	m-ZrO ₂ – 79 t-ZrO ₂ – 21
Суспензия 1M ZrOCl ₂	РС	450	(O) 67,13 (Cl) 0,59 (Sr) 0,58 (Y) 0,22 (Zr) 31,48	m-ZrO ₂ – 23,4 t-ZrO ₂ – 76,6
Суспензия 1M ZrOCl ₂	МФ	450	(O) 40,64 (Cl) 0,30 (C) 37,03 (Zr) 22,02	m-ZrO ₂ – 43 t-ZrO ₂ – 57

Температуры и режимы отжига, использованные при синтезе оксида циркония, подбирали на основе результатов ДСК-анализа и РФА. Нами было опробовано несколько режимов (таблица 4.9), плавный и ступенчатые.

Таблица 4.9 – Режимы термообработки порошков ZrO₂

№	Режим
1	От 25 до 420 °C
2	150°C ; 420 °C
3	220°C; 320°C; 420°C

Индикатором в данном случае можно считать количественное содержание тетрагональной фазы. Вне зависимости от способа выделения продукта и от состава исходной системы, прослеживается одна тенденция. Применение более плавного режима термообработки дает лучшие результаты. Применение режима 1 приводит к содержанию тетрагональной фазы, в несколько раз превышающему таковое для остальных режимов. Например, применение режимов 1 и 3 для раствора ZrOCl₂–H₂O показывает 47 и 21 % содержания тетрагональной фазы. Для раствора ZrOCl₂–H₂O–ПЭГ применение режима 3 приводит к 100 % моноклинной модификации, в то время как режим 1 дает 59 % тетрагональной фазы [134, 135].

4.4. Исследование свойств керамик из порошков ZrO_2 , получаемых различными методами

Свойства керамик, спекаемых из порошков, полученных методом НРС, сравнивали с образцами из двух коммерческих порошков: производства фирмы TOSOH, Япония и АО «СХК», Россия (марка ПЦИ-8).

В таблице 4.10 представлены коэффициенты линейного расширения для компактов в диапазоне температур от 300 до 1000 °С. Согласно данной эксплуатационной характеристике, нет большой разницы между образцами, хотя изучаемый образец имеет несколько меньшее значение КЛТР. Тем не менее, разница в механизмах спекания очевидна, что демонстрируют дилатометрические кривые (рисунок 4.10, а)

Таблица 4.10 – Сравнение КЛТР компактов

Образец	КЛТР (1/К) 300-1000 °С	E_a , кДж/моль
ПЦИ-8	$10,97 \cdot 10^{-6}$	338
TOSOH	$11,16 \cdot 10^{-6}$	186
ZrO_2 (НРС)	$9,98 \cdot 10^{-6}$	326

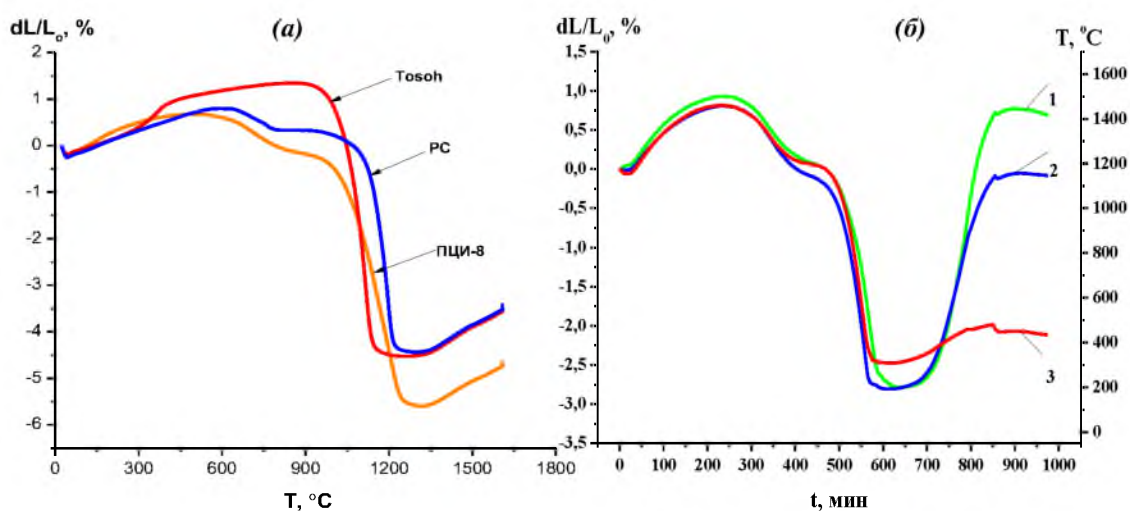


Рисунок 4.10 – Кривые спекания компактов на основе ZrO_2 : 1 – 90%-ПЦИ-8 – 10%- ZrO_2 (НРС); 2 – 90%-ПЦИ-8 – 10%- ZrO_2 (МФ); 3 – ПЦИ-8

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. Рассчитанные на участках активного спекания кажущиеся энергии активации показывают, что механизм спекания схож для керамики из исследуемого порошка и ПЦИ-8. При этом процесс спекания керамики, изготовленной из порошка TOSOH требует значительно меньших энергетических затрат.

Учитывая тот факт, что значительных преимуществ по сравнению с коммерческими порошками исследуемый образец не имеет, было принято решение использовать его в качестве добавки к коммерческому порошку. В качестве матрицы был выбран ПЦИ-8. В работе использовали смеси, содержащие 10 % порошка, полученного распылительной сушкой. В качестве добавки для сравнения использовали порошок, выделенный из раствора фильтрацией.

Из таблицы 4.11 видно, что для прессовки из полученных нами порошков, и смесей характерна большая плотность. Это в свою очередь обуславливает меньшую усадку таких образцов по сравнению с усадкой прессовки на основе ПЦИ-8.

Самое высокое значение плотностей прессовок наблюдается для образца, изготовленного из порошка, полученного методом распылительной сушки. При этом КЛТР в области температур от 300 до 1000 С, для ПЦИ-8 с добавками имеют отрицательные значения. Видимо в этом случае, благодаря наличию ZrO_2 различных модификаций, обладающих разными коэффициентами линейного расширения, образуются микротрещины, способствующие более свободному смещению зерен при изменении температуры.

Таблица 4.11 – Характеристики компактов на основе ZrO_2

Образец	Плотность прессовок, г/см ³	Усадка после спекания, %	КЛТР·10 ⁻⁶ (1/К) T = 300–1000 °С
ZrO_2 (НПС)	3,2	14,8	9,98
ZrO_2 (МФ)	2,8	11,2	7,64
ПЦИ-8	2,44	27,1	10,97
90% - ПЦИ-8 – 10% - ZrO_2 (НПС)	2,57	18,29	-4,21
90% - ПЦИ-8 – 10% ZrO_2 , (МФ)	2,55	20,97	-2,99

На рисунке 4.10, б представлены кривые спекания, полученные для смеси синтезированных нами порошков с коммерческим продуктом. Значительная разница наблюдается после окончания процесса активного спекания. Очевидно, что большее термическое расширение образца при этом свидетельствует о том, что процесс спекания прошел более полно.

При высоких температурах компакты на основе исследуемых нами порошков демонстрируют положительные КЛТР, которые, тем не менее меньше, чем полученные для образцов из коммерческих порошков (таблица 4.12).

Таблица 4.12 – Сравнение КЛТР компактов

Образец	КЛТР · 10 ⁻⁶ (1/К); T = 1000–1200 °С
ПЦИ-8	10,94
90% - ПЦИ-8 – 10% - ZrO ₂ (НПС)	3,22
90% - ПЦИ-8 – 10% ZrO ₂ , (МФ)	1,25
Tosoh	11,16

Добавка ZrO₂, полученного методом распылительной сушки и фильтрации, к коммерческому порошку приводит к снижению скорости спекания (таблица 4.13). При этом самая высокая скорость наблюдается для порошка Tosoh.

Таблица 4.13 – Скорость усадки компактов в фазе активного спекания

Образец	$d/l_0 = (a \pm \Delta a) - (b \pm \Delta b) \cdot t$	E_a , кДж/моль	T, °С	t, мин
90% - ПЦИ-8 – 10% - ZrO ₂ (НПС)	13,6±0,6 – 0,027±0,001	247	1013 – 1105	500–545
90% - ПЦИ-8 – 10% ZrO ₂ , (МФ)	19,5±0,5 – 0,039±0,009	208	1015 – 1100	
ПЦИ-8	19,6±0,5 – 0,039±0,008	338	1017 – 1102	
Tosoh	59,9 ±2,4 – 0,115±0,004	193	1019 – 1109	

Выводы по главе 4

На основании проведенных исследований можно заключить, что нанораспылительная сушка позволяет получать слабоагломерированные сферические частицы с прочно связанными внутри кристаллитами нанометровых размеров. Введение лимонной кислоты в качестве стабилизатора позволяет управлять морфологией и фазовым составом продукта.

Введение порошков, полученных распылительной сушкой, в состав компактов в качестве добавок, позволяет существенно снизить коэффициенты линейного температурного расширения спеченных образцов в интервале от 300 до 1200 °С и уменьшить скорость спекания.

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.

Применение порошков для получения керамики ограничено низкой производительностью установки. Время службы сопла уменьшается при использовании практически всех исследованных добавок.

Таким образом, данные порошки можно рекомендовать в тех областях, где необходима высокая чистота продукта, чем требуется в конструкционной керамике. Более перспективным направлением исследований можно считать получение композиционных порошков, где распылительная сушка обладает рядом существенных преимуществ. В следующей главе будет рассмотрен один из таких вариантов.

5. СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ И ЦИРКОНИЯ, ПОЛУЧАЕМЫХ ДВУХСТАДИЙНЫМ МЕТОДОМ (ГИДРОКСИД → ОКСИД) С НАНОРАСПЫЛИТЕЛЬНОЙ СУШКОЙ СУСПЕНЗИЙ

Керамические изделия на основе оксидов алюминия и циркония нашли широкое применение в медицине в качестве биоинертного материала, благодаря высоким показателям стойкости к коррозии, износостойкости, прочности при изгибе и др. [136, 137, 138]. Этот материал не цитотоксичен, идентичен по типу химической связи костной ткани и, соответственно, имеет хорошую биосовместимость. Керамика Al_2O_3 - ZrO_2 является востребованной при изготовлении эндопротезов суставов [139, 140] и зубных имплантатов [141, 142].

Наличие комплекса востребованных эксплуатационных свойств такой керамики является сочетание высокой твердости оксида алюминия и высокой трещиностойкости оксида циркония, при этом негативный комплекс свойств индивидуальных компонентов нивелируется [143, 144, 145, 146]. Удовлетворительные эксплуатационные характеристики оксида циркония обеспечиваются тетрагональной и кубической модификациями, для стабилизации которых в состав порошка вводят Y_2O_3 , CaO , MgO или La_2O_3 [147].

Изготовить такую керамику можно, смешивая порошки оксида алюминия и циркония. Однако предпочтительнее использовать композиционные наноразмерные порошки. Оксид алюминия и оксид циркония нерастворимы друг в друге, однако в наноразмерном состоянии они могут образовывать смешанные оксиды [148]. Изменение соотношения Al_2O_3 и ZrO_2 в системе позволяет получать порошки различной морфологии и фазового состава.

Исходя из вышеизложенного, на данном этапе нами были проведены исследования по синтезу порошков Al_2O_3 - ZrO_2 и получению из них керамики.

5.1 Синтез порошков Al_2O_3 и ZrO_2 из водных суспензий

На начальном этапе синтеза мы получали порошки без стабилизатора тетрагональной фазы (оксида иттрия). Это целесообразно как с точки зрения упрощения технологии получения при разработке методики, так и с позиции выявления влияния иттрия на фазовый состав и морфологию порошков [149, 150].

Руководствуясь данными, полученными на этапе разработки методик синтеза

индивидуальных порошков оксида алюминия и оксида иттрия, выделение композиционных $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ проводили из суспензий.

В таблице 5.1, приведены результаты рентгенофазового анализа порошков и значения удельных поверхностей после отжига.

Таблица 5.1 – Результаты РФА и БЭТ анализа порошков $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$

$[\text{ZrO}_2^{2+}]:[\text{Al}^{3+}]$	Распылительная сушка			Фильтрация		
	Фазовый состав, %	ОКР, нм	$S_{\text{уд}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	Фазовый состав, %	ОКР, нм	$S_{\text{уд}}$, $\text{м}^2/\text{г}$
$T = 450^\circ \text{C}$, $C_{\text{общ}} = 1$ моль/л						
0,1:0,9	m-ZrO ₂ – 83,7 t-ZrO ₂ – 4,9 α -Al ₂ O ₃ – 11,4	27,78 14,57 11,93	$3,81 \pm 0,04$	m-ZrO ₂ – 76,1 t-ZrO ₂ – 6,9 α -Al ₂ O ₃ – 17,0	29,64 13,99 14,29	$0,70 \pm 0,01$
0,5:0,5	c-ZrO ₂ – 12,6 t-ZrO ₂ – 54,1 α -Al ₂ O ₃ – 33,3	44,02 43,08 44,02	$26,54 \pm 0,09$	m-ZrO ₂ – 32,7 t-ZrO ₂ – 51,5 α -Al ₂ O ₃ – 15,8	14,77 37,22 16,19	$18,81 \pm 0,09$
0,9:0,1	c-ZrO ₂ – 61,2 t-ZrO ₂ – 38,8	17,08 16,13	$4,98 \pm 0,02$	m-ZrO ₂ – 88,8 t-ZrO ₂ – 5,8 α -Al ₂ O ₃ – 5,4	33,87 14,77 16,64	$2,91 \pm 0,04$
$T = 1200^\circ \text{C}$, $C_{\text{общ}} = 0,5$ моль/л						
0,1:0,9	m-ZrO ₂ – 70,5 t-ZrO ₂ – 19,2 α -Al ₂ O ₃ – 10,3	40,2 13,4 16,2	$0,74 \pm 0,07$	m-ZrO ₂ – 60,3 t-ZrO ₂ – 25,5 α -Al ₂ O ₃ – 14,5	22,4 18,3 20,2	$0,36 \pm 0,02$
0,5:0,5	m-ZrO ₂ – 86,1 t-ZrO ₂ – 4,2 α - Al ₂ O ₃ – 9,7	51,43 14,77 8,43	$2,79 \pm 0,06$	m-ZrO ₂ – 80,9 t-ZrO ₂ – 17,6 α -Al ₂ O ₃ – 1,5	27,25 7,95 12,35	$1,16 \pm 0,03$
0,9:0,1	m-ZrO ₂ – 82,7 t-ZrO ₂ – 8,3	29,66 8,41	$1,32 \pm 0,05$	m-ZrO ₂ – 97,1 t-ZrO ₂ – 2,2 α -Al ₂ O ₃ – 0,7	32,31 21,84 12,35	$0,84 \pm 0,04$

Обращает на себя внимания тот факт, что в большинстве образцов содержание кристаллических фаз оксида алюминия обнаруживается в меньшем количестве, чем в исходной смеси, либо не обнаруживается вовсе. Это связано с тем, что кристаллизация оксидов алюминия и циркония начинается при более высоких температурах в системах, где присутствуют оба этих вещества [151]. Согласно литературным данным, нанокристаллический оксид циркония стабилизирует аморфную фазу оксида алюминия вплоть до 1250°C [152. Действительно, на ДСК кривых (рисунок 5.1) видно, что экзотермический сигнал, отвечающий за кристаллизацию оксида циркония, появляется только при 810°C для порошка, выделенного из суспензии МФ, и при 870°C для порошка, полученного НРС.

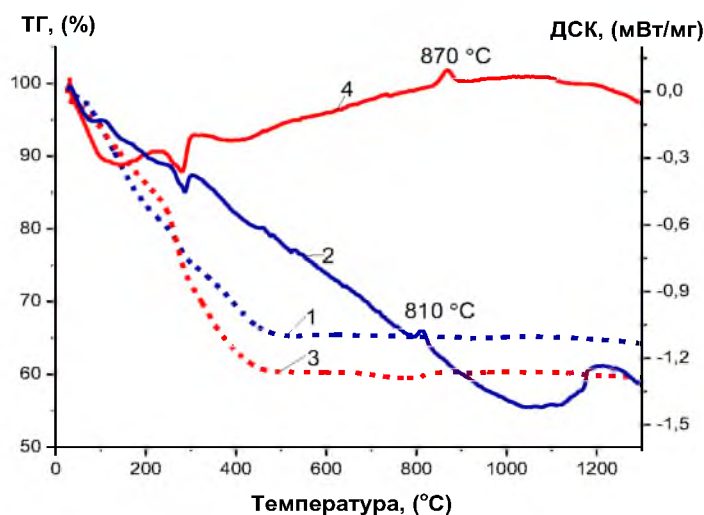


Рисунок 5.1 - ТГ (1,3) и ДСК (2,4) кривые порошков выделенных из суспензий $[Al^{3+}] : [ZrO^{2+}] = 0,5 : 0,5$ (моль/л) методом распылительной сушки (3,4) и фильтрацией (1,2).

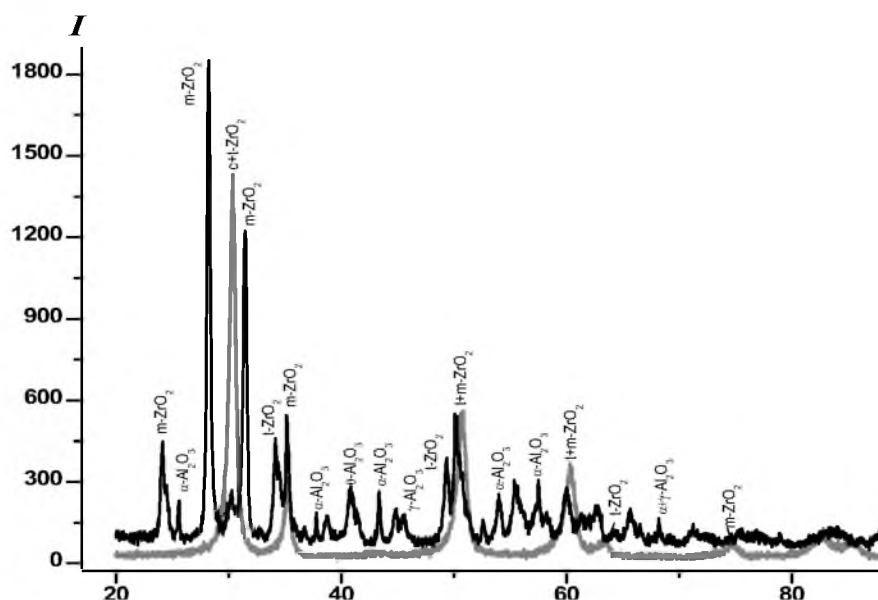


Рисунок 5.2 - Дифрактограммы порошков, выделенных из суспензий ($[Al^{3+}] : [ZrO^{2+}] = 0,1 : 0,9$ моль/л) методом распылительной сушки (серая кривая) и фильтрацией (черная кривая).

Различием в морфологии можно объяснить и отличия в ходе ДСК-кривых между порошками, полученными методом распылительной сушки (рисунок 5.1, кривая 4) и фильтрацией (рисунок 5.1, кривая 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 теплопроводности не так сильно.

Применение распылительной сушки позволяет получать большее содержание

кубической и тетрагональной фаз в порошках, по сравнению с фильтрацией в большинстве случаев.

Исключение составляют частицы, полученные из суспензии, содержащей 0,9 моль/л соли циркония и 0,1 моль/л соли алюминия, т.е. в избытке оксида циркония. При этом из-за большого количества фаз расшифровка дифрактограмм вызывает некоторые сложности. Например, на рисунке 5.2 приведены результаты РФА порошков, полученных разными способами. Видно, что дифрактограмма образца, полученного фильтрацией, содержит рефлексы α -, γ - и θ - Al_2O_3 и m , t - и c - ZrO_2 . По этой причине процентное содержание фаз было рассчитано по методу корундовых чисел.

На рисунке 5.3 представлены результаты РЭМ анализа частиц, получаемых из суспензий различного состава. 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 [153]. 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 5.1). 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 (рисунок 5.4).

На рисунке 5.4, схематично представлены изображения нескольких типов структур, получающихся для исследуемых порошков, изображенные на основе данных РЭМ изображений и EDS анализа [154, 155]. При синтезе с использованием НРС могут получаться частицы, состоящие из кристаллитов Al_2O_3 и ZrO_2 , равномерно распределенных в системе (рисунок 5.4, в). Согласно [151] это могут быть смешанные оксиды $\text{Zr}_{(1-x)}\text{Al}_x\text{O}_{(2-x/2)}$. 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 (рисунок 5.4, б), либо частицы из оксида алюминия в оболочке из смеси оксидов (рисунок 5.4, г). Частицы, изображенные на рисунке 5.4 а и 5.4.д представляют собой индивидуальные оксиды.

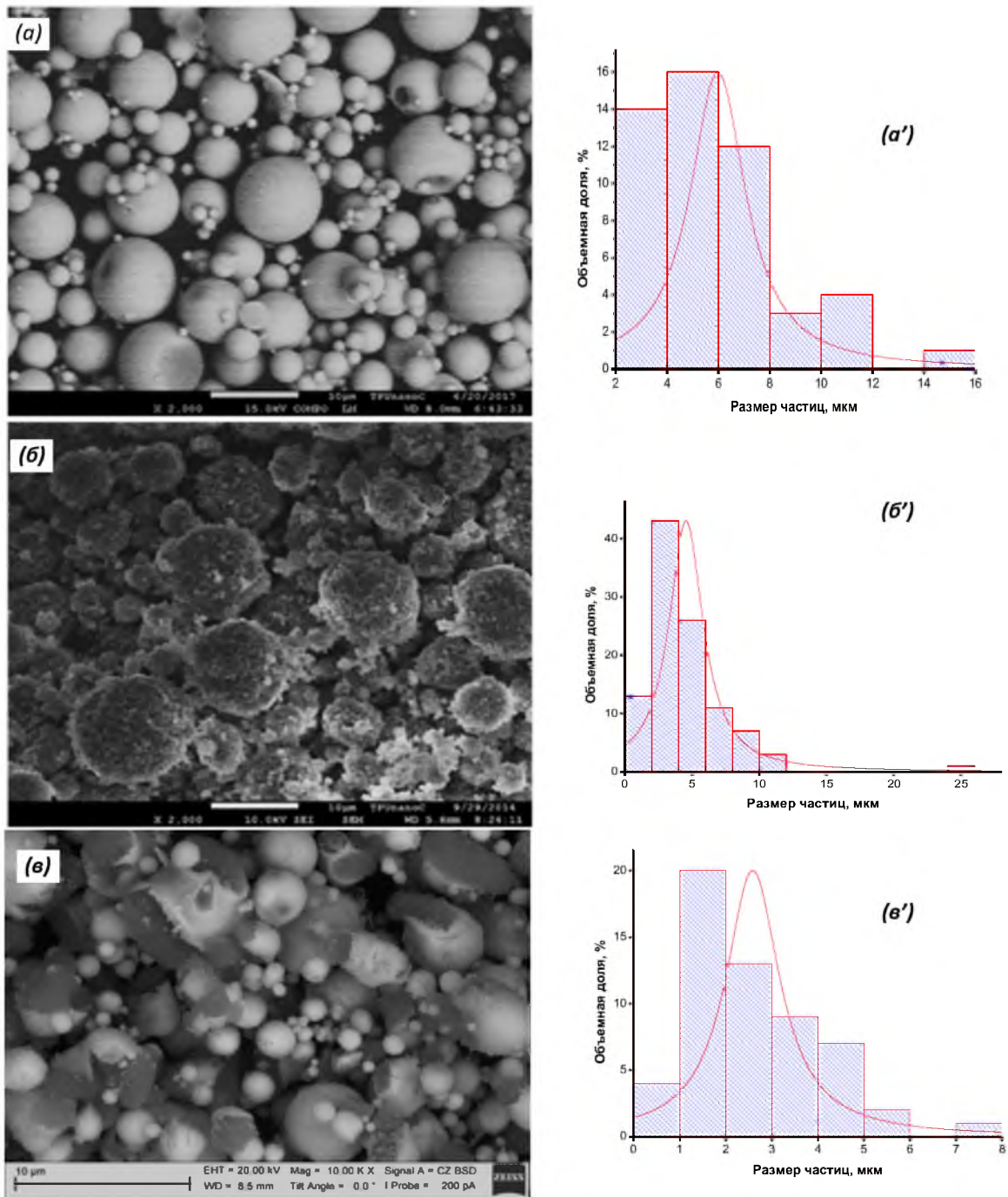


Рисунок 5.3 – РЭМ – изображения и распределение по размерам порошков, полученных методом распылительной сушки с разным соотношением:

$[Al^{3+}]: [ZrO^{2+}] = 0,1:0,9$ (а, а'); $0,5:0,5$ (б, б'); $0,9:0,1$ (в, в') моль/л

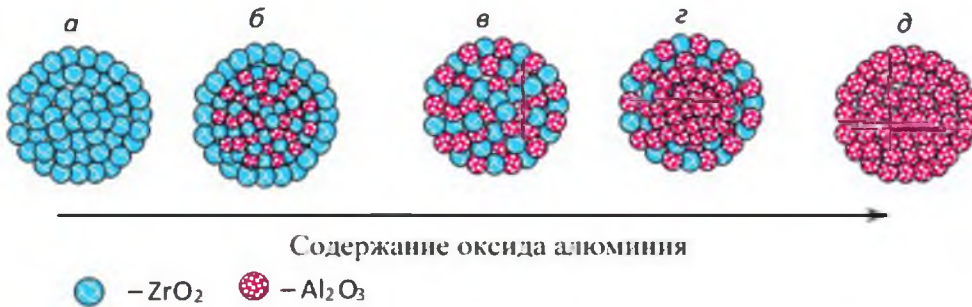


Рисунок 5.4 – Модели порошков Al_2O_3 - ZrO_2 при различном соотношении компонентов.

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 соотношения солей алюминия и циркония, так как получаемая при этом морфология наиболее благоприятна для проведения процессов спекания. При равном мольном соотношении оксидов наблюдается более равномерное распределение по фазовому составу и отсутствуют оболочки у частиц.

Из таблицы 5.2, видно, что добавление иттрия в систему закономерно приводит к увеличению содержания тетрагональной фазы оксида циркония. При этом содержание α - Al_2O_3 также увеличивается.

Таблица 5.2 – Характеристики порошков Al_2O_3 – ZrO_2 и Al_2O_3 – ZrO_2 – Y_2O_3 (1200 °C)

Концентрация солей [Al^{3+}]:[Zr^{4+}]:[Y^{3+}]	Фазовый состав, %	ОКР, нм	$S_{\text{уд}}$, м ² /г
0.5:0.5:0	m- ZrO_2 –86.1 t- ZrO_2 –4.2 α - Al_2O_3 –9.7	51.43 14.77 8.43	2.79 ± 0.06
0.5:0.5:0.05	m- ZrO_2 –1.4 t- ZrO_2 –59.9 α - Al_2O_3 –38.7	12.64 40.21 35.50	3.15 ± 0.04

В отсутствие иттрия, нанокристаллический ZrO_2 стабилизирует аморфную фазу оксида алюминия [148], добавление иттрия в систему ограничивает этот эффект. Увеличение областей когерентного рассеяния обусловлено тем, что введение иттрия приводит к увеличению размера частиц. Исключение составляет моноклинная фаза оксида циркония, что, скорее всего, связано с незначительным (в пределах до 1,4 %) ее содержанием в системе. Данные ПЭМ (рисунок 5.5) косвенно подтверждают это предположение. Частицы Al_2O_3 – ZrO_2 – Y_2O_3 имеют больший размер ($d_{\text{cp}} = 1,54$ мкм) по сравнению с Al_2O_3 – ZrO_2 ($d_{\text{cp}} = 1,06$ мкм). Практически все частицы имеют сферическую форму и состоят из агрегированных кристаллитов. В частицах без иттрия наблюдается более плотная структура и более сильная связь кристаллитов между собой. Эта разница особенно заметна на рисунке 5.5, а` и б`. Косвенным подтверждением различия в структуре являются меньшие значения удельной поверхности для Al_2O_3 – ZrO_2 по сравнению с Al_2O_3 – ZrO_2 – Y_2O_3 .

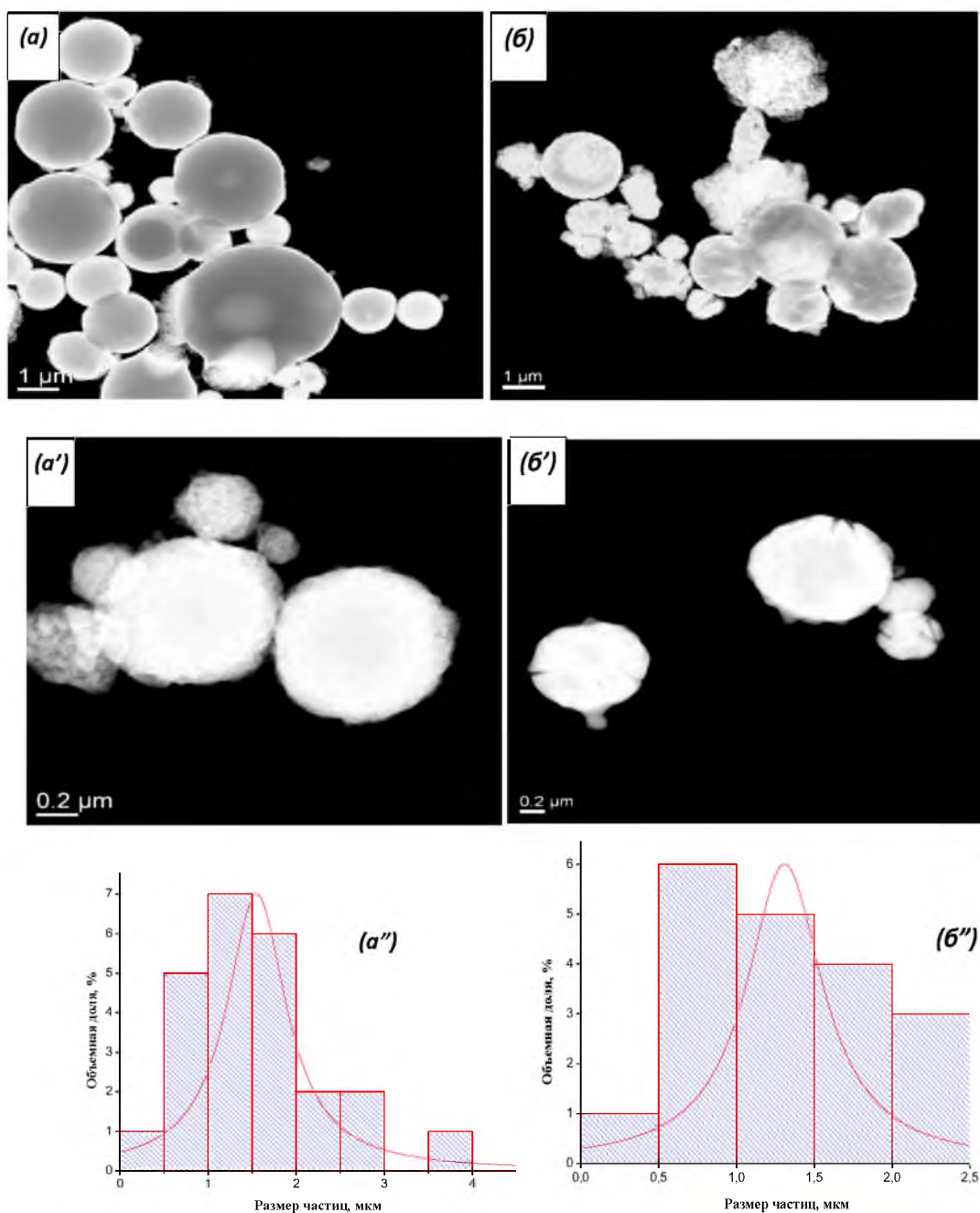


Рисунок 5.5– ПЭМ–изображения композиционных порошков полученных из суспензий состава $[Al^{3+}]:[Zr^{4+}]:[Y^{3+}] = 0.5:0.5:0.05$ (а) и $[Al^{3+}]:[Zr^{4+}] = 0.5:0.5$ (б).

5.2 Синтез порошков Al_2O_3 – ZrO_2 из цитратных суспензий

Синтез и изучение порошков из цитратных суспензий проводили по такой же схеме, как и порошков, полученных без стабилизаторов (см. п. 5.1). Лимонная кислота была выбрана на основании результатов изучения порошков оксида циркония. Эта добавка продемонстрировала существенное влияние на морфологию и фазовый состав продукта [156].

Для определения температур обработки порошков необходимо было изучить

процессы их кристаллизации, после извлечения из суспензий. Соответствующие данные термоанализа приведены на рисунке 5.6.

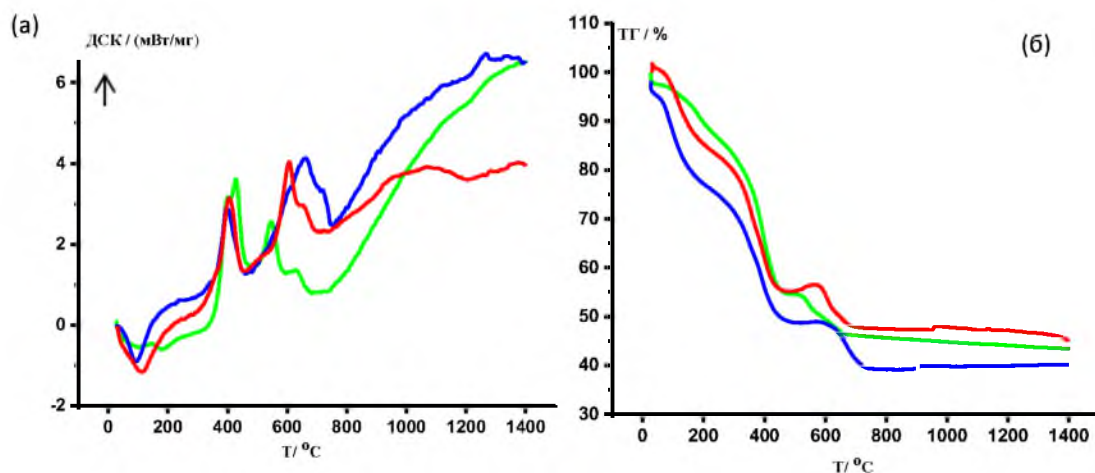


Рисунок 5.6 – (а) ДСК и (б) ТГ кривые композиционного нанопорошка полученного методом фильтрации (—) $[\text{Al}^{3+}]:[\text{ZrO}^{2+}]:[\text{H}_3\text{Cit}]$ и распылительной сушкой (—) $[\text{Al}^{3+}]:[\text{ZrO}^{2+}]:[\text{H}_3\text{Cit}]$, (—) $[\text{Al}^{3+}]:[\text{ZrO}^{2+}]:[\text{H}_3\text{Cit}]:[\text{Y}^{3+}]$.

Условно рисунок 5.6, а можно разделить на три области: от 25 до 200, от 420 до 450 и от 545 до 620 °С. У образцов, полученных методом распылительной сушки, экзотермический сигнал в области 3 смещается в сторону более высоких температур. При введении оксида иттрия 2-й экзопик заметно уже.

Обычно первая температура кристаллизации оксида циркония находится в области 420 °С, корунда – 1200 °С. Температура разложение лимонной кислоты 175°С, разложение цитрата алюминия начинается при 370 °С. Цитратные комплексы могут разлагаются при температурах вплоть до 700 °С. Помимо этого, в исследуемом интервале температур могут наблюдаться эффекты, связанные с кристаллизацией оксида алюминия в фазы κ , Θ , γ .

На основе изложенного можно сделать вывод, что для всех образцов потеря массы в области температур до 200 °С может быть обусловлена удалением физически адсорбированной воды и разложением остатков лимонной кислоты. Использование нанораспылительной сушки приводит в данном случае к меньшему содержанию воды в системе, так как сигналы для этих систем значительно уже.

В интервале температур 420–450 °С протекает кристаллизация тетрагональной и кубической фаз оксида циркония. Замечено, что у образцов, полученных методом распылительной сушки, происходит уменьшение температуры конца кристаллизации на 14 °С, по сравнению с образцом, полученным методом фильтрации. Добавление

иттрия в систему не приводит к изменению данного эффекта.

В интервале температур 517–745 °С, в образце, полученном методом фильтрации наблюдается переход тетрагональной фазы оксида циркония в моноклинную. У образцов, полученных методом распылительной сушки, данный эффект смещается в сторону более высоких температур. Так же у образцов без добавления оксида иттрия начинается фазовый переход аморфного оксида алюминия в γ - Al_2O_3 .

Большой экзоэффект в интервале температур от 745 до 1400 °С связан кристаллизацией оксида алюминия и переходом тетрагональной и кубической фаз в моноклинную. Это подтверждается тем фактом, что для порошка с оксидом иттрия этот эффект выражен значительно слабее. Потеря массы на ТГ кривых связана с удалением разных форм воды и оксидов углерода, образующихся при разложении цитратных комплексов. В образце, полученном распылительной сушкой и без добавления оксида иттрия при температуре 1220 °С на дифрактограмме появляются слабые рефлексы, отвечающие началу процесса кристаллизации α - Al_2O_3 (рисунок Б.17).

В таблице 5.3 представлены характеристики порошков: фазовый состав и полная удельная поверхность. Видно, что использование распылительной сушки обеспечивает большее содержание тетрагональной и кубической модификации в порошке после отжига при 500 °С. Оксид алюминия находится в аморфном состоянии, так как рефлексов его фаз не обнаружено. После отжига при 1000 °С тетрагональная фаза оксида циркония переходит в моноклинную и появляются рефлексы γ -фазы оксида алюминия при использовании обоих способов выделения частиц. При использовании установки Nano Spray Dryer большая часть оксида алюминия находится в аморфном состоянии по сравнению с порошками, выделенными фильтрацией. Содержание тетрагональной фазы и в этом случае повышается.

Сравнивая образцы с добавлением оксида иттрия и без, полученные распылительной сушкой, можно сделать вывод, что при введении Y_2O_3 порошки имеют большее содержание тетрагональной модификации после отжига при 500 °С. При 1000 °С сохраняется аморфная фаза оксида алюминия, и наблюдается большое содержание тетрагональной и кубической фаз оксида циркония. По результатам БЭТ-анализа замечено, что порошок, полученный с добавлением иттрия, имеет большую удельную поверхность.

Таблица 5.3 – Характеристики порошков $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$

Образец	Метод	T , °C	Фазовый состав	$S_{\text{уд}}$, м ² /г
$[\text{Al}^{3+}]:[\text{ZrO}^{2+}]:[\text{H}_3\text{Cit}]$ $= 0,5:0,5:0,2$	Фильтрация	500	m-ZrO ₂ – 8,3% t-ZrO ₂ – 91,7%	4.63 ± 0.26
		1000	m-ZrO ₂ – 48,6% t-ZrO ₂ – 3,3% γ -Al ₂ O ₃ – 48,1%	3.91 ± 0.08
	Распылительная сушка	500	t-ZrO ₂ – 54,8% c-ZrO ₂ – 45,2%	7.08 ± 0.12
		1000	m-ZrO ₂ – 55,6% t-ZrO ₂ – 11,9% γ - Al ₂ O ₃ – 32,5%	2.83 ± 0.16
$[\text{Al}^{3+}]:[\text{ZrO}^{2+}]:[\text{H}_3\text{Cit}]:$ $[\text{Y}^{3+}] =$ $0,5:0,5:0,2:0,025$	Распылительная сушка	500	t-ZrO ₂ –99,4% c-ZrO ₂ –0,6%	11.91 ± 0.07
		1000	t-ZrO ₂ –72,7 % c-ZrO ₂ –27,3 %	3.08 ± 0.06

На рисунке 5.7 (а–в, з–е) представлены РЭМ изображения порошков после отжига при 1000 °C при различном увеличении. Видно, что порошки, полученные фильтрацией, имеют более агрегированную структуру, в отличие от порошка, полученного с использованием установки Nano Spray Dryer, который имеет рыхлую структуру и представлен сферическими частицами. Наличие лимонной кислоты приводит к тому, что все порошки состоят из мелких кристаллитов, которые сцеплены друг с другом менее прочно, чем частицы, получаемые без стабилизатора, как в работе [109].

На рисунке 5.8 представлены РЭМ изображения порошков, полученных из цитратных суспензий методом распылительной сушки и демонстрирующие влияние добавления оксида иттрия на морфологию продукта. Порошки, стабилизированные иттрием, более деагломерированны (рисунок 5.8, б, з), что подтверждается БЭТ анализом. Проведение термообработки сырых порошков закономерно приводит к уменьшению размера частиц и уплотнению их структуры.

Таким образом, в отличие от оксида циркония, влияние лимонной кислоты на морфологию композиционных порошков более существенно: использование цитратных суспензий позволяет получать более деагломерированный продукт, появляется возможность влияния на температуры фазовых переходов. Недостатком такого подхода по-прежнему остается сложность эксплуатации установки при использовании цитратных суспензий, которые приводят к быстрому выходу сопел из строя.

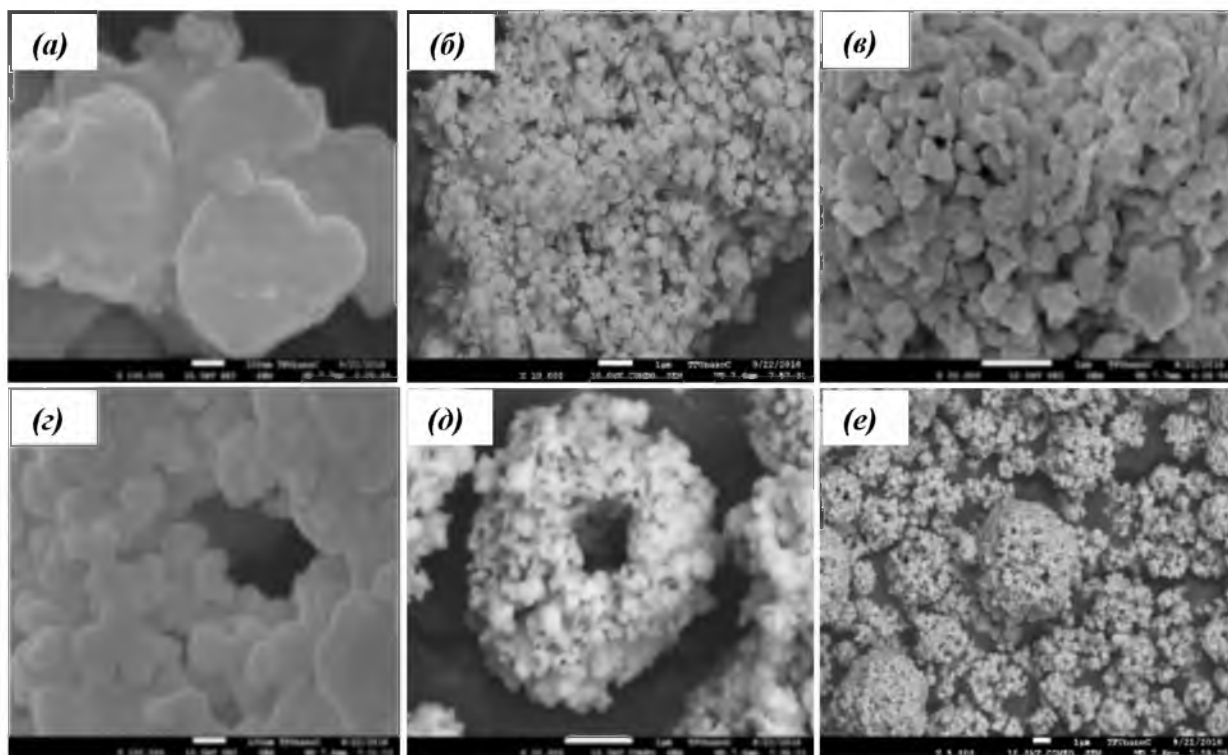


Рисунок 5.7 – РЭМ изображения порошков $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$, полученных методом фильтрации (а-в,) и методом распылительной сушки (г-е) из цитратных суспензий. Отжиг 1000°C

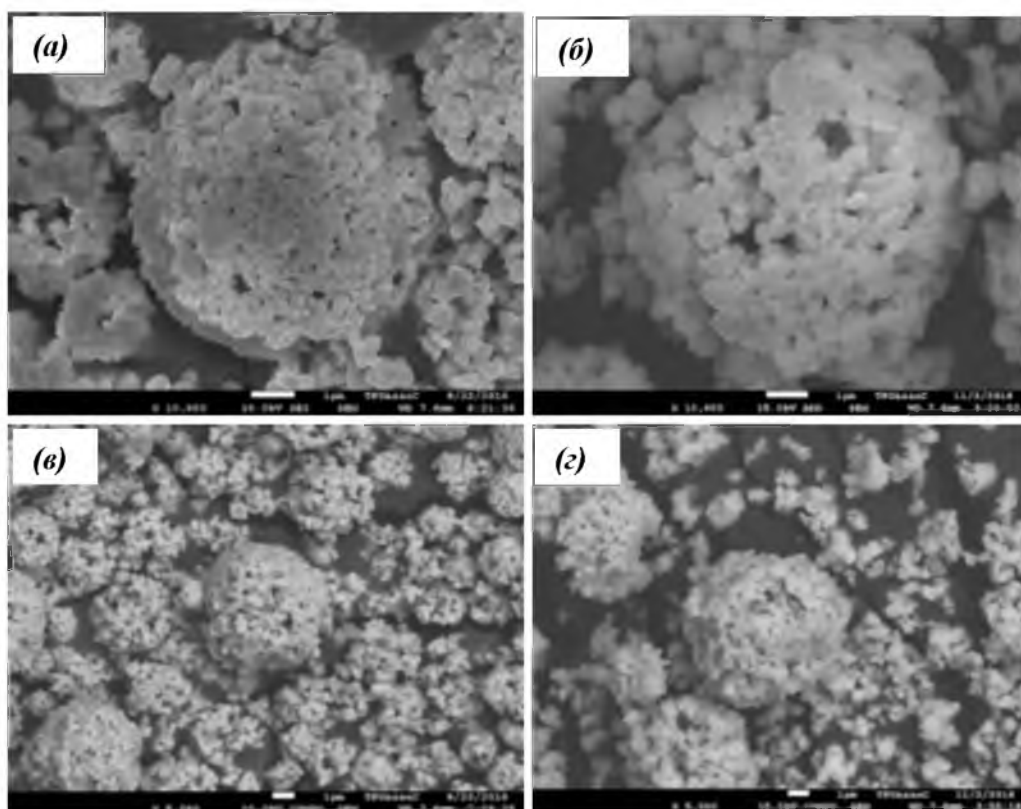


Рисунок 5.8 – РЭМ изображения порошков полученных распылительной сушкой, $[\text{Al}^{3+}]:[\text{Zr}^{2+}]:[\text{H}_3\text{Cit}]$ (а, в) отжиг 500°C и 1000°C . $[\text{Al}^{3+}]:[\text{Zr}^{2+}]:[\text{H}_3\text{Cit}]:[\text{Y}^{3+}]$ (б, г) отжиг 500°C и 1000°C

5.3 Спекание керамики на основе порошков $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$

Методы получения керамики весьма разнообразны [141, 142, 143, 144, 157, 158]: холодное прессование с последующим спеканием в печи, горячее прессование, спекание в разряде плазмы и др. Как правило, для получения более плотной керамики требуется более сложное оборудование, по сравнению с обычным прессованием и последующим спеканием.

Например, в работе [145] применён метод взрывного синтеза для получения керамики $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ эвтектического состава. Полученная керамика с плотной структурой представляла собой матрицу из оксида алюминия, с равномерно распределёнными в ней стержнями из оксида циркония с диаметром 200 нм.

Авторы [159] использовали микроволновое спекание для получения корундциркониевой керамики. Несмотря на то, что такой подход позволяет использовать более низкие температуры спекания и снизить скорость укрупнения частиц в процессе, он имеет ограничение: неравномерность нагрева по объёму изделия, обусловленную затуханием микроволн в среде, зависящим от её диэлектрических свойств.

В данном диссертационном исследовании мы использовали для получения керамики два метода: прессование с последующим спеканием в атмосферной печи ([160]) и спекание в разряде плазмы (SPS) [161, 162].

Явно различие в структуре частиц, содержащих оксид иттрия и без такового,

наблюдается при изучении процесса спекания.

На рисунке 5.9 представлены dilatометрические 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 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$. В образце $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ такой переход отсутствует, благодаря

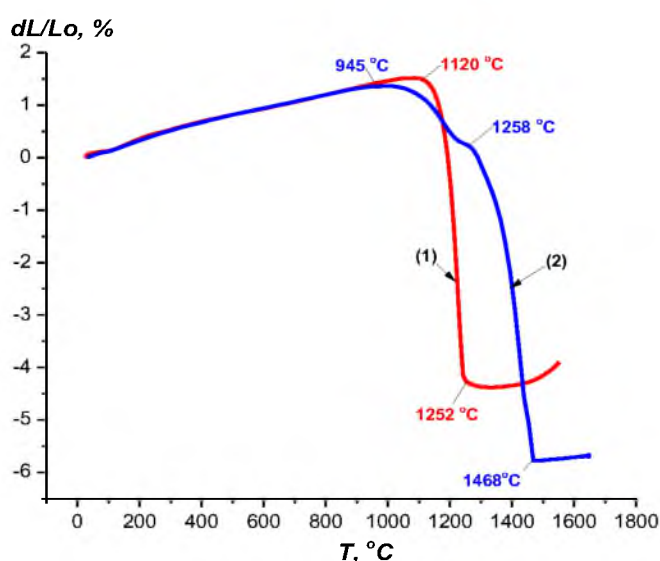


Рисунок. 5.9 – Кривые усадки компактов $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1) и $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ (2)

низкому содержанию тетрагональной фазы, и интенсивное спекание заканчивается быстрее – при 1252 °С, в отличие от компакта, содержащего иттрий, – 1468 °С.

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. Разница в содержании моноклинной и тетрагональной фаз оксида циркония в двух системах, имеющих разные характеристики уплотнения, также сказывается на процессе спекания. Однако, основную роль в различном ходе кривых играет наличие аморфного оксида алюминия в образце $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$, который имеет более высокую скорость усадки.

Температуры начала и конца интенсивной усадки компактов из синтезированных нами порошков, сопоставимы с результатами, полученными другими авторами. Например, в работе [163] для порошков, полученных золь-гель методом, показано, что температуры начала и конца интенсивной усадки составляют 1100 °С и 1500 °С, соответственно. Авторы [164] получали порошки методом обратного осаждения и наблюдали интенсивную усадку при температурах от 1100 до 1300 °С.

РЭМ-изображения зёрненной структуры готовой керамики, полученной двумя способами, представлены на рисунке 5.10. Так как для получения изделий из керамики с высокими механическими характеристиками используют порошки, содержащие тетрагональную модификацию оксида циркония, то последующий эксперимент проводили только с частицами $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$.

Из изображений видно, что керамика состоит из отдельных зёрен оксида алюминия (темные участки) и циркония (рисунок 5.10, *а*). 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.

Как видно из данных таблицы 5.4, 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 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$, что демонстрирует высокий технологический потенциал его применения для производства качественных композиционных материалов с предсказуемым фазовым составом.

Керамика, изготовленная из порошков, синтезированных из цитратных суспензий, имеют менее качественную структуру (рисунок 5.10, з). Зерна таких образцов значительно крупнее, пористость выше. Очевидно это связано с тем, что часть цитратных комплексов остается в химическом составе частиц и при выгорании приводит к эффекту возникновения пор.

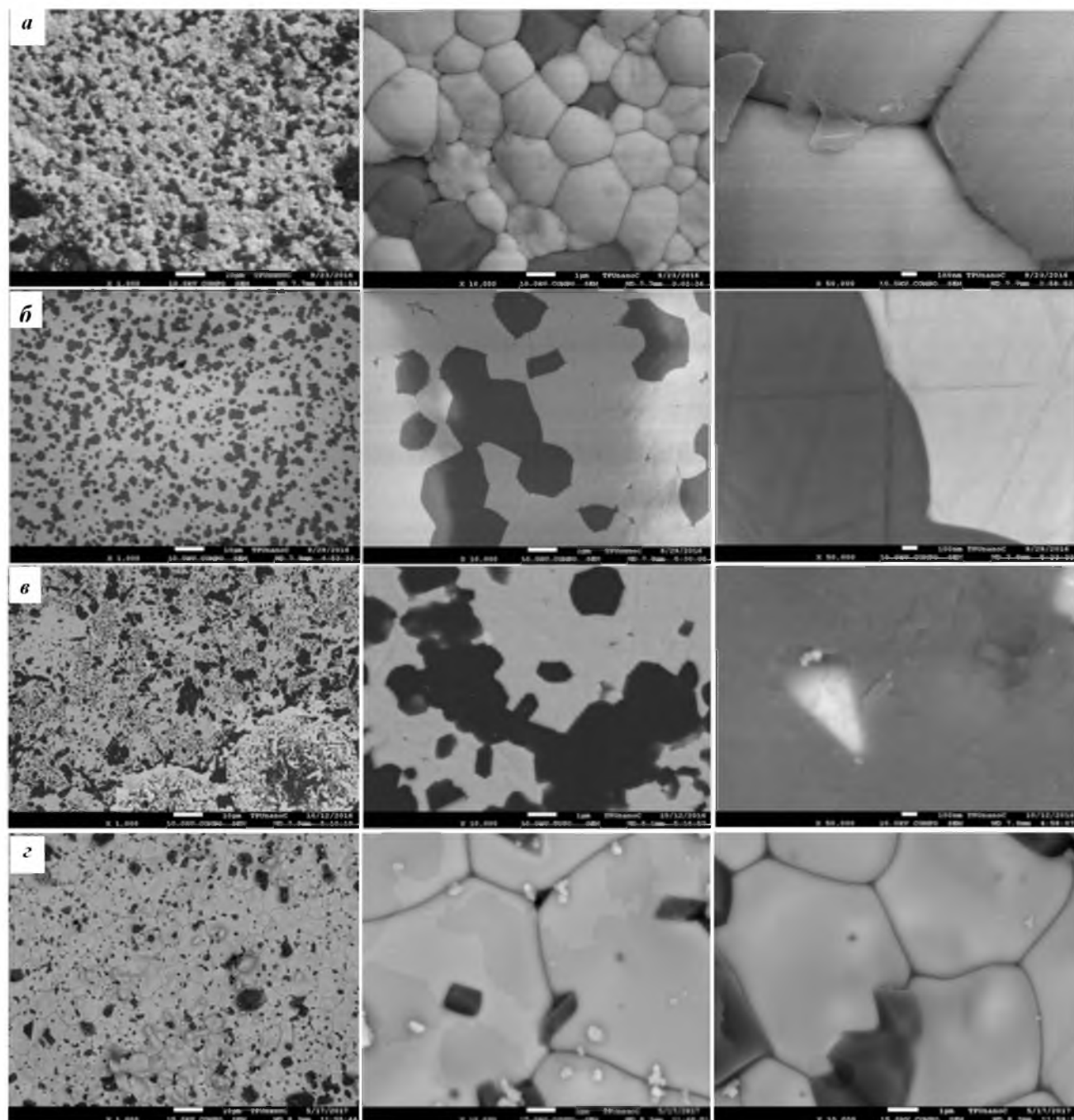


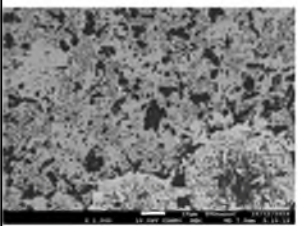
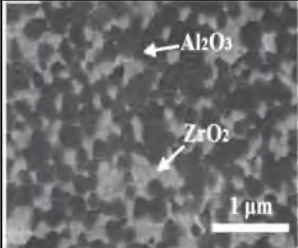
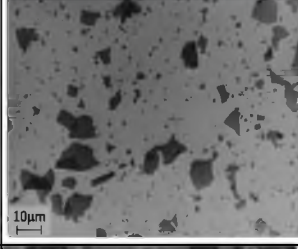
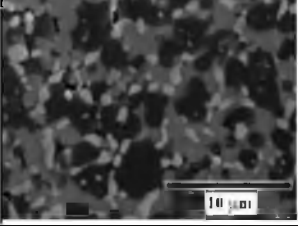
Рисунок. 5.10– РЭМ изображения керамики $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, полученной прессованием с последующим спеканием при $1650\text{ }^\circ\text{C}$ (а, б, г) и SPS методом (в) до (а, г) и после (б, в) полировки из водных (а-в) и цитратных суспензий (г).

Таблица 5.4 – Характеристики керамики $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$

Способ получения	$\rho_{\text{теор}}, \text{г/см}^3$	$\rho_{\text{эксп}}, \text{г/см}^3$	$\rho_{\text{эксп}}/\rho_{\text{теор}}, \%$	Фазовый состав (%)
Прессование с последующим спеканием	5.2648	5.23	99.34	t-ZrO ₂ . 70 α -Al ₂ O ₃ . 30
SPS	5.2030	5.17	99.37	t-ZrO ₂ . 67.4 α -Al ₂ O ₃ . 32.6

В таблице 5.5 представлены данные по значениям плотности керамики, полученной другими авторами. Для корректного сравнения была выбрана керамика, полученная методами интенсивной консолидации.

Таблица 5.5 – Характеристики керамик $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$, полученных различными авторами

Состав (% масс.)			Способ получения		$\rho_{\text{эксп}}/\rho_{\text{теор}}, \%$	РЭМ	Страна	$T_{\text{спек}}, ^\circ\text{C}$
Al ₂ O ₃	ZrO ₂	Y ₂ O ₃	порошка	керамики				
27.53	66.38	6.09	Выделение из суспензии нанораспылительной сушкой	SPS	99.37		РФ (ТПУ)	1650
54.82	42.75	2.43	Золь-гель	Горячее прессование	98.88		КНР	1500 [165]
16.25	78.36	5.39	Смешивание порошков Tosoh в шаровой мельнице	SPS	94.34		Польша	1764 [166]
53.60	18.27	28.13	Метод переплавки лазерной зоны	«flash sintering»	99.31		КНР	1500 [167]

Вместе с тем, прямые аналогии во всех представленных примерах проводить сложно, поскольку не во всех из них имеется полное соответствие соотношений

компонентов, а также режимов консолидации. Тем не менее, приведённые примеры показали, что предлагаемые нами подходы к получению порошка являются конкурентоспособными и обеспечивают консолидацию высокоплотной керамики при использовании любого (даже низкоинтенсивного) способа.

В таблице 5.6, представлены результаты тестирования микротвёрдости и упругопластических свойств керамики, изготовленной из синтезированного по разрабатываемой технологии порошка. Полученные данные 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 5.10, в, б).

Таблица 5.6 – Механические характеристики керамики $ZrO_2 - Al_2O_3 - Y_2O_3$

Характеристика	Прессование с последующим спеканием	SPS
Коэффициент текучести, %	1.37	1.42
Упругая деформация /полная деформация, %	50.976	51.42
Микротвёрдость, ГПа	15.31	16.05
Динамическая микротвёрдость, ГПа	15.41	16.80
КЛТР (1/К) 550–900 °С	$8.03 \cdot 10^{-6}$	$9.03 \cdot 10^{-6}$

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. Например, в работе [168] микротвердость аналогичного материала при содержании в нём оксида алюминия 58 % мас. составила 17.5 ГПа. Авторы [169] использовали те же соотношения оксидов, как в нашей работе, но спеканием при 1400 °С получили существенно меньшее значение микротвердости по Виккерсу – 12.6 ГПа.

В целом, изготовление композитной керамики из полученного порошка возможно любым существующим способом, однако методы высокоинтенсивной консолидации, ограничивающие рост зёрен в процессе уплотнения, позволяют в полной мере реализовать потенциал его наноразмерного состояния в повышении интегральных эксплуатационных характеристик конечного материала с субмикронным размером зёрен.

Выводы по главе 5

На основании представленных в рамках данной главы экспериментальных результатов были предложены способы получения композиционных порошков $\text{ZrO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$ и $\text{ZrO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$. Установлено взаимное влияние оксидов: температуры кристаллизации и фазовых переходов сдвигаются в область более высоких температур на $400\text{ }^\circ\text{C}$. Согласно литературным данным наличие фазы аморфного оксида алюминия позволяет снизить температуры спекания керамики.

Изменение соотношения компонентов суспензии дает возможность получения частиц различной морфологии. Первый тип порошков представляет собой смесь оксидов в оболочке из оксида циркония, либо частицы из оксида алюминия в оболочке из смеси оксидов. При синтезе могут получаться частицы, состоящие из кристаллитов Al_2O_3 и ZrO_2 , равномерно распределенных в системе. Такие структуры образуются при равных мольных соотношениях солей циркония и алюминия в исходной смеси. Такое соотношение является оптимальным при использовании данных порошков для получения керамики. Массовое соотношение оксидов алюминия и циркония в готовой керамике составляет при этом 27.53:66.38, соответственно.

Керамика, полученная из синтезированных порошков методом холодного прессования с последующим спеканием при $1600\text{ }^\circ\text{C}$, имеет микротвердость 15,31 ГПа и плотность 99,34%; методом спекания в плазме искрового разряда – микротвердость 16.05 ГПа и плотность 99,37 %. При сопоставимых с отечественными и зарубежными аналогами эксплуатационных характеристиках образцов, использование синтезированных порошков позволяет снизить требуемый уровень температуры спекания на $100\text{ }^\circ\text{C}$. Более того, при сравнении свойств керамики, полученной методами прессования с последующим спеканием и искрового плазменного спекания, установлено, что свободное спекание обеспечивает консолидацию высокоплотной керамики при меньших энергетических затратах.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Разработанные технологии получения порошков Al_2O_3 , ZrO_2 , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 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 ($T=70^\circ\text{C}$, скорость распыления = 45%) Al_2O_3 , ZrO_2 , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 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 ($d \sim 3,5$ мкм), сформированных из кристаллитов с размером ~ 100 нм после отжига при 1200°C . Распыление из растворов солей обеспечивает формирование преимущественно полых сфер ($d \sim 0,8$ 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 ($\text{H}_2\text{O} - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{H}_2\text{O} - \text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$) 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 морфологию 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°C .

7. После обжига гидроксидов или солей алюминия и циркония, полученных с использованием нанораспылительной сушки (РС), 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 (РС) $E_a=423$ кДж/моль, в свою очередь для ZrO_2 (МФ) $E_a=146$ кДж/моль, ZrO_2 (РС) $E_a=326$ кДж/моль.

8. Керамика из порошков $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, полученная методом холодного прессования с последующим спеканием при 1600°C , 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.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате исследований разработаны двухстадийные технологии синтеза наноструктурных порошков Al_2O_3 , ZrO_2 , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ из водных растворов и суспензий методом нанораспылительной сушки с использованием установки Nano-Spray Dryer В-90. При выборе оптимальных параметров распыления были выбраны значения скорости потока распыления и температуры, обеспечивающие максимальный выход продукта. Из 100 мл раствора солей металлов или суспензии их гидроксидов можно выделить от 6 до 10 г вещества. Таким образом, данная установка не предназначена для получения частиц в большом объеме и может быть использована для получения особо чистых веществ с контролируемой морфологией. Получаемый продукт может быть рекомендован к использованию в качестве добавок к керамическим или полимерным материалам; медицине, оптике.

При получении порошков оксида алюминия были выявлены наиболее значимые факторы, влияющие на морфологию продукта. В частности, показано, что при необходимости получения полых сфер «сетчатой» структуры можно использовать раствор сульфата алюминия как прекурсор. Такие системы можно использовать в качестве «микро-контейнеров». Для получения более плотных сфер необходимо использовать суспензии, полученные из солей алюминия; при этом варьировать удельную поверхность можно, меняя скорость нагрева. В случае оксида циркония производительность установки снижалась в 1,5-2 раза, что объясняется значительно большей склонностью к агломерации этого материала.

Введение дополнительных веществ (цитрат-анионов, спиртов) в раствор или суспензию не дало ожидаемого эффекта при попытке управления морфологией и чистотой продукта. Как правило, эти добавки приводили к быстрому выходу сопла установки из строя. Это может быть связано с тем, что скорость испарения воды с поверхности формирующихся внутри установки агломератов проходит значительно быстрее, и «пересушенные частицы» заполняют выходные отверстия.

На этапе работы с индивидуальными оксидами было выявлено их основное отличие от порошков, выделяемых обычной фильтрацией из сред одной природы и состава. Внутри сферических частиц, полученных распылением, кристаллиты связаны значительно прочнее, чем в порошках, полученных фильтрацией. Об этом

свидетельствуют большие значения кажущихся энергий активации спекания. При этом поверхность частицы значительно более инертна, за счет чего сферы не «слипаются» друг с другом. Это свойство хорошо продемонстрировано при сравнении ДСК-кривых порошков. Для частиц, получаемых НРС, отсутствуют эндоэффекты, характерные для удаления воды в процессе обжига, т.е. поверхность сфер практически гидрофобна. Это качество можно использовать при подготовке различных смесей. Тапкой порошок значительно равномернее распределяется в матрицах различной природы, что продемонстрировано в работе на примере керамических систем для оксида циркония и полимерных систем для оксида алюминия.

Преимущества метода НРС проявились в полной мере при синтезе смешанных оксидов $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$. В данном случае удастся сохранить их количественное соотношение в порошке таким же, как в растворах прекурсоров, что обычно является проблемой для химических методов. Широкие возможности для будущих применений даёт уникальная управляемая морфология таких частиц: равномерное распределение оксидов, частицы одного типа оксида в оболочках другого оксида. Дополнительным фактором, позволяющим варьировать составом и морфологией частиц, является взаимное влияние оксидов друг на друга. В частности, наблюдается еще большее увеличение температур кристаллизации индивидуальных оксидов при совместном присутствии, по сравнению с порошками, получаемыми методом фильтрации.

В работе продемонстрирована возможность получения композитной керамики $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ из порошков, синтезированных с помощью нанораспылительной суши. При этом показано, что применение метода прессования с последующим спеканием позволяет получить керамику с высокой плотностью, сравнимой со значением плотности образцов, полученных из тех же порошков, но более высокоинтенсивным и энергозатратным методом искрового плазменного спекания.

Использованные в работе подходы, найденные и предложенные решения по методам синтеза порошков оксидных составов, допускают масштабирование при их промышленной реализации, а также (при технической целесообразности) могут быть реализованы для синтеза крупнодисперсных порошков или производства гранулированных наночастиц с применением аналогичного оборудования распылительной суши, оснащённого соплами с другими размерами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kwasny, J. Characteristics of selected methods for synthesis of nanometric zirconium oxide –critical review / J. Kwasny, W. Balcerzak // *Environmental Engineering*. – 2017. – Vol.2. – P. 109–122.
2. Park, S.J. Synthesis of porous $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ nanocomposites by chemical vapor deposition / S.J. Park, D.J. Choi. // *Advances in Applied Ceramics*. – 2017. – Vol. 116(5). – P. 236–241.
3. Khamova, T.V. Methods and Approaches of the Sol–Gel Technology for the Surface Modification of Aluminum Oxide Powders / T.V. Khamova, O.A. Shilova, S.V. Khashkovskii // *Glass Physics and Chemistry*. – 2017. – Vol. 43 (6). – P. 571–584.
- 4 Kovalko, N.Y. Liquid-Phase Synthesis and Investigation of Powders Based on Zirconium Dioxide / N.Y. Kovalko, A.S. Dolgin, L.N. Efimova, M.Y. Arsent'ev, O.A. Shilova // *Glass Physics and Chemistry*. – 2018. – Vol. 44 (6). – P. 626–631.
5. Bai, J. Fabrication of highly dense Al_2O_3 ceramics / J. Bai, X. Yang, S. Xu // *Scripta Materialia* – 2013. – Vol.68 (6). – P.393–395.
6. Saengkwamsang, P. Synthesis and characterization of Al_2O_3 nanopowders by a simple chitosan-polymer complex solution route / P. Saengkwamsang, S. Pimanpaeng, V. Amornkitbamrung, S. Maensiri // *Ceramic International*. – 2014. – Vol. 40. – P.5137–5143.
7. Sathayaseelan, B. Phase transition behavior of nanocrystalline Al_2O_3 / B. Sathayaseelan, I. Baskaran, K. Sivakumar // *Soft Nanoscience Letters: Scientific Research*. – 2013. – Vol.3. – P. 69–74..
8. Liu, J. Effects of Al_2O_3 phase and Cl component on dehydrogenation of propane / J. Liu, C. Liu, A. Ma, J. Rong // *Applied Surface Science*. – 2016. – Vol. 368. – P.233–240.
9. Матренин, С.В. Техническая керамика / С.В. Матренин, А.И. Слосман // Учебное пособие. – Томск: Изд-во: ТПУ, 2004. – С. 30.
10. Cava, S. Structural characterization of phase transition of Al_2O_3 nanopowders obtained by polymeric precursor method / S. Cava, S.M. Tebcherani, I.A. Souza // *Science Direct : Materials Chemistry and Physics*. – 2007. – Vol.103. – P.394–399.
11. Gao, L. Phase transformation in the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ system / L. Gao, Q. Liu, J.S. Hong // *Journal of Materials Science*. – 1998. – Vol.33. – P.1399–1403.
12. Yen, F.S. γ - to α -phase transformation subsystem induced by α - Al_2O_3 -seeding in

boehmite-derived nano-sized alumina powders / F.S. Yen, H.S. Lo, H.L. Wen, R.J. Yang // Journal of Crystal Growth : Science direct. – 2003. – Vol.246. – P.283-293.

13. Shirai, T. Structural properties and surface characteristics on aluminum oxide powders / T. Shirai, H. Watanabe, M. Fuji, M. Takahashi // Ceramics Research Center Japan. – 2009. – Vol. 9. – P.23-31.

14. Piriya Wong, V. Preparation and characterization of alumina nanoparticles in deionized water using laser ablation technique / V. Piriya Wong, V. Thongpool, P. Asanithi, P. Limsuwan // Journal of nanomaterials. – Vol. 2012. – P. 1-7.

15. High Purity Alumina (HPA) market update // Australia minerals and mining group LTD. – 2014.

16. Luo, T. Tribological properties of Al_2O_3 nanoparticles as lubricating oil additives / Luo T., Wei X., Huang X. // Ceramic International. – 2014. – Vol.40. – P.7143-7149.

17. Guo, W.M. Improvement of densification and mechanical properties of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_4\text{C}$ ceramics / Guo W.M., Zhang Z.L., Li J.X., You Y. // Ceramic International. – 2016. – Vol.42. – P.11486-11489.

18. Toldsepp, E. Spark plasma sintering of ultra-porous $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ / E. Toldsepp, F. Schoenstein, M. Amamra, M. Saar // Ceramic International. – 2016. – Vol.42. – P.11709-11715.

19. Xu, H. Mechanical properties and microstructure of $\text{Ti/Al}_2\text{O}_3$ composites with Pr_6O_{11} addition by hot pressing sintering / H. Xu, Z. Wang, J. Wu // Materials and Design. – 2016. – Vol. 101. – P.1-6.

20. Isupov, V.P. Synthesis, structure, properties, and application of aluminium hydroxide intercalation compounds / V.P. Isupov, L.E. Chupakina, R.P. Mitrofanova // Chemistry for Sustainable Development. – 2000. – Vol.8. – P.121-127.

21. Wefers, K. Oxides and Hydroxides of Aluminum / K. Wefers, C. Misra // Alcoa Laboratories, Aluminum Company of America, Pittsburgh. – 1987. – P. 47.

22. HiTech Ceramics: Техническая керамика для машиностроения. [<http://hitech-ceramics.com/aluminium-oxide.html>]

23. Su, X. Synthesis and characterization of monodisperse porous $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ nanoparticles / Su X., Chen S., Zhou Z. // Applied Surface Science. – 2012. – Vol.258. – P.5712-5715.

24. Tabatabaee, M. simple method of γ -Aluminum oxide nanostructure using PEG as

a neutral surfactant / M. Tabatabaee, N. Saberi // International journal of bio-inorganic hybrid nanomaterials. – 2012. – Vol. 1. – No.4. –P. 253-256.

25. Zhang, X. Preparation of alumina ultrafine powders through acrylamide and glutaric dialdehyde medited sol-gel method / X. Zhang, P. Li, Y. Guo // Ceramic International. – 2016. – Vol. 42. – P.6587-6594.

26. Dumont, M.R. Use of a design-of-experiments approach for preparing ceria-zirconia-alumina samples by sol-gel process / M.R. Dumont, E.H.M. Nunes, W.L. Vasconcelos // Ceramics International. – 2016. – Vol.42. –P. 9488-9495.

27. Ji, X. Synthesis of rod-like mesoporous γ - Al_2O_3 by and ionic liquid-assisted sol-gel method / X. Ji, S. Tang, L. Gu, T. Liu // Materials Letters. – 2015. – Vol.151. –P. 20-23.

28. Rogoan, R. Synthesis and characterization of alumina nano-powder obtained by sol-gel method / R. Rogoan, E. Andronescu, C. Ghitulica, B.S. Vasile // U.P.B. Sci.Bull. – 2011. – Vol. 73(2). – 2009. – P.67-76.

29. Лушакин, А.В. Химические методы синтеза наночастиц / А.В. Лушакин, А.А. Елисеев // Методические Материалы. – 2007. – P.7-13.

30. Tanmasebpour, M. Studies on the synthesis of α - Al_2O_3 nanopowders by the polyacrylamide gel method / M. Tanmasebpour, A.A. Babaluo // Powder Technology. – 2009. – Vol.191. – P. 91-97.

31. Babaluo, A.A. Synthesis of zirconia nanopowders from various zirconium salts via polyacrylamide gel method / A.A. Babaluo, A.M. Kokabi, J. Barati //Europe Ceramic Society. – 2004. – Vol. 24. – P.635-644.

32. Fu, X. Low temperature synthesis of nanocrystalline YVO_4 : Eu via polyacrylamide gel method / X. Fu, H. Zhang, S. Niu, J.Q. Xin // Solid State Chem. –(2005). –Vol.178(8) . – P.2649-2654.

33. Matthey J. Flame spray pyrolysis: a unique facility for the production of nanopowders / J. Matthey // Platinum metals rev. – 2011. – Vol.2. – P.149-151.

34. James, A. Synthesis and characterization of Al_2O_3 nanoparticles by flame spray pyrolysis (FSP) – role of Fe ions in the precursor // Powder Technology. – 2016. – Vol.298. – P.42-49.

35. Курник, Е.Н. Плазмохимический синтез и свойства наноразмерных частиц из системы Cr_2O_3 - Al_2O_3 / Курник Е.Н., Шульга Ю.М. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://isjaee.hydrogen.ru/pdf/AEE0807/AEE08-07_Kurkin.pdf. – 2010.

36. Marcinauskas L. Deposition of alumina coatings from nanopowders by plasma spraying / L. Marcinauskas // *Material Science*. – 2010. – Vol.16 – No.1. – P. 47–51.
37. Volpato, C.A.M. Application of zirconia in dentistry: biological, mechanical, and optical considerations / C.A.M. Volpato, L.G.D. Garbelotto, M.C. Fredel, F. Bondioli // *Advances in Ceramic- Electric and Magnetic Ceramics and Environment*. – 2011. – No.17. – P.397- 420.
38. Saridag, S. Basic properties and types of zirconia: An overview / S. Saridag, O. Tak, G. Alniacik // *World Journal Stomatology*. – 2013. – Vol.2 (3). – P.40-47.
39. Kurapova, O. Phase evolution in zirconia based systems / O.Yu. Kurapova, V.G. Konakov // *Rev. Adv. Mater. Sci.* – 2014. – Vol.36. – P.177-190.
40. Ji, Y. Zirconia bioceramics as all-ceramics crowns material: A Review / Y. Ji, X.D. Zhang, X.C. Wang, Z.C. Che // *Rev. Adv. Mater. Sci.* – 2013. – Vol.34. – P.72-78.
41. Kumar, S. Effect of calcination temperature on phase transformation, structural and optical properties of sol-gel derived ZrO_2 nanostructures / S. Kumar, S. Bhunia, A.K. Ojha // *Physical E*. – 2015. – Vol. 66. – P.74-80.
42. Pakma, O. Wet chemical methods for producing mixing crystalline phase ZrO_2 thin film / O. Pakma, C. Ozdemir, I.A. Kariper // *Applied Surface Science*. – 2016. – Vol. 377. – P.159-166.
43. Maji, P. Structural, optical and dielectric properties of ZrO_2 reinforced polymeric nanocomposite films of polymethylmethacrylate (PMMA) / P.Maji, R.B. Choudhary, M. Majhi // *Journal Optic*. – 2016. – Vol.127. – P.4848-4853.
44. Li, J. First-principles generalized gradient approximation (GGA) +U studies of electronic structure and optical properties in cubic ZrO_2 / J. Li, H. Lu, Y. Li, S. Meng, Y. Zhang // *Solid State Communications*. – 2015. – Vol.211. – P. 38-42.
45. Gnanamoorthi K., Balakrishnan M., Mariappan R. Effect of Ce doping on microstructural, morphological and optical properties of ZrO_2 nanoparticles // *Materials Science in Semiconductor Processing*. – 2015. – Vol.30. – P.518-526.
46. Chu, H.L. Hwang W.S., Du J.K., Chen K.K. Crystallization behavior of ZrO_2 - $3\text{Y}_2\text{O}_3$ - χSrO precursor powders synthesized by a co-precipitation process / H.L. Chu, W.S. Hwang, J.K. Du, K.K. Chen // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2016. – Vol.678. – P.518-526.
47. Chu, H.L. Effect of SrO addition on the growth behavior of ZrO_2 - $3\text{Y}_2\text{O}_3$ precursor

powders synthesized by a co-precipitation process / H.L. Chu, W.S. Hwang, J.K. Du, K.K. Chen // *Ceramics International*. – 2016. – Vol. 42. – P.10251-10258.

48. Nejati, M. Evaluation of hot corrosion behavior of CSZ, CSZ/micro Al_2O_3 and CSZ/nano Al_2O_3 plasma sprayed thermal barrier coating / M. Nejati, M.R. Rahimpour, I. Mobasherpour // *Ceramic International*. – 2014. – Vol.2014. –P.4579-4590.

49. Naji, G. Sodalite zeolite as an alternative all-ceramic infiltrating material for alumina and zirconia toughened alumina frameworks / G. Naji, R.A. Omar, R. Yahya, A. Dabbagh // *Ceramic International*. – 2016. – Vol. 145. – P.67-70.

50. Rejab, N.A. The capability of hibonite elongated grains to influence physical, microstructural, and mechanical properties of zirconia toughened alumina- CeO_2 - MgO ceramics / N.A. Rejab, Z.D.I. Sktani, T.Y. Dar, A.R. Jamaludin // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. – 2016. – Vol.58. – P.104-109.

51. Pfeifer, S. Synthesis of zirconia toughened alumina (ZTA) fibers for high performance materials / S. Pfeifer, P. Demirci, R. Duran, H. Stolpmann // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2016. – Vol. 36 (3). – P.725-731.

52. Elsen, S.R. Shrinkage characteristics studies on conventional sintered zirconia toughened alumina using computed tomography imaging technique / S.R. Elsen, T. Ramesh // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. – 2016. – Vol. 54. – P. 383-394.

53. Kurtz, S.M. Advances in zirconia toughened alumina biomaterials for total joint replacement / S.M. Kurtz, S. Kocagoz, C. Arnholt // *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*. – 2014. – Vol.31. – P. 107-116.

54. Naga, S.M. Combined zirconia toughened alumina (ZTA) stacks obtained by electron beam physical vapour deposition / S.M. Naga, S.H Kenawy, M. Awaad // *Ceramics International*. – 2011. – Vol. 37. – P.771-777.

55. Tohgo, K. Fabrication of PSZ-Ti composite by spark plasma sintering and their mechanical properties / K. Tohgo, T. Fuji, M. Harada // *Materials Science and Engineering A*. – 2016. – Vol.621. – P.166-172.

56. Kuo, C.W. Growth kinetics of tetragonal and monoclinic ZrO_2 crystallites in 3 mol% yttria partially stabilized ZrO_2 (3y-PSZ) precursor powder / C.W. Kuo, K.C. Lee, F.L. Yen // *Journal of Alloys and Compounds*. – Vol.592. – P.288-295.

57. Kuo, C.W. Phase transformation behavior of 3 mol% yttria partially-stabilized

ZrO₂ (3Y-PSZ) precursor powder by an isothermal method / C.W. Kuo, Y.H. Shen, F.L. Yen // Ceramic International. – 2014. – Vol. 40. – P.3243-3251.

58. Borik, M.A. Phase composition, structure and mechanical properties of PSZ (Partially stabilized zirconia) crystals as a function of stabilizing impurity content / M.A. Borik, V.T. Bublik, A.V. Kulebyakin // Journal of Alloys and Compounds. – 2014. – Vol.586. –P. 231-235.

59. Presenda, A. Effect of microwave sintering on microstructure and mechanical properties in Y-TZP materials used for dental applications / A. Presenda, M.D. Salvador, F.L. Penaranda-Foix // Ceramic International. – 2015. – Vol.41. – P.7125-7132.

60. Bruni, Y.L. Effects of surface treatments on Y-TZP phase stability, microstructure and osteoblast cell response / Y.L. Bruni, L.B. Garrido, M.P. Albano // Ceramic International. – 2015. – Vol.41. –P.14212-14222.

61. Otani, A. A critical evaluation of bond strength tests for the assessment of bonding to Y-TZP / A. Otani, M. Amaral, L.G. May // Dental Materials. – 2016. – Vol.31. – P. 648-856.

62. Schroder, C. Assesment of low-temperature degradation of Y-TZP ceramics based on raman-spectroscopic analysis and hardness indentation / C. Schroder, A. Renz, C. Koplin // Journal of European Ceramic Society. – 2014. – Vol.34. –P.4311-4319.

63 . – Режим доступа: ОАО.Химпром Технология. <http://chemind-tec.ru/catalogue/2/30/>

64. – Режим доступа : Insaco Incorporated. <http://www.insaco.com/materials>.

65. Asakura, R. Effects of post heat treatment on near infrared photoluminescence of YAG:Yb³⁺ nanoparticles synthesized by glycothermal method / R. Asakura, T. Isobe // Journal of Luminescence. – 2015. – Vol.146. – P. 492-496.

66. Chiang, T.H. Synthesis and structural characterization of tungsten oxide particles by the glycothermal method / T.H. Chiang, C.C. Hsu // Journal of Alloys and Compounds. – 2015. – Vol.648. – P.297-306.

67. Cho, S.B. Morphological control of α -Al₂O₃ in 1,4-butanediol solution / S.B. Cho, S. Venigalla, J.H. Adair // Science, Technology and Applications of Colloidal Suspensions. Westerville, OH: American Ceramic Society. – 1995. – P.139-150.

68. Kim, J. S. Synthesis and microstructure of zirconia nanopowders by glycothermal processing / J. S. Kim, D.H. Lee, S. Kang // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. – 2009. –

No.19. – P. 88-91.

69. Shanthi, S. Green Synthesis of Zirconium Dioxide (ZrO_2) Nano Particles Using Acalypha Indica Leaf Extract / S. Shanthi, S. Sri Nisha Tharani // International Journal of Engineering and Applied Sciences (IJEAS). – 2016. – Vol.3. – No. 4. – P.23-25.

70. Khan, S.A. Study of template-free synthesis hierarchical m- ZrO_2 nanorods by hydrothermal method / S.A. Khan, Z. Fu, S.S. Rehman, M. Asif, W. Wang, H. Wang // Powder Technology. – 2014. – Vol. 256. –P.71-74.

71. Ayi, A. Synthesis and Characterization of ZrO_2 nanoparticles in ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate (EmimTfO) / A. Ayi, A. A. Chinyere, S. E. Samuel // Journal of Applied Chemistry. – 2014. – Vol. 2. – P.26-32.

72. Ranjbar, M. Preparation and Characterization of Tetragonal Zirconium Oxide Nanocrystals from Isophthalic Acid-Zirconium (IV) Nanocomposite As a New Precursor / M. Ranjbar, M. Yousefi, M. Lahooti, A. Malekzadeh // International Journal Nanoscience and Nanotechnology. – 2012. – Vol. 8. – No. 4. – P.191-196.

73. Berlin, I.J. Effect of Mn doping on the structural and optical properties of ZrO_2 thin films prepared by sol-gel method / I.J. Berlin, S.S. Lekshmy, V. Ganesan // Thin Solid Films. – 2014. – Vol.550. – P.199-205.

74. Мэттьюз Р.Р. Мир материалов и технологий // Техносфера. –2004.

75. Bahari, A. Low temperature synthesis of ZrO_2 and CrO_2 by sol – gel process / A .Bahari, M. Ghanbari // International Journal of Chemical Technology Research CODEN (USA). – 2011. – Vol. 3. – No.3. – P.1686-1691.

76. Manivasakan, P. Mass production of Al_2O_3 and ZrO_2 nanoparticles by hot-air spray pyrolysis / P. Manivasakan, A. Karthik, V. Rajendran // Powder Technology. – 2014. –Vol.234. – P.84-90.

77. Xu, X. Fine grained Al_2O_3 - ZrO_2 (Y_2O_3) ceramics by controlled crystallization of amorphous phase / X. Xu, X. Hu, S. Ren, H. Geng // Journal of the European Ceramic Society. – 2016. – Vol.36. – P.1791-1796.

78. Albano, M.P. Effect of ZrO_2 content on ageing resistance and osteogenic cell differentiation of ZrO_2 - Al_2O_3 composite / M.P. Albano, H.L.C. Pulgarin, L.B. Garrido // Ceramics International. – 2016. – Vol.42. – P.11363-11372.

79. Xu, L. Microstructural evolution of Al_2O_3 - ZrO_2 (Y_2O_3) powder de-agglomerated by sodium hydroxide solution soaking / L. Xu, P. Li, X. Xi, A. Shui // Journal of Alloys and

Compounds. – 2016. – Vol.656. – P.798-804.

80. Oh, J. Characteristics of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ laminated films deposited by ozone-based atomic layer deposition for organic device encapsulation / J. Oh, S. Shin, S. Park, J. Ham, H. Jeon // *Thin Solid Films*. – 2016. – Vol.599. – P.119-124.

81. – Режим доступа : <http://rauschert.com/en/products/technical-ceramics/rapal-200-az.html>.

82. Жарныльская А.Л. Синтез прекурсоров композиции оксидов системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ с повышенной степенью стабилизации тетрагональной модификации диоксида циркония / А.Л. Жарныльская // Диссертации, Пермь – 2010.

83. Jerebtsov, D.A. Phase diagram of the system: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ / D.A. Jerebtsov, G.G. Mikhailov, S.V. Sverdina // *Ceramic International*. – 2000. – Vol. 26 (8). – P. 821-823.

84. Износостойкий композиционный керамический наноструктурированный материал и способ его получения: Патент №. 2 525 538 Рос. Федерация от 20.08.2014 // Дятлова Я.Г., Осмаков А.С., Орданьян С.С., Фищев В.Н.

85. Angel, J. D. Synthesis and Characterization of Alumina-Zirconia Powders Obtained by Sol-Gel Method: Effect of Solvent and Water Addition Rate / J.D. Angel, A.F. Aguilera, I.R. Galindo, M. Martínez, T. Viveros // *Department of Chemical Engineering, Materials Sciences and Applications*. – 2012. – Vol. 3. – P.650-657.

86. Mimani, T. Solution combustion synthesis of nanoscale oxides and their composites / T. Mimani, K.C. Patil. // *Material Physic .Mech*. – 2001. – P.134-137.

87. Estarki, M.R.L. Large scale synthesis of non-transformable tetragonal Sc_2O_3 , Y_2O_3 doped ZrO_2 nanopowders via the citric acid based gel method to obtain plasma sprayed coating / M.R.L. Estarki, H. Edris, S.R. Razavi // *Ceramic International*. – 2013. – Vol.39. – P.7817-7829.

88. Lamas, D.G. Crystal structure of pure ZrO_2 nanopowders / D.G. Lamas, A.M. Rosso, M.Z. Anzorena, A. Fernandes // *Scripta Materialia*. – 2006. – Vol.55. – P. 553-556.

89. Sarkar, D. Preparation and characterization of an $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ nanocomposite, Part I: Powder synthesis and transformation behavior during fracture / D. Sarkar, S. Adak, N.K. Mitra // *Composites: Part A* – 2007. – P.124–131/www.elsevier.com/locate/compositesa.

90. Belekar, M.B. Synthesis and structural properties of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ nano composite prepared via solution combustion synthesis / R.M. Belekar, P. S. Sawadh, R. K. Mahadule // *International Journal of Research in Engineering and Technology*. – 2014. – Vol. 20(3). –

P.145-152.

91. Chandradass, J. Synthesis and characterization of zirconia doped alumina nanopowder by citrate–nitrate process / J. Chandradass, J. H. Yoon, D. Bae. // School of Nano and Advanced Materials // Materials Science and Engineering. – 2008. P.360-364.

92. Kruglova, M. A. Preparation and Characteristics of Zirconium-Aluminum Oxide System / M. A. Kruglova, M. P. Yaroshenko // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2007. – Vol.80(9). –P.1425-1431.

93. Aurawan, R. Synthesis of $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ ceramics and characterization of phase formation and microstructure / R. Aurawan, S. Aumphawan, T. Karngkai // 38th Congress on Science and Technology of Thailand. – 2008. – No. 5. – P.54-56.

94. Kurland, H.D. Preparation of ceramics nano spheres by CO_2 laser vaporation (LAVA) / H.D. Kurland, J. Grabow // Journal of the European Ceramic Society. – 2011. – P.2559-2568.

95. Ullmann, M. Nanoparticle formation by laser ablation / M. Ullmann, S.K. Friedlander, A. Schmidt-Otto // Nanopart Res. – 2002. – Vol. 4. – P.499-509.

96. Bartolome, J.F. New $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ nanocomposite fabricated from hybrid nanoparticles prepared by CO_2 laser Co-vaporation / J.F. Bartolome, A. Smirnov, H.D. Kurland, J. Grabow // Scientific Reports. – 2016. – Vol. 6. – P.1-11.

97. Gomez, L. D. An easy and innovative method based on spray-pyrolysis deposition to obtain high efficiency cathodes for solid oxide fuel cells / L.D. Gomez, J.M.P. Vazquez, F. Martin // Journal of Power Sources. – 2016. – Vol. 319. – P.48-55.

98. Li, T. Synthesis of nanoparticles-assembled Co_3O_4 microspheres as anodes for Li-ion batteries by spray pyrolysis of CoCl_2 solution / T. Li, X. Li // Electrochimica Acta. – 2016. – Vol.209. – P.456-463.

99. Huang, W.K. Carbon nanomaterials synthesized using a spray pyrolysis method / W.K. Huang, K.J. Chung, Y.M. Liu // Vacuum. – 2015. – Vol. 118. – P.94-99.

100. Kucza, W. Synthesis and characterization of alumina - and zirconia-based powders obtained by the ultrasonic Spray pyrolysis / W. Kucza, J. Obkowski, R. Gajerski, S. Labus, M. Danielewski // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2007. – Vol. 88(1). – P.65-69.

101. Tuncer, M. Effects of pH on agglomeration state of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (ZTA) nanocomposite powders synthesized by tartaric gel method / M. Tuncer, H. Gocmez // *Ceramic Silikaty*. – 2012. – Vol. 56(2). – P. 107–111.
102. Marques, A.C. Nano/macro porous scaffolds prepared by the sol-gel method / A.C. Marques, H. Jain, C. Kiely, K. Song // *J. Sol-Gel Science and Technology*. – 2009. – Vol.51 (1). – P. 42–47.
103. Angel, J.D. Synthesis and characterization of alumina-zirconia powders obtained by sol-gel method / J.D. Angel, A.F. Aguilera, I.R. Galindo, M. Martinez, T. Viveros // *Materials Sciences and Applications*. – 2012. – Vol.3. – P. 650–657.
104. Ai, Y. Microstructure and properties of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ceramic prepared by microwave sintering / Y. Ai, X. Xie, W. He, B. Liang, W. Chen // *Key Engineering Materials*. – 2014. – Vol. 633. – P. 193–197.
105. Tanmasebpour, M. Studies on the synthesis of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ nanopowders by the polyacrylamide gel method / M. Tanmasebpour, A.A. Babaluo // *Powder Technology*. – 2009. – Vol.191. – P. 91–97.
106. Babaluo, A.A. Chemorheology of alumina aqueous acrylamide gelcasting systems / A.A. Babaluo, M. Kokabi, A. Barati // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2004. – Vol.24. – P. 635–644.
107. Solero G. Synthesis of Nanoparticles through Flame Spray Pyrolysis: Experimental Apparatus and Preliminary Results / G. Solero // *Nanoscience and Nanotechnology*. – 2017. – Vol.7(1). – P. 21–25.
108. Tok, A.I.Y. Novel synthesis of Al_2O_3 nano-particles by flame spray pyrolysis / A.I.Y. Tok, F.Y.C. Boey, X.L. Zhao // *Journal of Materials Processing Technology*. – 2006. – Vol.178. – P.270-273.
109. Lyamina, G. Synthesis of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ powders from differently concentrated suspensions with a spray drying technique / G. Lyamina, A. Ilala, O. Khasanov, M. Petyukevich, E. Vaitulevich // *AIP Conference Proceedings*. 1772, 020011 (2016); doi: 10.1063/1.4964533.
110. Лямина, Г.В. Керамика медицинского назначения из порошков системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, полученных на установке нанораспылительной сушки / Г.В. Лямина, А.Е. Илала, Е.С. Двилис, М.С. Петюкевич, О.С. Толкачев // *Российские нанотехнологии*. – 2018. – Том 13, № 5–6, с. 124–130. (Lyamina, G.V. Medical ceramic

from powders of system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ obtained on an installation of nanospray drying / G.V. Lyamina, A.E. Ilela, E.S. Dvilis, M.S. Petykevich, O.S. Tolkachev // Nanotechnologies in Russia. – 2018. – Vol.13. – p. 333 – 339)

111. Manual Book Nano Spray Dryer B-90, Version A. – Website Address: www.buchi.com. 2011

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

113. Далбанбай, А. Определение размеров частиц керамических нанопорошков методом лазерной дифракции / Д. Амантай, А.А. Леонов, И.А. Божко // Сборник научных трудов II Всероссийской научно-технической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием «Высокие технологии в современной науке и технике», г. Томск, 27-29 марта 2013 г. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2013. – Т. 1. – 362 с. (С. 139-142).

114. Myronyuk, I.F. Structural and morphological features of disperse alumina synthesized using aluminum nitrate nonahydrate / I.F. Myronyuk¹, V.I. Mandzyuk, V.M. Sachko, V.M. Gunko // Nanoscale Research Letters – 2016 (Open Access: DOI 10.1186/s11671-016-1366-0).

115. Сюэ, М. Получение наночастиц оксида алюминия с различной морфологией / М. Сюэ, А.Э. Илела, Г.В. Лямина // Перспективы развития фундаментальных наук: сборник трудов XV Международной конференция студентов и молодых ученых. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета. – 2018. – стр. 312 – 314.

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

117. Соколов, Р.С. Химическая технология: Учеб. Пособие для студ.высш. учеб. заведений// Справочник химика 21 : Химия и химическая технология. – 2000. – Т.2. – С.448.

118. 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 // Исследования и метрология функциональных материалов: Сборник материалов V Школы-семинара сети центров

коллективного пользования научным оборудованием, Томск, 29-31 Октября 2012. - Томск: ТГУ, 2012 - С. 254-260.

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

120. Илела, А.Е. Получение нанопорошков оксида алюминия и циркония методом распылительной сушки из водно-растворов / А.Е. Илела, Г.В. Лямина // Научная инициатива иностранных студентов и аспирантов российских вузов: Сборник докладов VI Всероссийской конференции. – 2013. –Vol.1 (007). –С. 75-79. (www.lib.tpu.ru/fulltext/c/2013/C19/V1/007.pdf)

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

122. 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 // Материалы V Всероссийской конференции молодых ученых «Материаловедение, технологии и экология в 3-м тысячелетии» (Томск, 17-19 октября 2012 г.). – С. 3-24 – 3-27– [Электронный ресурс]. – Томск: изд-во ИОА СО РАН, 2012.

123. Kelly, J.R. Stabilized zirconia as a structural ceramic: An overview / J.R. Kelly, I. Denry // Dental Materials. – 2008. – Vol. 24(3). – P. 289-298.

124. Лямина, Г.В., Илела А.Э., Двилис Э.С., Божко И.А., Гердт А.П. 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.

125. Илела, А.Е. Получение нанопорошков оксида алюминия и циркония методом распылительной сушки из водно-растворов / А.Е. Илела, Г.В. Лямина // Научная инициатива иностранных студентов и аспирантов российских вузов: Сборник докладов

VI Всероссийской конференции. – 2013. –Vol.1 (007). –С. 75-79. (www.lib.tpu.ru/fulltext/c/2013/C19/V1/007.pdf).

126. Илела, А.Э. Получение нанопорошков оксида алюминия и циркония с помощью метода обратного осаждения / А.Э. Илела, Г.В. Лямина, А.Ф. Тайыбов // материалы II международной научно-практической конференции «Наука в современном информационном обществе». – Moscow (2013). –Т.3. -С. 215 – 217.

127. Илела, А.Э. Синтез нанопорошков оксидов алюминия и циркония методом распылительной сушки / А.Э. Илела, А.Ф. Тайыбов // Высокие технологии в современной науке и технике: сборник научных трудов III Международной научно-технической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов «Высокие технологии в современной науке и технике». – Томск. – 2014. - С. 93 – 96.

128. 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 // Высокие технологии в современной науке и технике: сборник научных трудов V международной научно-технической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов. –ТПУ. –Томск. –2016. –С. 150.

129. Галанов, С.И. Влияние прекурсора на фазовый состав и размер частиц активного компонента систем $Ni-ZrO_2$ – катализаторов окисления метана в синтез-газ / С. И. Галанов, О. И. Сидорова // Журнал физической химии. – 2014. – Том 88 – № 10, С. 1467–1474.

130. Подгаецкая, В.В. Синтез наноразмерного ZrO_2 из цитратсодержащих суспензий / В.В. Подгаецкая, А.Э. Илела // «Научное сообщество студентов XXI столетия. Технические науки»: Электронный сборник статей по материалам XXXIX студенческой международной научно-практической конференции. – Новосибирск: Изд. АНС «СибАК». – 2016. – № 2 (38). – С.111-115.

131 Подгаецкая, В.В. Получение композиционных порошков на основе оксидов алюминия циркония из водных растворов / В.В. Подгаецкая, А.Э. Илела // Высокие технологии в современной науке и технике: сборник научных трудов IV международной научно-технической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов; ТПУ. –Томск. – 2015. –стр. 136 – 140

132. Grover, V. Facile synthesis of ZrO_2 powders: Control of morphology / V. Grover, R. Shukla, A.K. Tyagi // Scripta Materialia. – 2007. – Vol. 57(8). – P. 699-702.

133. Dansk, A.E. The evolution of sol-gel chemistry as a technique for materials synthesis / A.E. Dansk, S.R. Hall, Z. Schnepf // *Materials Horizons: Royal Society of Chemistry*. – 2016. – Vol.3. – P.91-112.

134. Ilela, A.E. Synthesis of aluminum oxide and zirconium dioxide with Nanospray Dryer B-90 / A.E. Ilela, G.V. Lyamina, A.F. Taybov // *High-Tech in Chemical Engineering: Abstracts of XV international Scientific conference*. – M. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies (MITHT Publisher) Moscow. – 2014. – P. 203

135. 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: Abstracts*. – Tomsk: Publishing House of IAO SB RAS, 2014. – P. 291.

136. Sathish, S. Comparative study on corrosion behavior of plasma sprayed Al_2O_3 , ZrO_2 , $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ and $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ coatings / S. Sathish, M. Geetha // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. – 2016. – Vol. 26. – P. 1336–344.

137. Renjo, M.M. Erosion resistance of slip cast composite Al_2O_3 - ZrO_2 ceramics / M.M. Renjo, L. Curkovic, K. Grilec // *Procedia Engineering*. – 2015. – Vol. 100. – P. 1133–1140.

138. Malka, I.E. The influence of Al_2O_3 content on ZrO_2 - Al_2O_3 nanocomposite formation – the comparison between Sol-Gel and Microwave hydrothermal methods / I.E. Malka, A. Danelcka, G. Kimmel // *Materials Today: Proceedings*. – 2016. – Vol. 3(8). – P. 2713–2724.

139. Litninova, L. Porosity and biocompatibility study of ceramic implants based on ZrO_2 and Al_2O_3 / L. Litninova, V. Shupletsova, V. Leitsin // *AIP Conference Proceedings*. – 2014. – Vol. 1623. – P. 347–350.

140. Thamaraiselvi, T.V. Biological evaluation of bioceramic materials / T.V. Thamaraiselvi, S. Rajeswari // *Trends Biomaterial Artificial Organs*. – 2004. – Vol. 18(1). – P. 9–17.

141. Ai, Y. Microstructure and properties of $\text{Al}_2\text{O}_{3(n)}/\text{ZrO}_2$ dental ceramics prepared by two-step microwave sintering / Y. Ai, X. Xie, W. He, B. Liang, Y. Fan // *Materials Design*. – 2015. – Vol. 65. – P. 1021–1027.

142. Ochiai, S. Deformation and fracture behavior of an $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ composite from room temperature to 2023 K / S. Ochiai, T. Ueda, K. Sato, M. Hojo, Y. Waku, N. Nakagawa // *Composition Science Technology*. – 2001. – Vol. 61. – P. 2117–2128.

-
143. Xu, X. Fine grained $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (Y_2O_3) ceramics by controlled crystallization of amorphous phase / X. Xu, X. Hu, S. Ren, H. Geng // J. of the European Ceramic Society. – 2016. – Vol. 36. – P. 1791–1796.
144. Albano, M.P. Effect of ZrO_2 content on ageing resistance and osteogenic cell differentiation of $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ composite / M.P. Albano, H.L.C. Pulgarin, L.B. Garrido // Ceramic International. – 2016. – Vol.42. – P. 11363–11372.
145. Zheng, Y. Microstructure and mechanical of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ eutectic ceramic composites prepared by explosion synthesis / Y. Zheng, L. Hongbo, T. Zhou, J. Zhao, P. Yang // J. of Alloys and Compounds. – 2013. – Vol. 551. – P. 475–480.
146. Rittidech, A. Influence of heat treatment in sintering process on characteristics of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ceramic systems / A. Rittidech, T. Tunkasiri // American Journal of Applied Sciences. – 2009. – Vol. 6(2). – P. 309–312.
147. Kelly, J.R. Stabilized zirconia as a structural ceramic: An overview / J.R. Kelly, I. Denry // Dental Materials. – 2008. – Vol.24 (3). – P. 289–298.
148. Bartolome, J.F. New $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ nanocomposite fabricated from hybrid nanoparticles prepared by CO_2 laser co-vaporization / J.F. Bartolome, A. Smirnov, H.D. Kurland, J. Grabow, F.A. Muller // Scientific Reports. – 2016. DOI: 10.1038/srep20589.
149. 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 // От наноструктур, наноматериалов и нанотехнологий к nanoиндустрии: Пятая международная конференция. Изд-во ИжГТУ имени М.Т.Калашникова. – Ижевск. – 2015. Стр. 17 – 19.
150. Нургысанова, А.Э. Получение композиционных порошков на основе оксидов алюминия циркония из водных растворов / А.Э. Нургысанова, А.Э. Илела, В.В. Подгаецкая // Перспективы развития фундаментальных наук: сборник трудов XII Международной конференция студентов и молодых ученых. –Томск: Изд-во Томского политехнического университета. – 2015. –стр.1055 – 1057.
151. Ilala, A.E. / A.E. Ilala, G.V. Lyamina, E.S. Dvilis, I.A. Bozko, A.P. Gerdt // Butlerov Communication. – 2013. – Vol.33. – P. 55-62.
152. Lyamina, G. V. / G. V. Lyamina, A.E. Ilala, A. A. Kachaev, A. Dalbanbay, P.V. Kolosov // Butlerov Communication. – 2013. – Vol.33. – P. 119-124.

153. Ilala, A.E. Synthesis of $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ nanopowders by nano spray dryer B-90 / A.E. Ilala, G.V. Lyamina, A.E. Nurgysanova, V.V. Podgaetskaya, A.F. Taybov // Abstract 4th Nano Today 2015 «Elsevier conference». Institute of Bioengineering and Nanotechnology. Dubai, UAE. No.P4-06.

154. Ilala, A.E. $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ nanopowders obtained by nano spray method. / A.E. Ilala, G.V. Lyamina // Abstract 7th International Conference “Nanoparticles, nanostructured coatings and microcontainers: technology, properties, and applications”. ТПУ. Томск. 2016. p.25.

155. Илела, А.Э. Получение нанопорошков методом нанораспылительной сушки: обзор / А.Э. Илела, Г.В. Лямина // Научная инициатива иностранных студентов и аспирантов российских вузов: сборник докладов VIII Всероссийской конференции. – 2018. – Vol.1(007). – С. 13-20.

156. Нечкасов, И.С. Получение композиционных нанопорошков $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ из суспензий с лимонной кислотой методом распылительной сушки / И.С. Нечкасов А.Э. Илела, Г.В. Лямина // Высокие технологии в современной науке и технике: сборник научных трудов V международной научно-технической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов. –ТПУ. –Томск. –2016. –С. 141-143.

157. Ulianitsky, V.Y. Computer controlled detonation spraying: Flexible control of the coating chemistry and microstructure / V.Y. Ulianitsky, D.V. Dudina, A.A. Shtertser, I. Smurov // Metals. – 2019. – Vol. 9 (12). – P. 1244.

158. 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. Ilala // Physica Status Solidi. – 2019. – Vol. 1900471. p.1-6. DOI: 10.1002/pssb.201900471

159. Oghbaei, M. Microwave versus conventional sintering: A review of fundamentals, advantages and applications / M. Oghbaei, O. Mirzaee // Journal of Alloys and Compounds. –2010. –Vol.494. –p. 175-189.

160. 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.

161. Valiev, D. Structural and Spectroscopic Characterization of Tb^{3+} -Doped MgAl_2O_3

spinel ceramics fabricated by SPS Technique / Valiev D., Khasanov O., Dvilis E., Stepanov S., Paygin V., Ilela A. // *Physica Status Solidi*. – 2019. – Vol. 1900471. p.1-6. DOI: 10.1002/pssb.201900471.

162 Dvilis, E.S. Effect of spark plasma-sintering temperature on the properties of transparent YSZ ceramics / E.S. Dvilis, V.D. Paigin, S.A. Stepanov, O.L. Khasanov, T.R. Alishin, D.V. Dudina // *Refractories and Industrial Ceramic*. – 2019. – Vol. 60 (2). – P. 154-159.

163. Sarkar, D., Adak S., Mitra N.K. Preparation and characterization of an $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ nanocomposite, Part I: Powder synthesis and transformation behavior during fracture / D. Sarkar, S. Adak, N.K. Mitra // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. – 2007. – Vol. 388(1). – P. 124–131.

164. Chen, C.C. Effects of aging on the phase transformation and sintering properties of co-precipitated $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ powders / C.C. Chen, H.I. Hsiang, F.S. Yen // *J. of Ceramic Processing Research*. – 2008. – Vol.9. – P.13–18.

165. Dong, X. Mechanical behavior on fibrous ceramics with a bird's nest structure / X. Dong, J. Liu, H. Du // *Ceramic International*. – 2014. – Vol. 41. – P. 92–98.

166. Boniecki, M., Golebiewski P., Wesolowski W., Woluntarski M., Piatkowska A. Alumina/zirconia composites toughened by the addition of graphene flakes / M. Boniecki, P. Golebiewski, W. Wesolowski, M. Woluntarski, A. Piatkowska // *Ceramic International*. – 2017. – Vol. 43. – P. 10066–10070.

167. Liu, D. Preparation of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{-ZrO}_2$ eutectic ceramic by flash sintering / D. Liu, Y. Gao, J. Liu // *Scripta Materialia*. – 2016. – Vol.114. – P.108–111.

168. Xia, X. Transitional/eutectic microstructure of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (Y_2O_3) ceramics prepared by spark plasma sintering / X. Xia, X. Li, M. Zhang, D. Zheng // *Materials Letters*. – 2016. – Vol. 175. – P. 212–214.

169. Li, S. Microstructure and mechanical properties of $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)\text{-Al}_2\text{O}_3$ nanocomposites prepared by spark plasma sintering / S. Li, H. Izui, M. Okano, W. Zhang, T. Watanabe // *Particuology*. – 2012. – Vol. 10. – P.345–351.

Технологические схемы получения порошков на установке Nano Spray Dryer B-90

1. Схема получения сферических полых частиц $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($d \sim 0,8$ мкм) с пористыми стенками и размером кристаллитов и пор ~ 100 нм

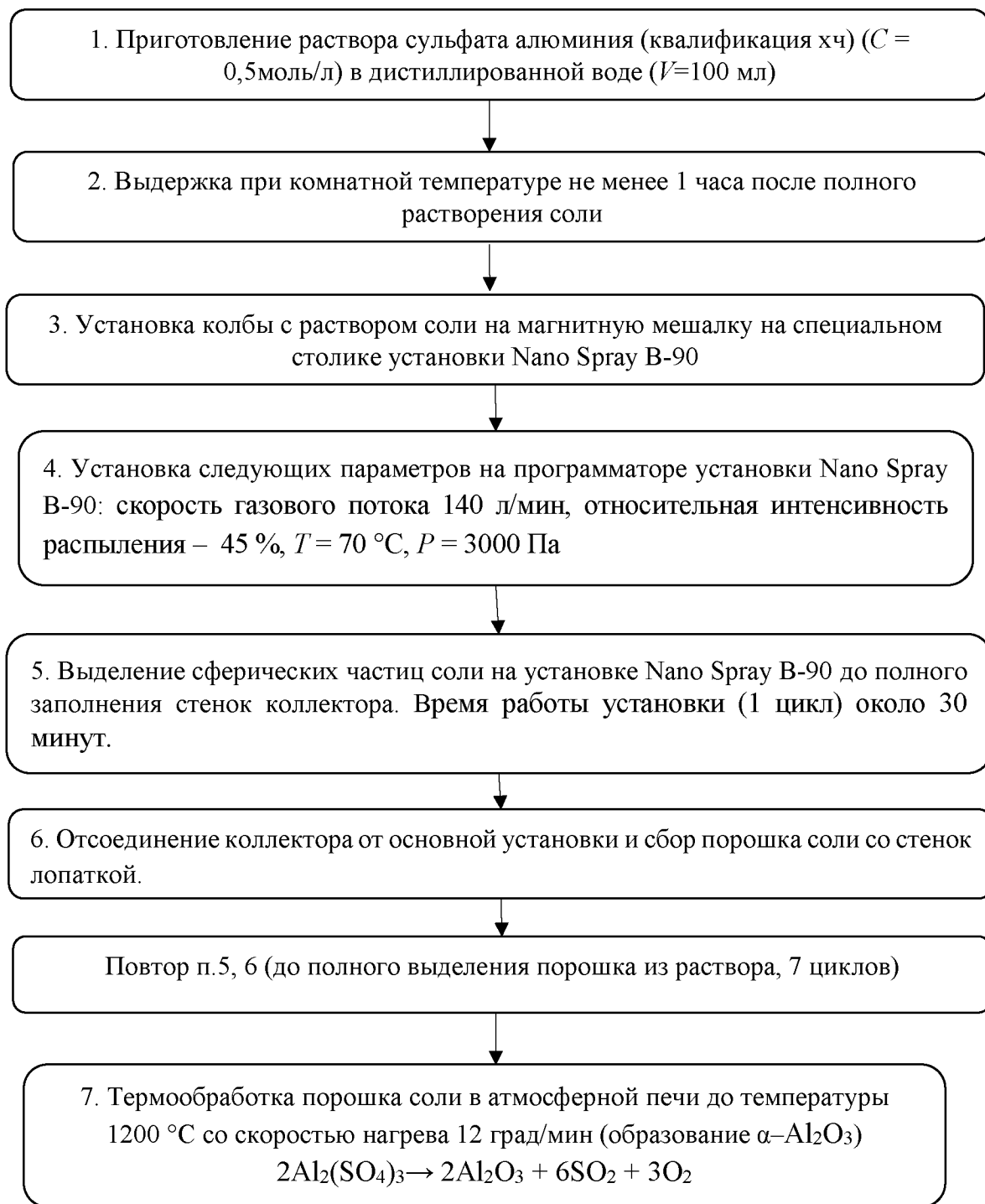


Рисунок 1 – Схема получения Al_2O_3 из растворов на установке нанораспылительной сушки Nano Spray B-90

2. Схема получения сферических плотных частиц Al_2O_3 ($d \sim 3,5$ мкм) с размером кристаллитов ~ 100 нм

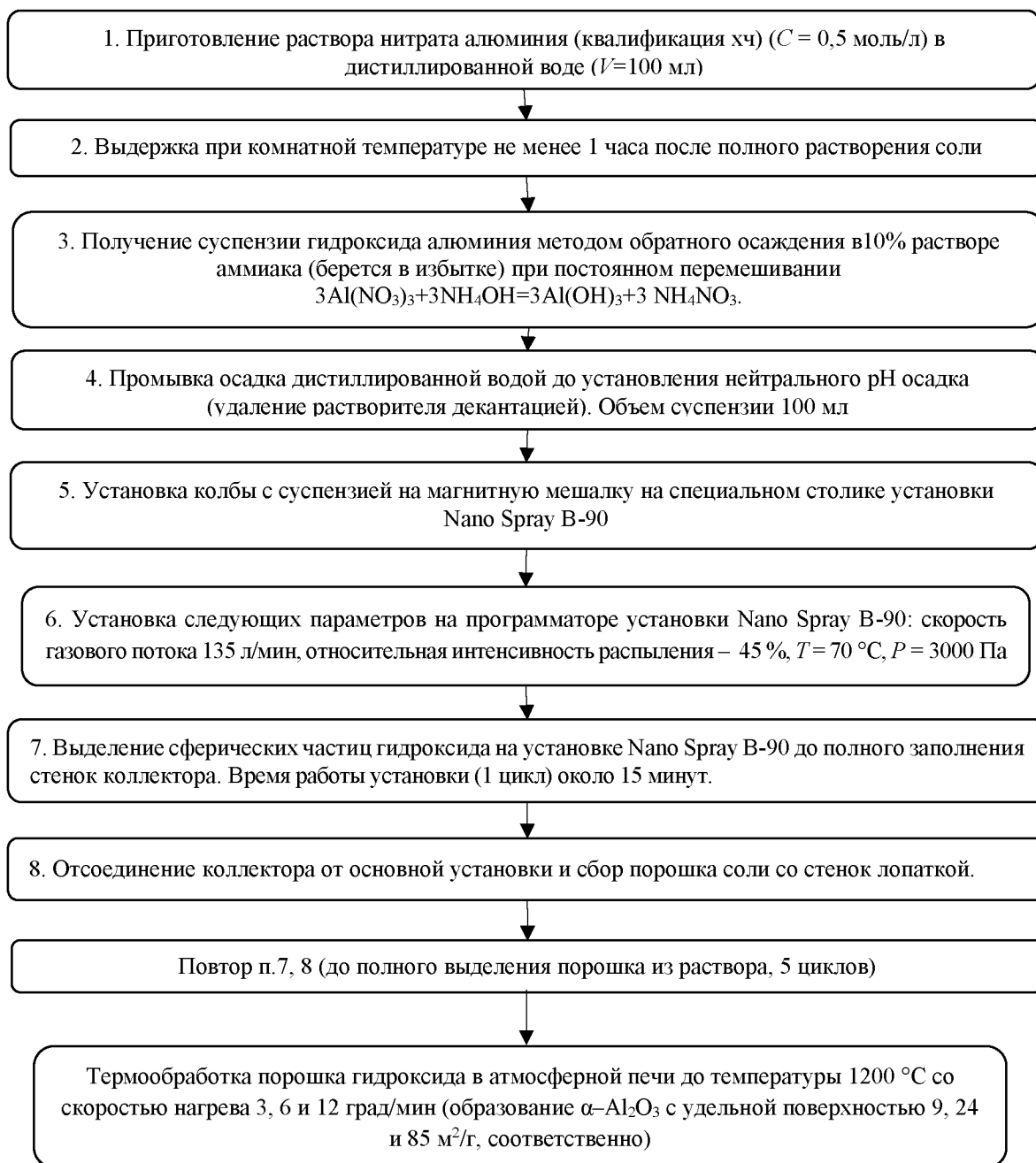


Рисунок 2 – Схема получения Al_2O_3 из суспензий на установке нанораспылительной сушки Nano Spray B-90

3. Схема получения сферических плотных частиц $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ($d \sim 5$ мкм) с размером кристаллитов ~ 100 нм

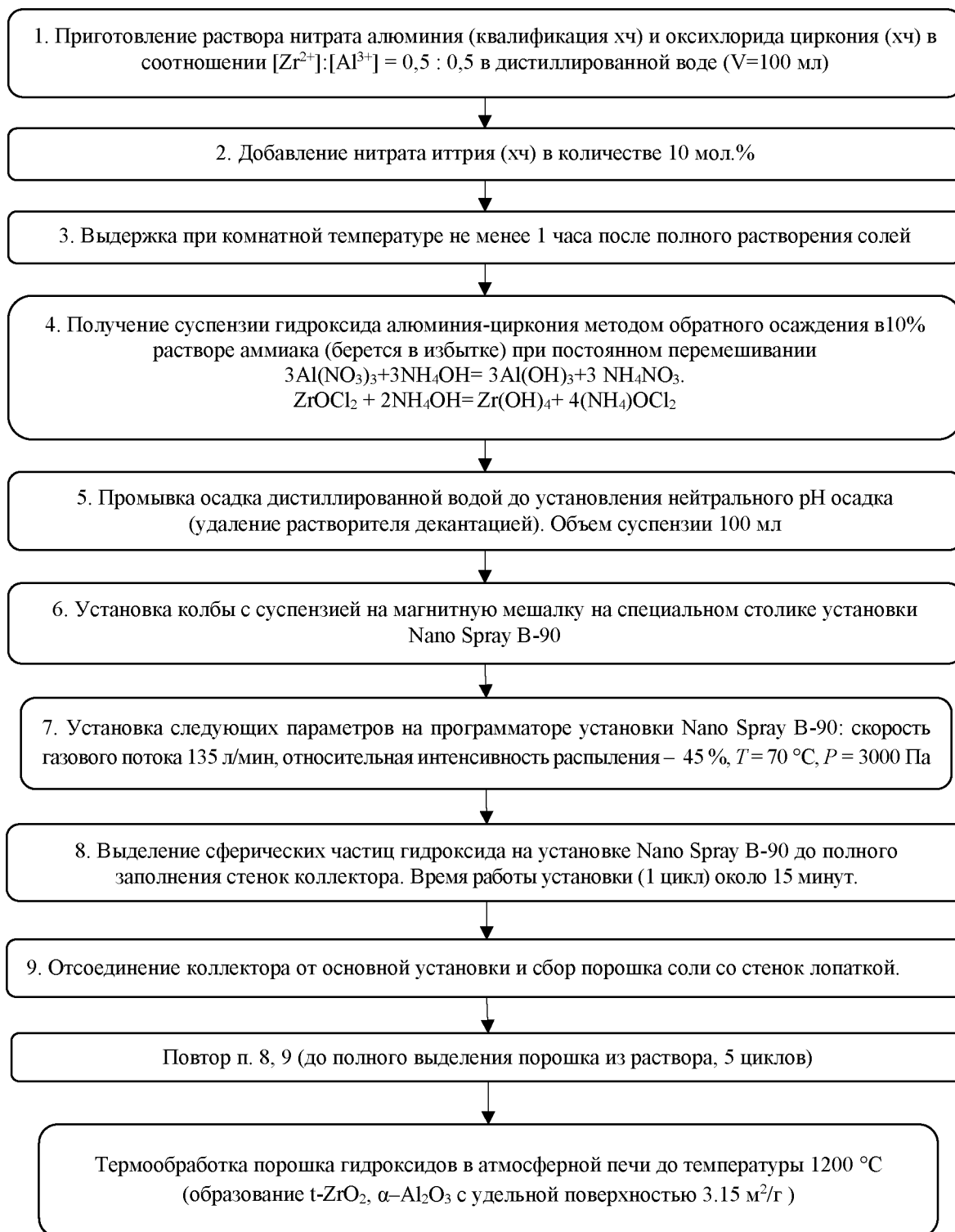


Рисунок 3 – Схема получения порошков $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ из суспензий на установке нанораспылительной сушки Nano Spray B-90

1. РФА ПОРОШКОВ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

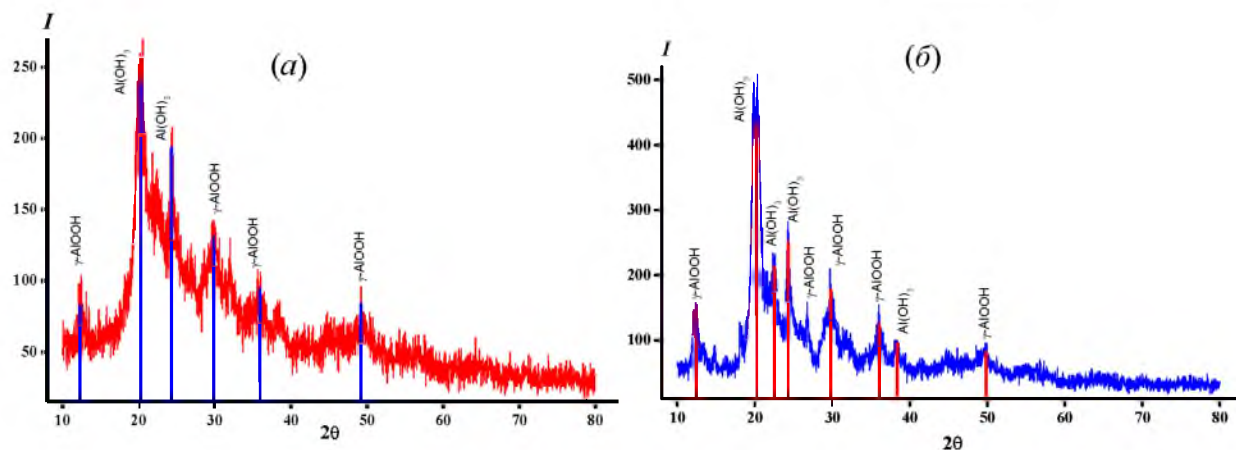


Рисунок 1 – Дифрактограммы порошков, полученных МΦ (а) и НРС (б) из раствора $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, до отжига

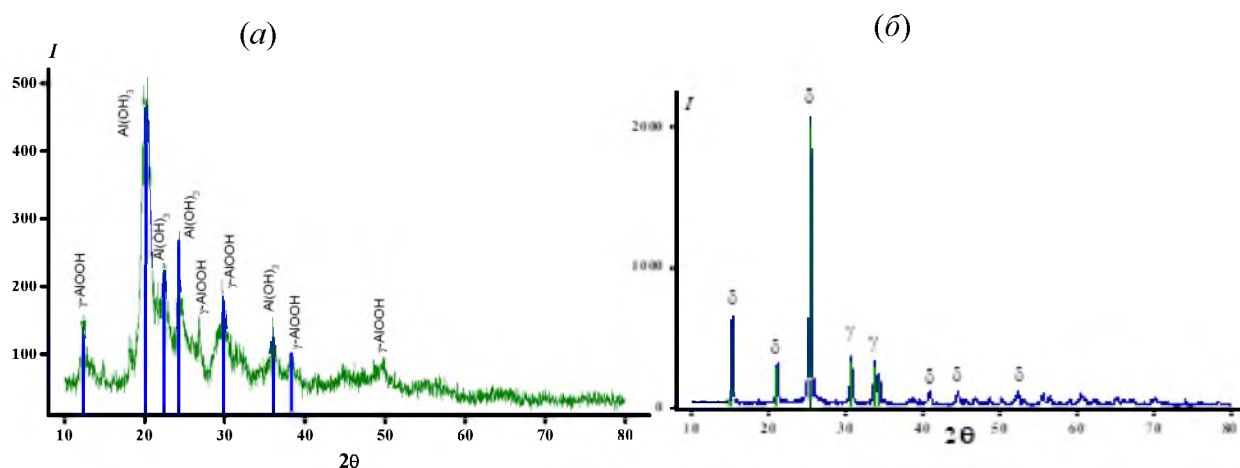


Рисунок 2 – Дифрактограммы порошков, полученных МΦ(а) и НРС (б) из раствора $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, после отжига при $T=550^\circ\text{C}$.

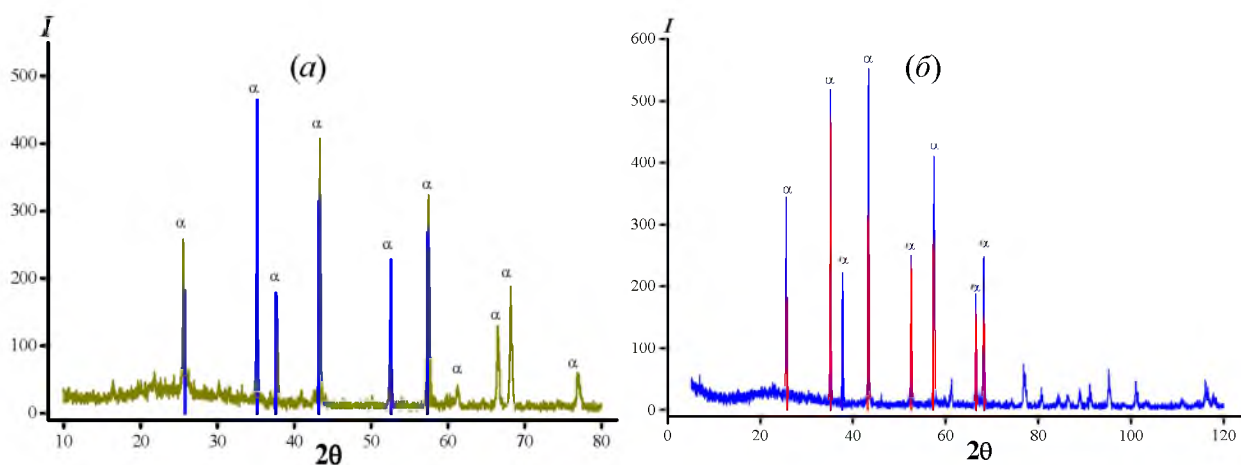


Рисунок 3 – Дифрактограммы порошков, полученных МΦ (а) и НРС (б) из водно-спиртового раствора $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, после отжига при $T=1200^\circ\text{C}$.

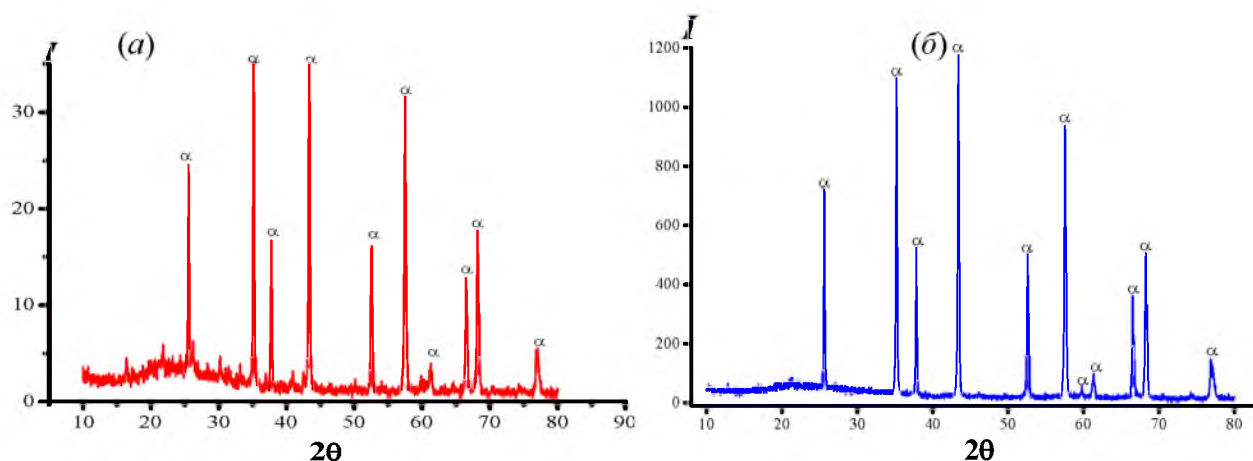


Рисунок 4 – Дифрактограммы порошков, полученных МФ (а) и НРС (б) из раствора $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, после отжига при $T=1200^\circ\text{C}$.

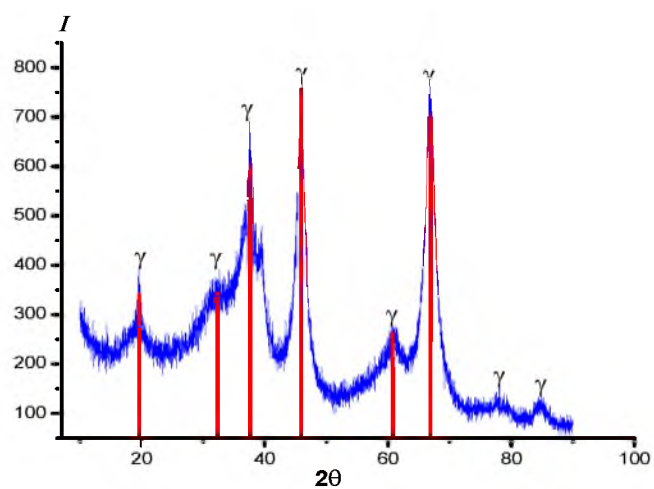


Рисунок 5 – Дифрактограммы порошка, выделенного НРС из суспензии гидроксида алюминия, полученной из $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, после отжига при $T=600^\circ\text{C}$.

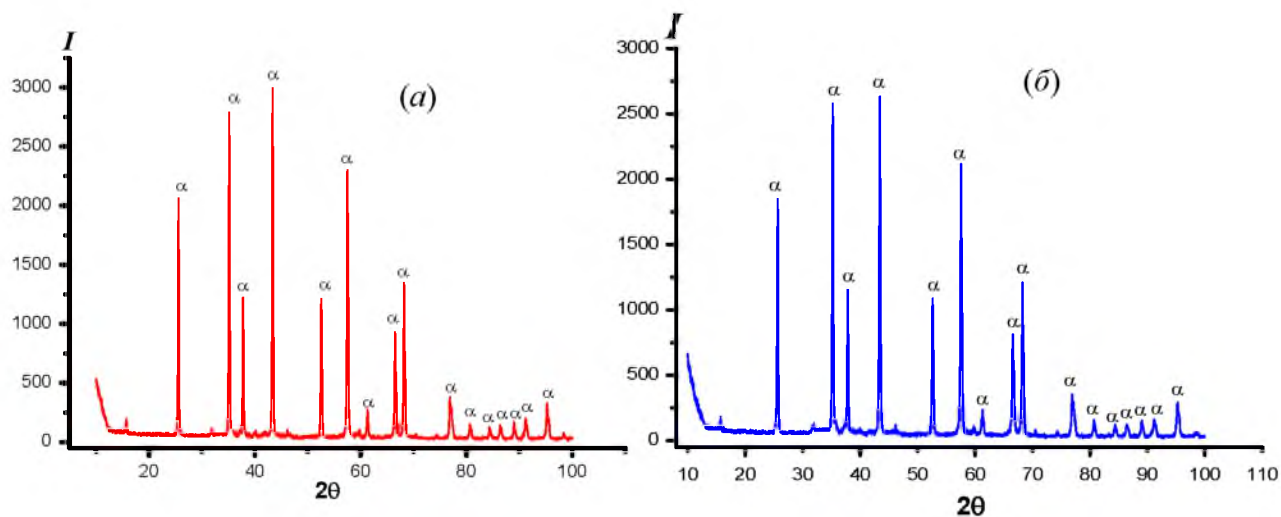


Рисунок 6 – Дифрактограммы порошков, полученных МФ (а) и НРС (б) из суспензии гидроксида алюминия, полученной из $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, после отжига при $T=1200^\circ\text{C}$.

2. РФА ПОРОШКОВ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

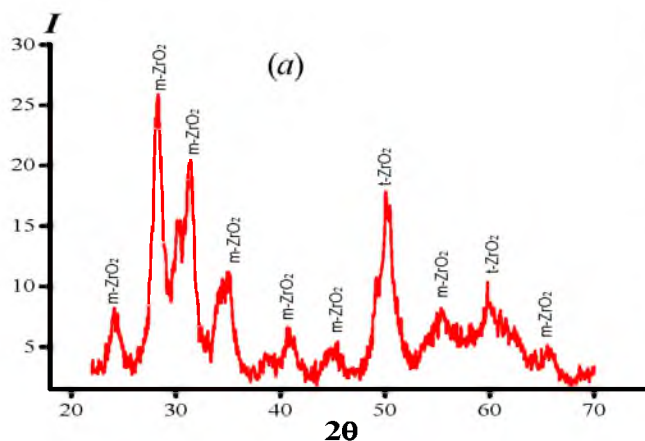


Рисунок 7 – Дифрактограмма порошка, полученного МФ из раствора $ZrOCl_2$, после отжига при $T=420$ °С.

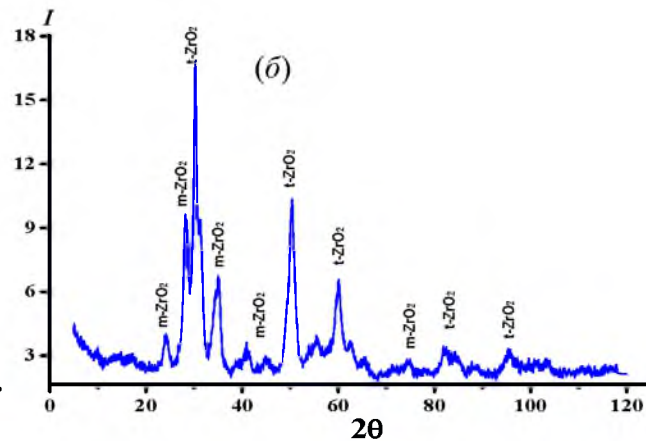


Рисунок 8 – Дифрактограмма порошка, полученного НРС из раствора $ZrOCl_2$, после ступенчатого отжига при $T=220$ °С; 320 °С; 420 °С.

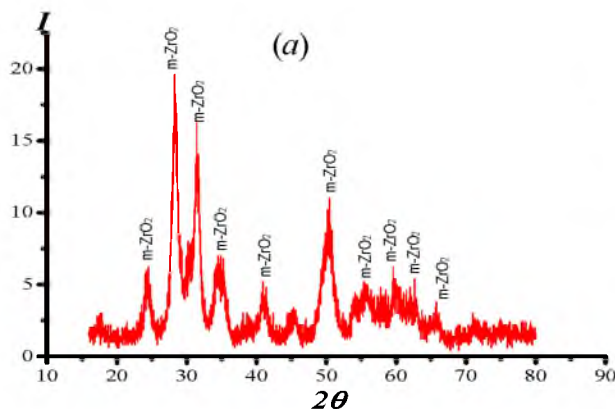


Рисунок 9 – Дифрактограмма порошка, полученного МФ из раствора $ZrOCl_2$ – C_2H_5OH – ПЭГ, после отжига при 420 °С.

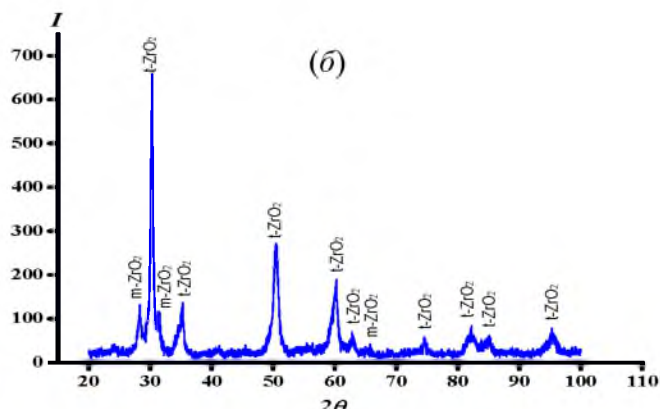


Рисунок 10 – Дифрактограмма порошка, полученного НРС из раствора $ZrOCl_2$ – C_2H_5OH – ПЭГ, после отжига при 420 °С.

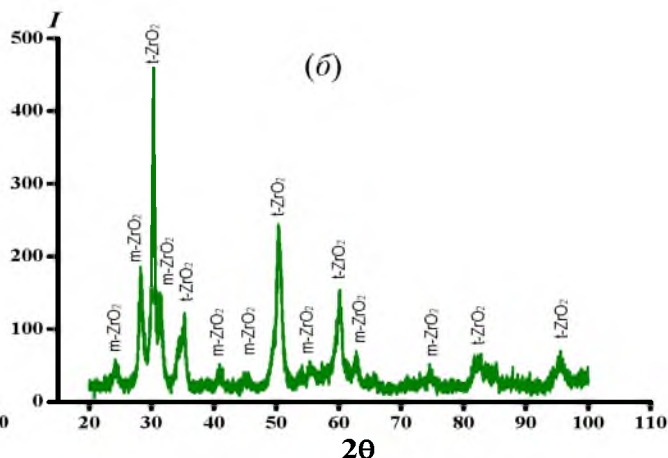
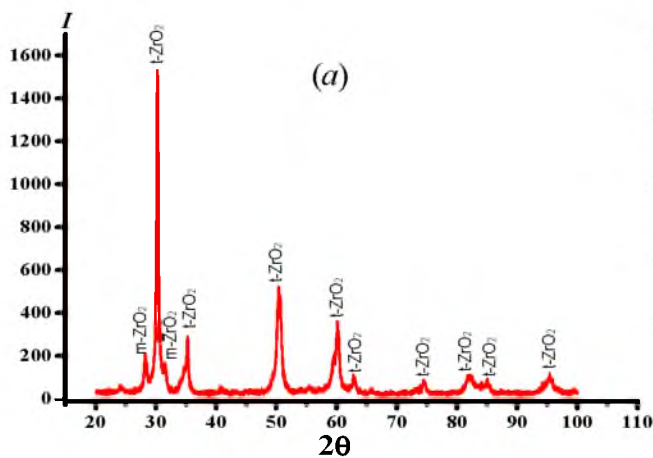


Рисунок 11 – Дифрактограммы порошков, полученных МФ из раствора $ZrOCl_2$ – ПЭГ, после отжига при $T=420$ °С (а) и ступенчатого отжига при $T=220$ °С; 320 °С ; 420 °С (б).

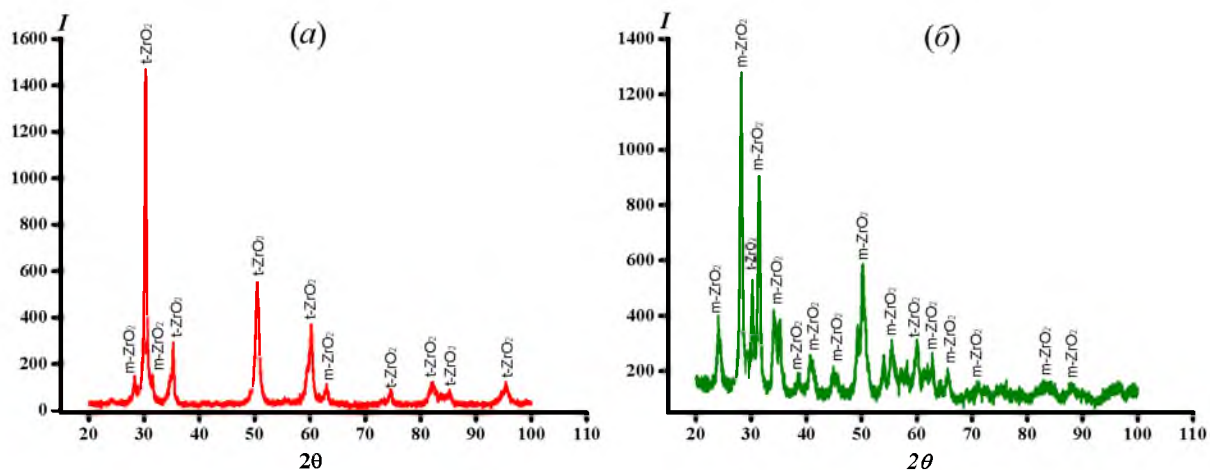


Рисунок 12 – Дифрактограммы порошков, полученных МФ из раствора $\text{ZrOCl}_2 - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{ПЭГ}$, после отжига при $T=420^\circ\text{C}$ (а) и $T=600^\circ\text{C}$ (б).

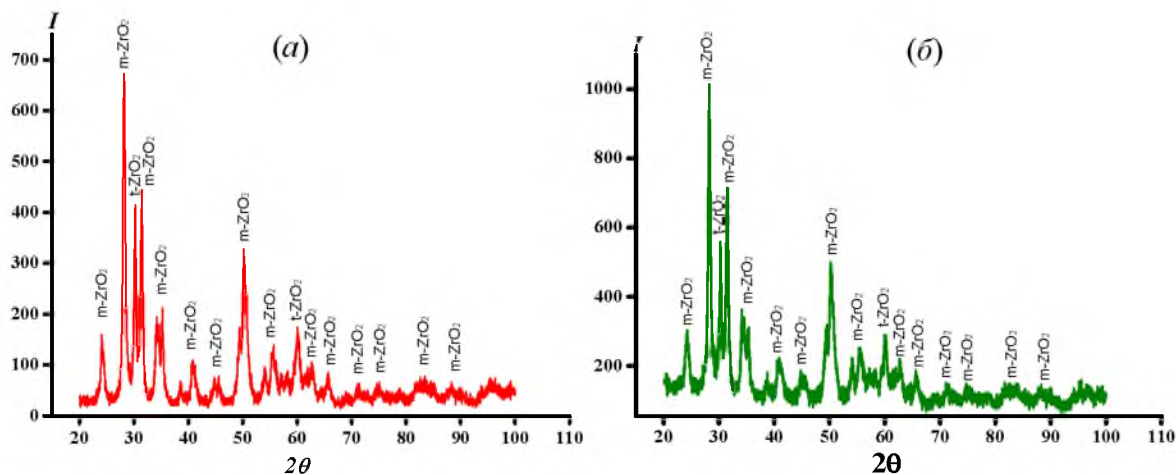


Рисунок 13 – Дифрактограммы порошков, полученных МФ из раствора ZrOCl_2 (а) и $\text{ZrOCl}_2 - \text{ПЭГ}$ (б), после отжига при $T=600^\circ\text{C}$

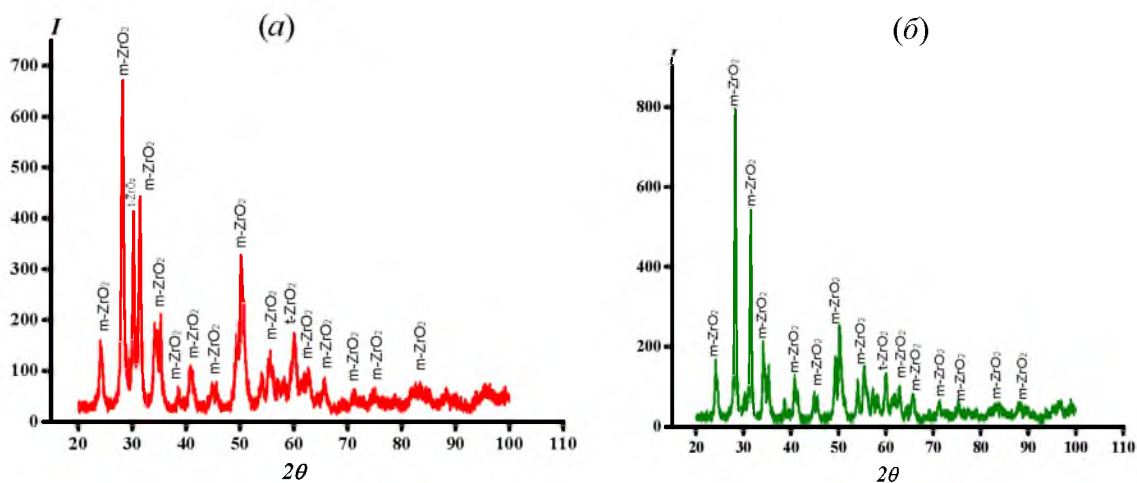


Рисунок 14 - Дифрактограммы порошков, полученных МФ из раствора $\text{ZrOCl}_2 - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{ПЭГ}$, после отжига при $T=600^\circ\text{C}$ (а) и $T=700^\circ\text{C}$ (б).

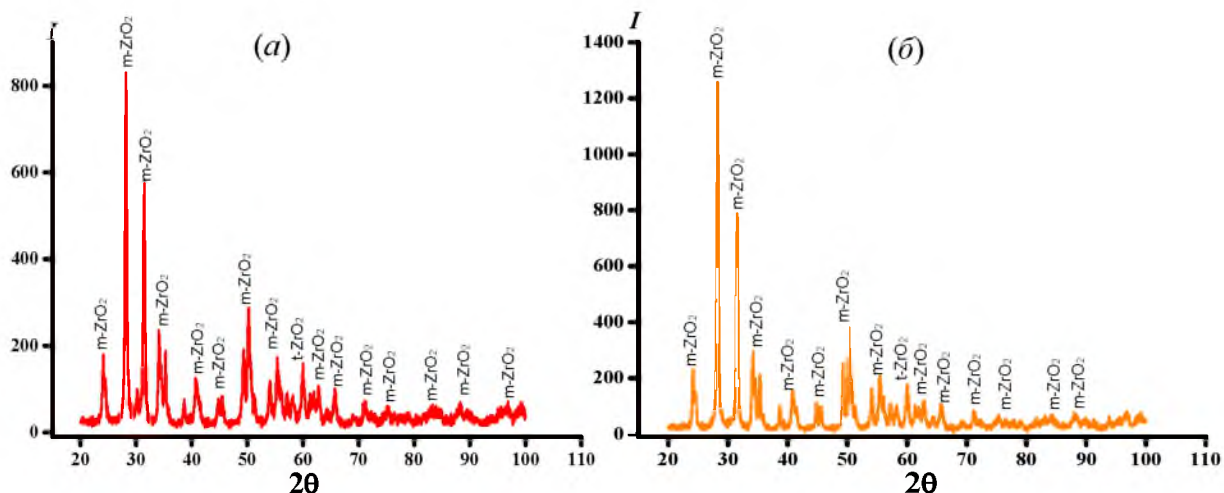


Рисунок 15 – Дифрактограммы порошков, полученных МФ из раствора ZrOCl_2 – ПЭГ, после отжига при $T=700^\circ\text{C}$ (а) и $T=800^\circ\text{C}$ (б)

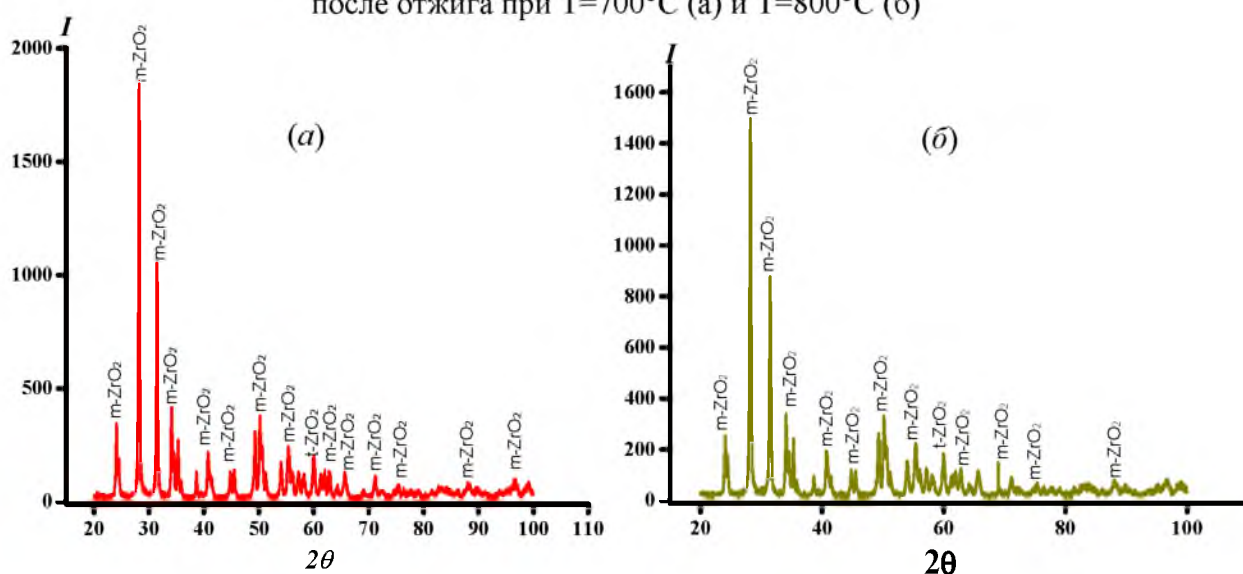


Рисунок 16 – (а) Дифрактограммы порошков, полученных МФ из водно-спиртового раствора ZrOCl_2 (а) и ZrOCl_2 – ПЭГ (б), после отжига при $T = 900^\circ\text{C}$

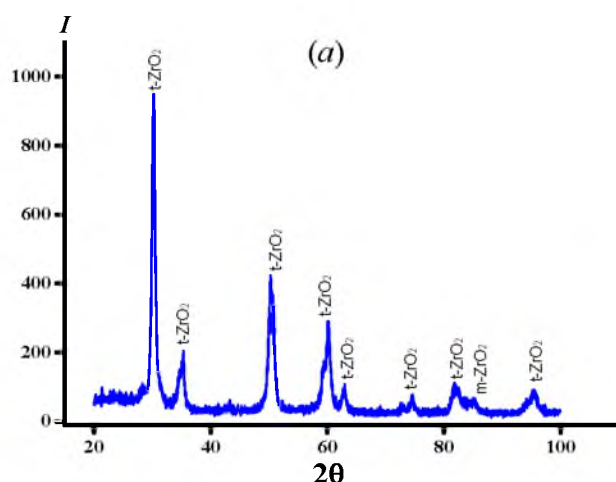


Рисунок 17 – Дифрактограммы порошков, полученных НРС из раствора ZrOCl_2 , после отжига при $T=420^\circ\text{C}$.

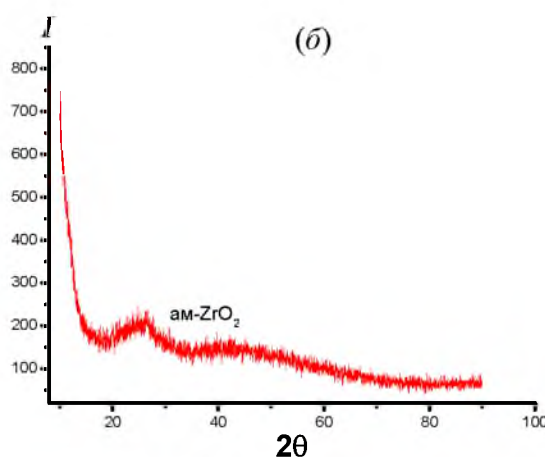


Рисунок 18 – Дифрактограммы порошков, полученных МФ из раствора ZrOCl_2 после отжига при $T=150^\circ\text{C}$.

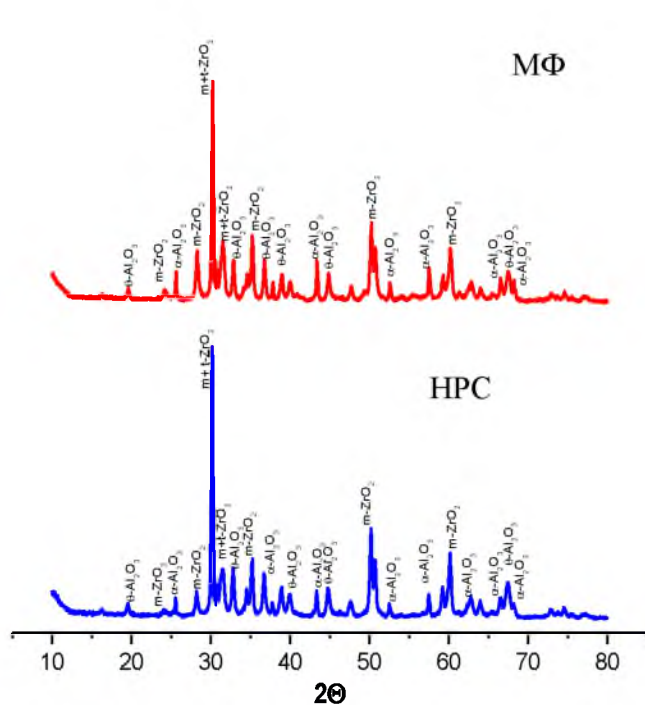
3. РФА ПОРОШКОВ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 

Рисунок 19 – Дифрактограммы порошков, выделенных из суспензий $[\text{Al}^{3+}]:[\text{ZrO}^{2+}] = 1:9$ ($C_{\text{общ}} = 1$ моль/л), после отжига при $T = 450$ °C

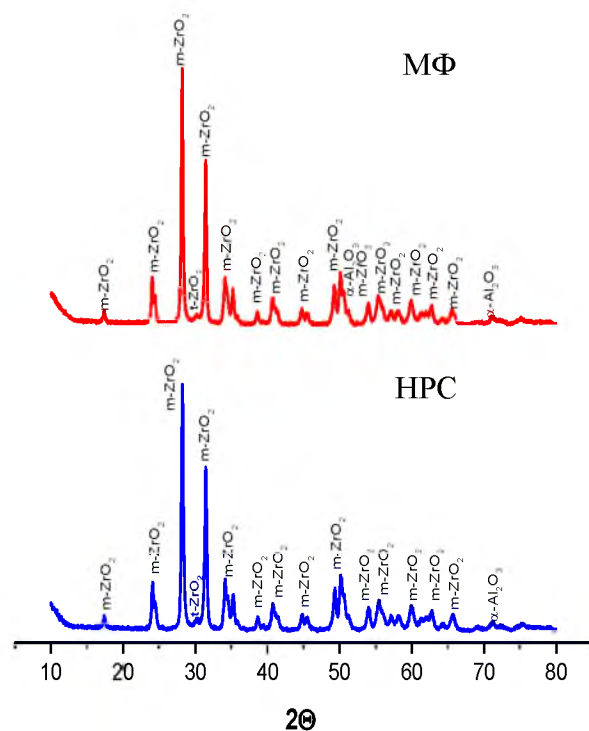


Рисунок 20 – Дифрактограммы порошков, выделенных из суспензий $[\text{Al}^{3+}]:[\text{ZrO}^{2+}] = 1:9$ ($C_{\text{общ}} = 0,5$ моль/л), после отжига при $T = 1200$ °C

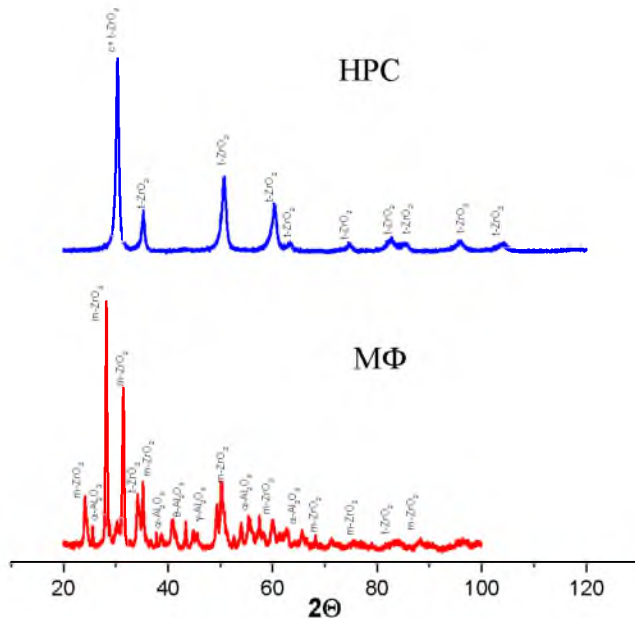


Рисунок 21 – Дифрактограммы порошков, выделенных из суспензий $[\text{Al}^{3+}]:[\text{ZrO}^{2+}] = 9:1$ ($C_{\text{общ}} = 1$ моль/л), после отжига при $T = 450$ °C

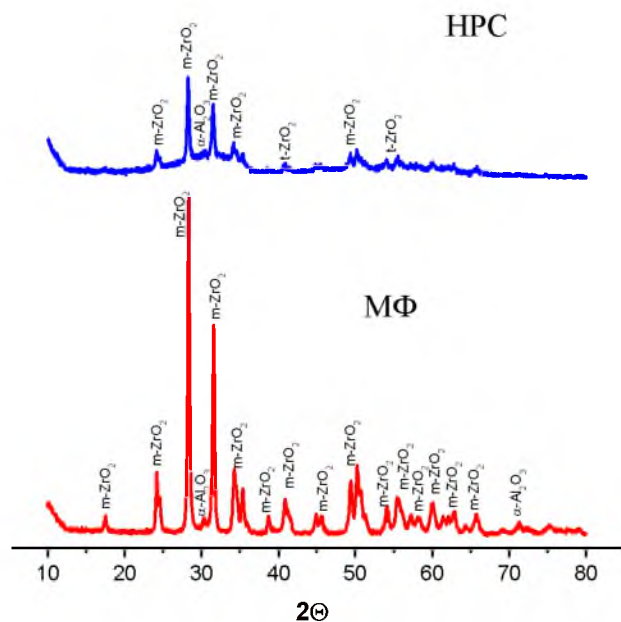


Рисунок 22 – Дифрактограммы порошков, выделенных из суспензий $[\text{Al}^{3+}]:[\text{ZrO}^{2+}] = 9:1$ ($C_{\text{общ}} = 0,5$ моль/л), после отжига при $T = 1200$ °C

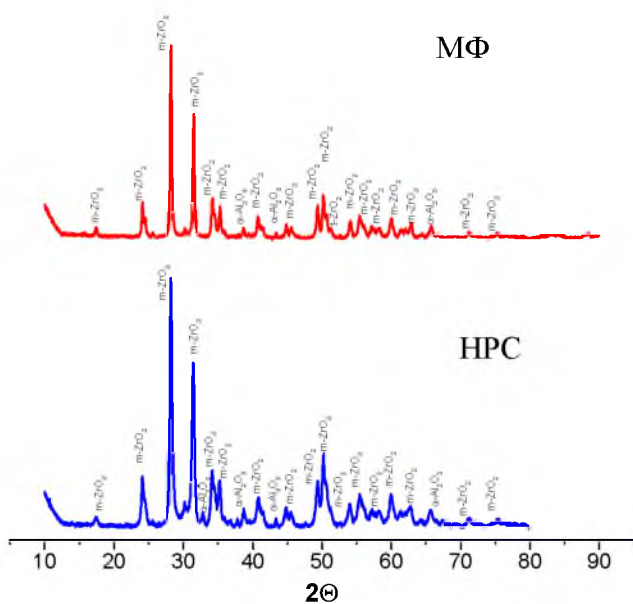


Рисунок 23 – Дифрактограммы порошков, выделенных из суспензий $[Al^{3+}]:[ZrO^{2+}] = 1:1$ ($C_{общ} = 1$ моль/л), после отжига при $T = 450^\circ C$

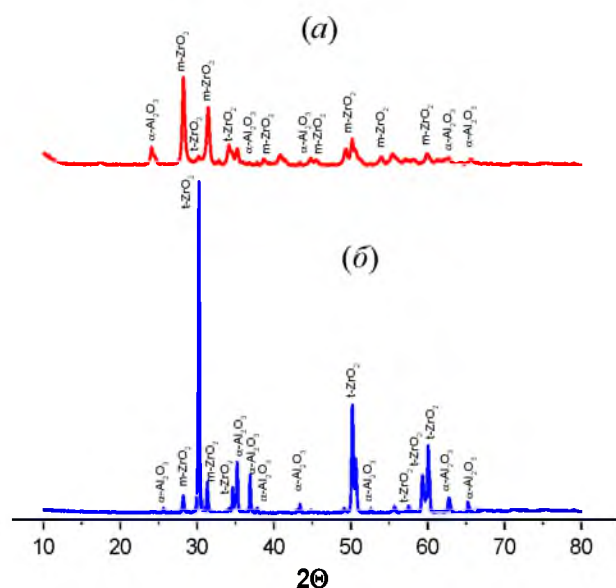


Рисунок 24 – Дифрактограммы порошков, полученных HPC из суспензий $[Al^{3+}]:[ZrO^{2+}] = 1:1$ после отжига при $T=1200^\circ C$, без иттрия (а) и с иттрием (б)

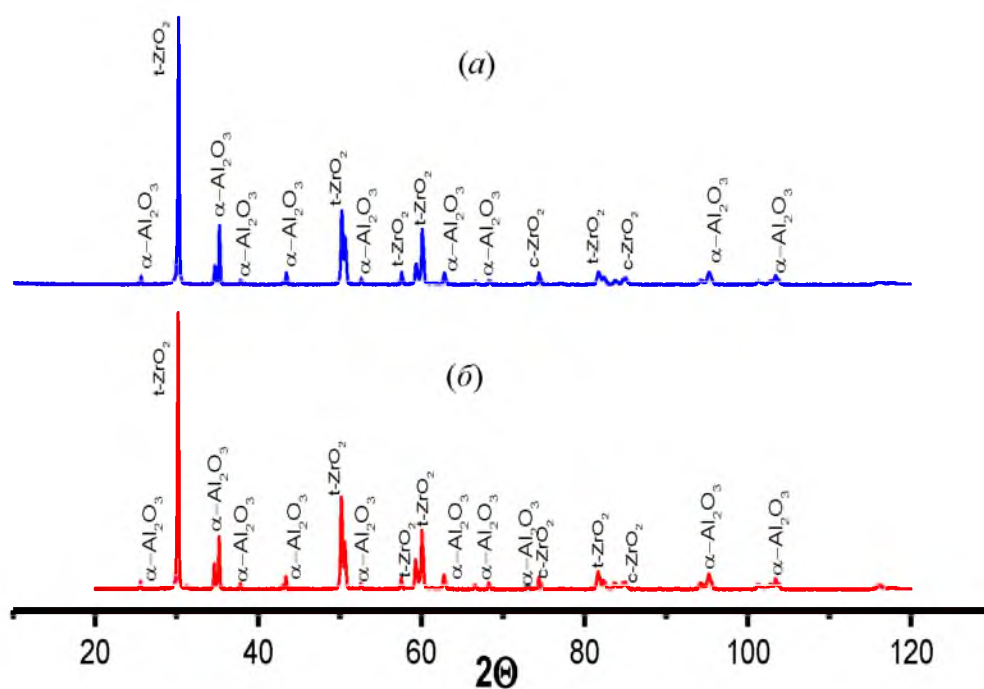


Рисунок 25 – Дифрактограммы керамики $Al_2O_3-ZrO_2-Y_2O_3$, полученной из порошков методом холодного прессования с последующим спеканием (а) и методом спекания в плазме искрового разряда/SPS (б), при $T=1650^\circ C$

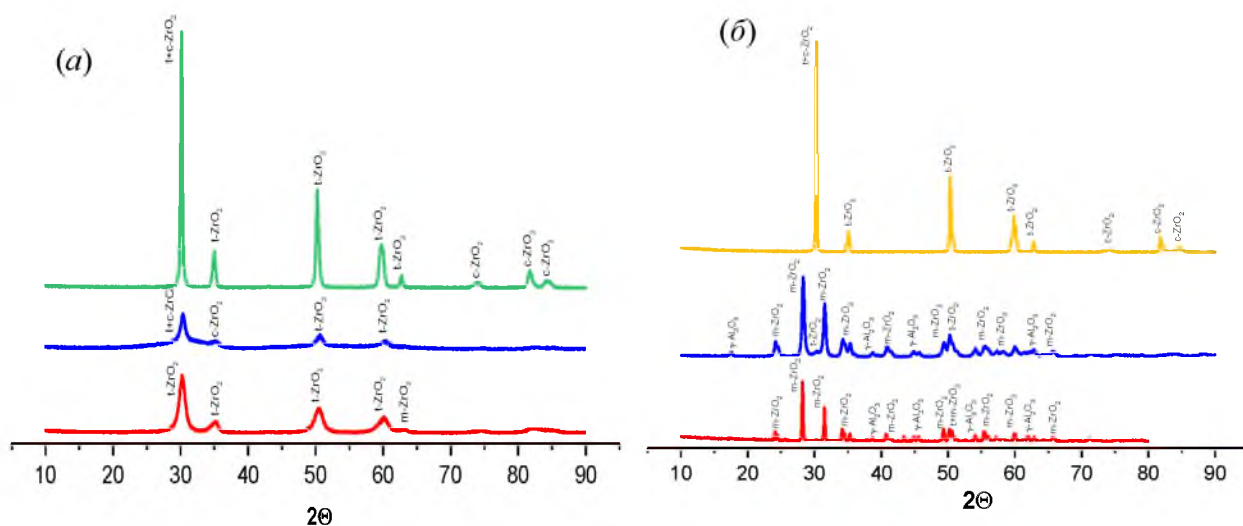


Рисунок 26 - Дифрактограммы керамики $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ из порошков, полученных НРС из суспензий с лимонной кислотой при температуре 500°C:(a) ; 1000°C (б)

ПРИЛОЖЕНИЕ В

1. РЭМ ИЗОБРАЖЕНИЯ ПОРОШКОВ Al_2O_3

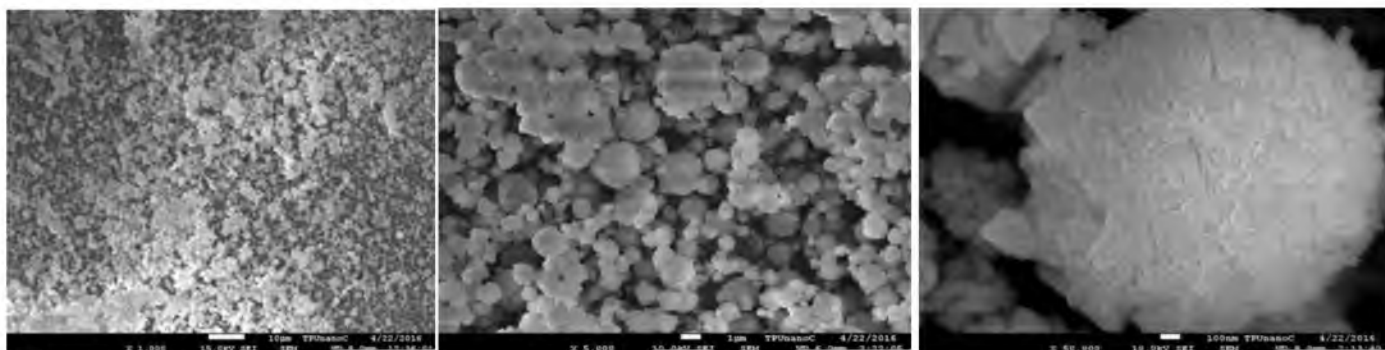


Рисунок 1 – РЭМ порошка Al_2O_3 , полученного распылительной сушкой из 1 М $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$; водно-спиртовый раствор. Отжиг 1200 °С (1 час)

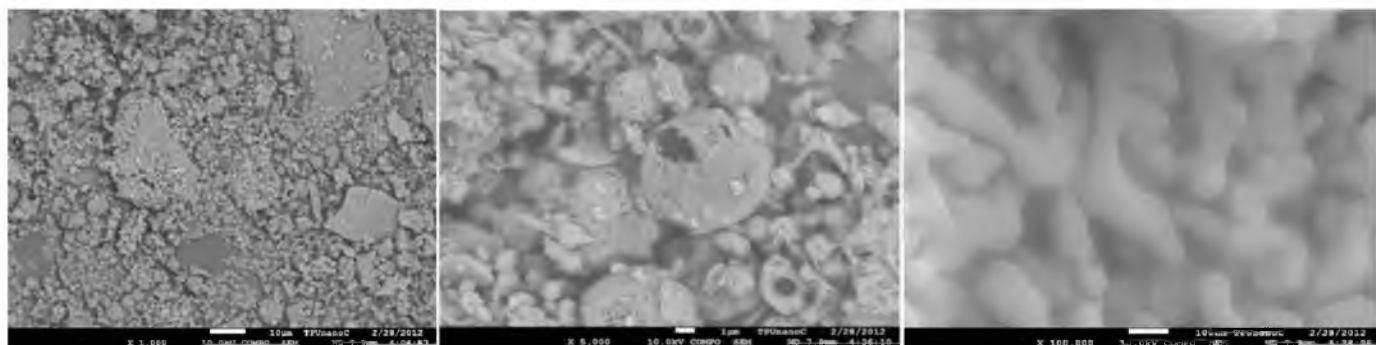


Рисунок 2 – РЭМ порошка Al_2O_3 , полученного распылительной сушкой из 0,03 М $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$; водно-спиртовый раствор. Отжиг 550 °С 4 часа; 1200 ° - 3 часа

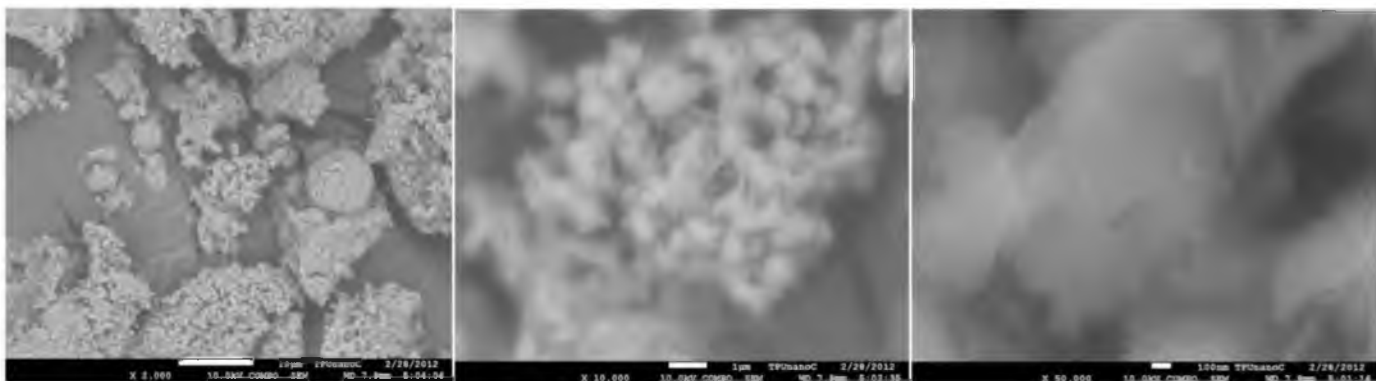


Рисунок 3 – РЭМ порошка Al_2O_3 , полученного МФ из 0,25 М $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$; водно-спиртовый раствор. Отжиг 550 °С 4 часа; 1200 °С- 3 часа.

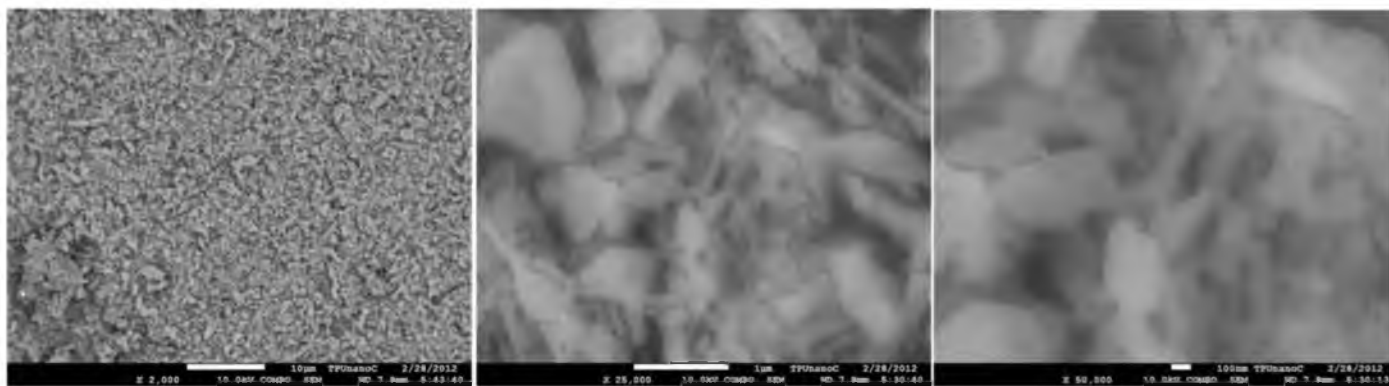


Рисунок 4 – РЭМ порошка Al_2O_3 , полученного МФ из 0,5 М $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, водный раствор.
Отжиг 550 °С 4 часа; 1200 °С- 3 часа.

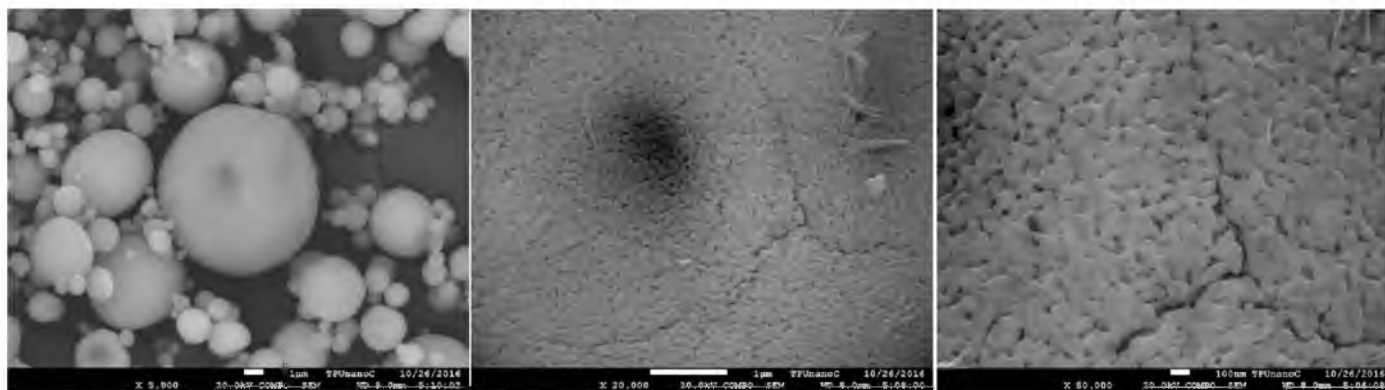


Рисунок 5 – РЭМ порошка Al_2O_3 , полученного распылительной сушкой из суспензии 1 М $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$. Отжиг 1200 °С (2 час).

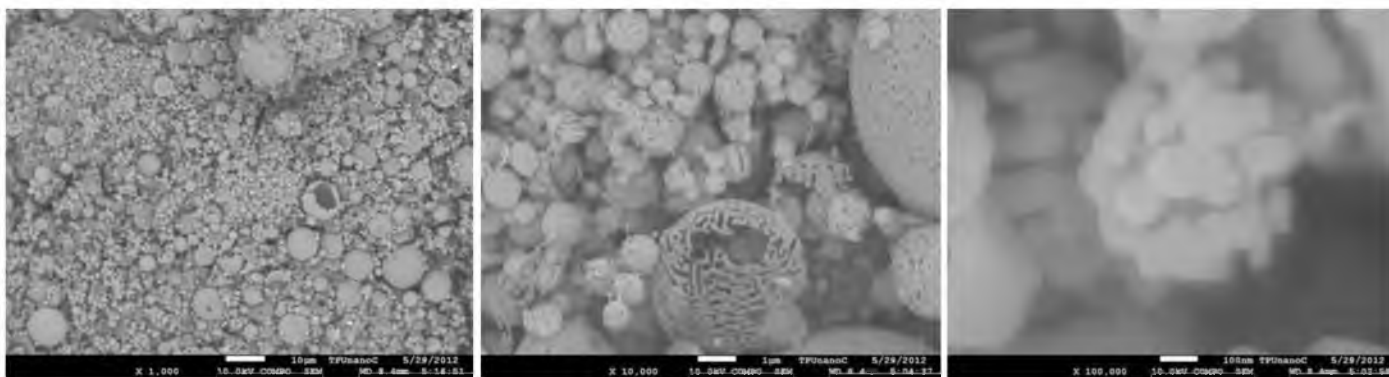


Рисунок 6 – РЭМ порошка Al_2O_3 , полученного распылительной сушкой из 0,5 М $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$; водный раствор. Отжиг 1200 °С – 3 часа

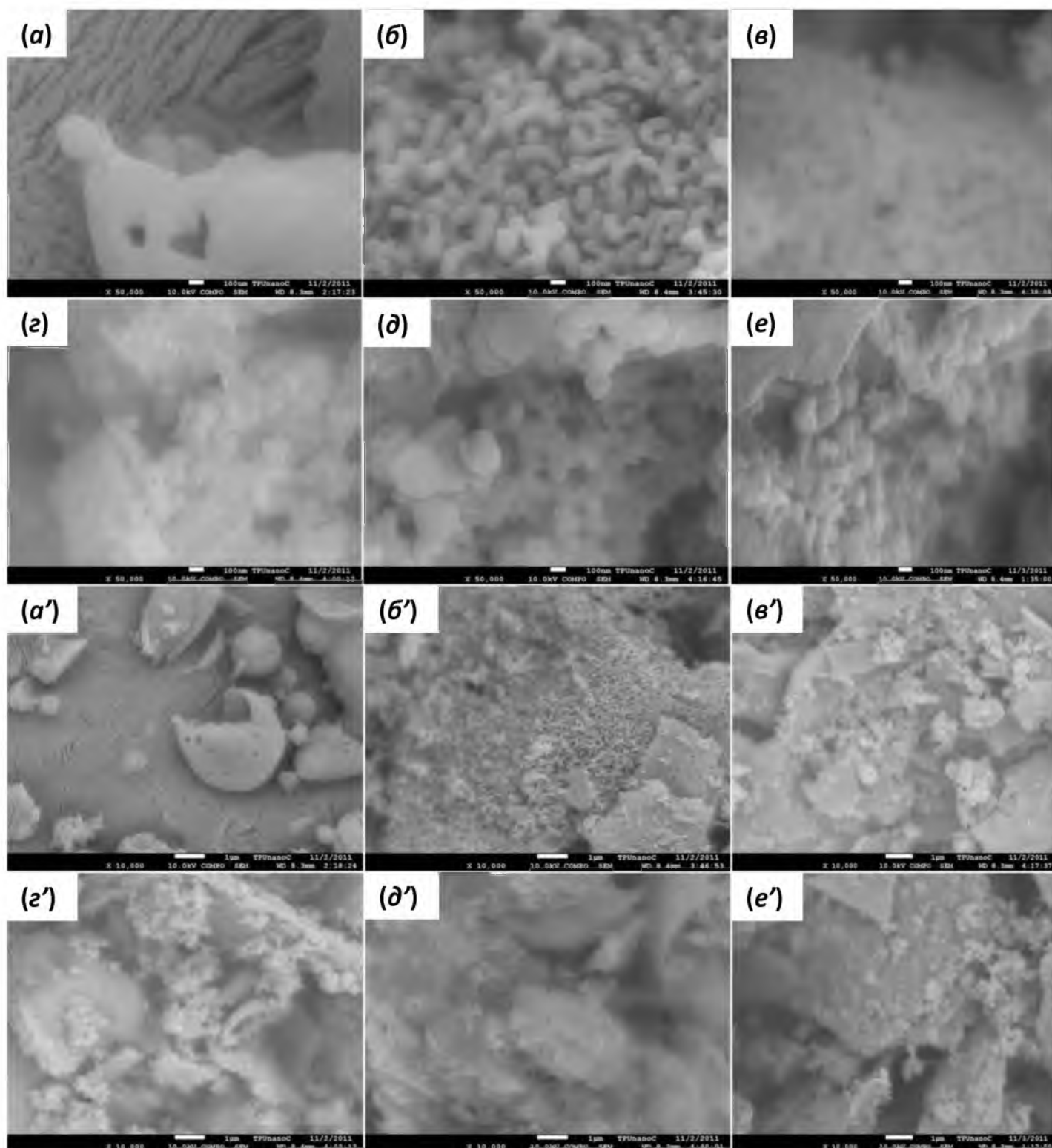


Рисунок 7 – РЭМ порошков Al_2O_3 , полученных НРС (а) и МФ (б – г) из раствора $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{--H}_2\text{O--C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (д, е), $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{--H}_2\text{O--C}_2\text{H}_5\text{OH--ПЭГ}$ при разных режимах термообработки: а – $T = 550^\circ\text{C}$, 1200°C , б – $T = 450^\circ\text{C}$, 1250°C , в – $T = 150^\circ\text{C}$, 450°C , 1250°C , г – е $T = 150^\circ\text{C}$, 250°C , 350°C , 450°C , 1250°C

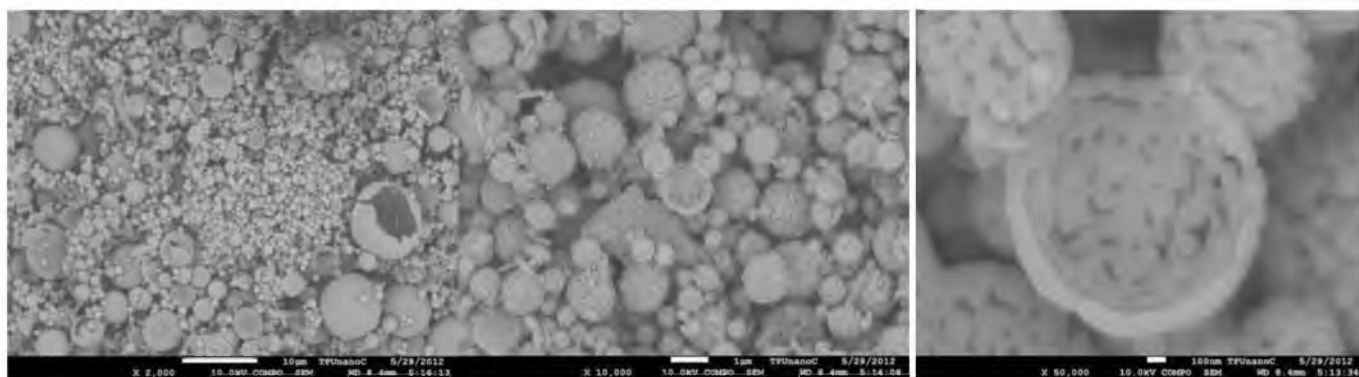


Рисунок 8 – РЭМ порошка Al_2O_3 , полученного распылительной сушкой из раствора 0,5 М $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Отжиг 1200 °С – 1 час

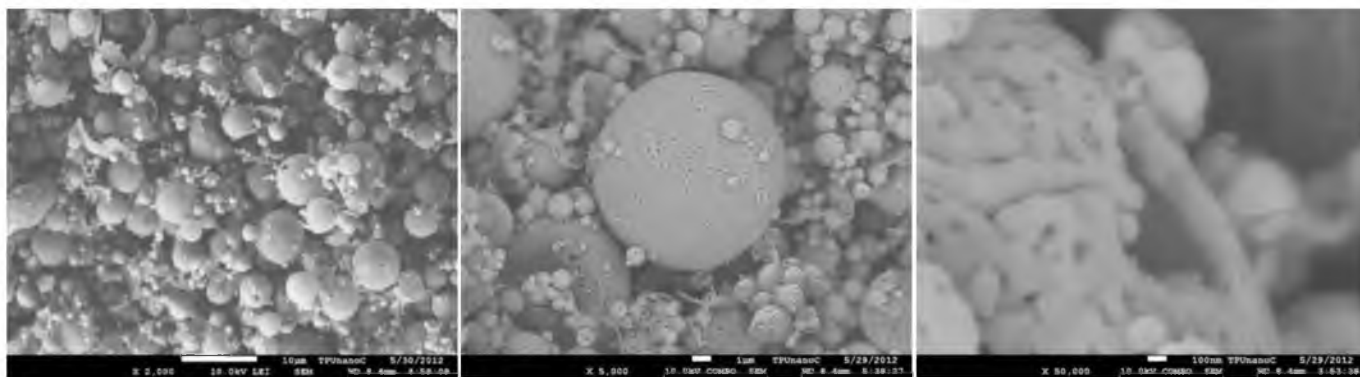


Рисунок 9 – РЭМ порошка Al_2O_3 , полученного НРС из 0.5 М $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, водно-спиртовой раствор. Отжиг 1200 °С – 1 час

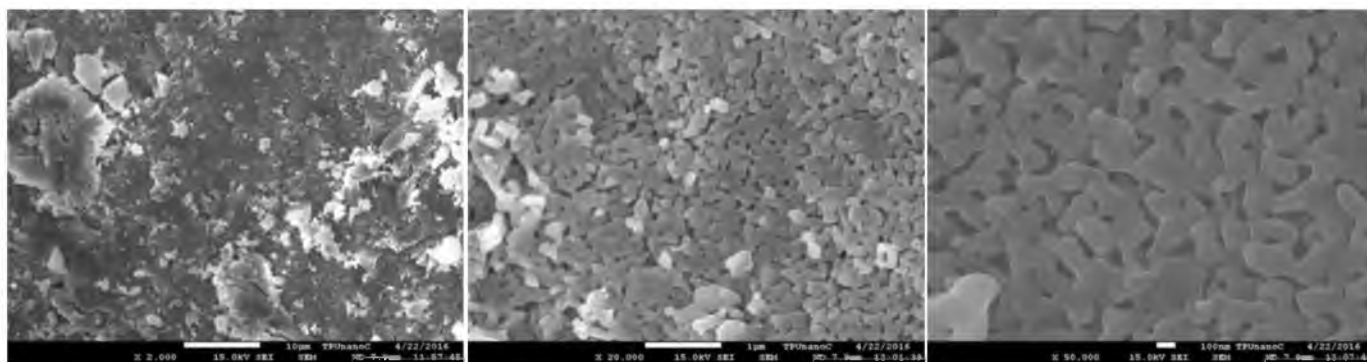


Рисунок 10 – РЭМ порошка Al_2O_3 , полученного МФ из 1 М $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, водно-спиртовой раствор. Отжиг 1200 °С (1 час)

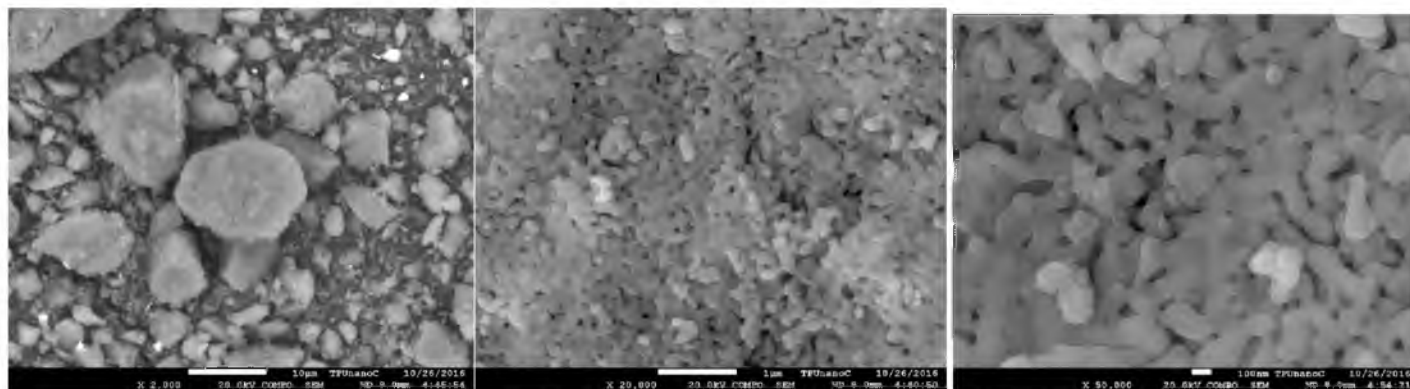


Рисунок 11 – РЭМ порошков Al_2O_3 , полученного МФ из суспензии 1 М $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$.
Отжиг 1200 °С (2 часа)

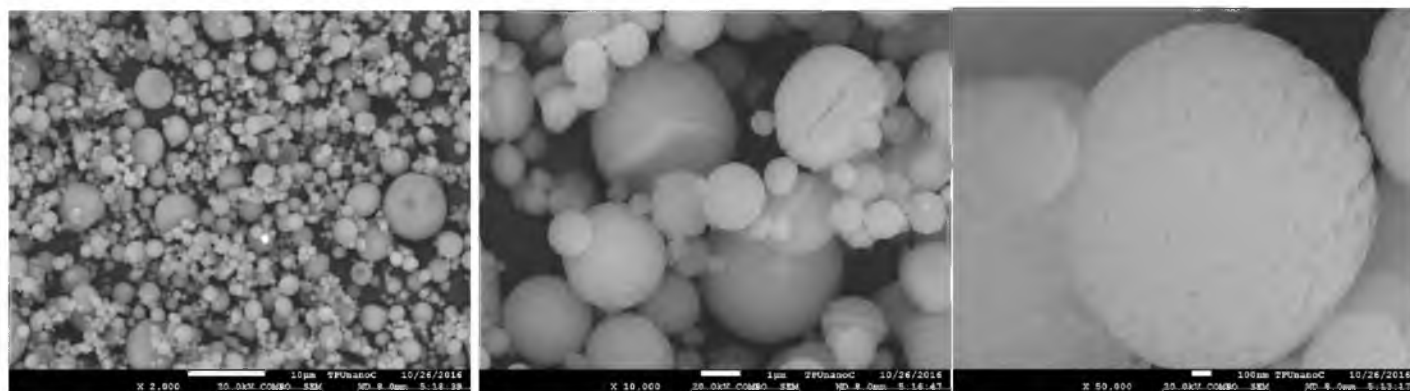


Рисунок 12 – РЭМ порошков Al_2O_3 , полученного НРС (α -е) из суспензии 1 М $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$.
Отжиг 1200 °С (2 часа)

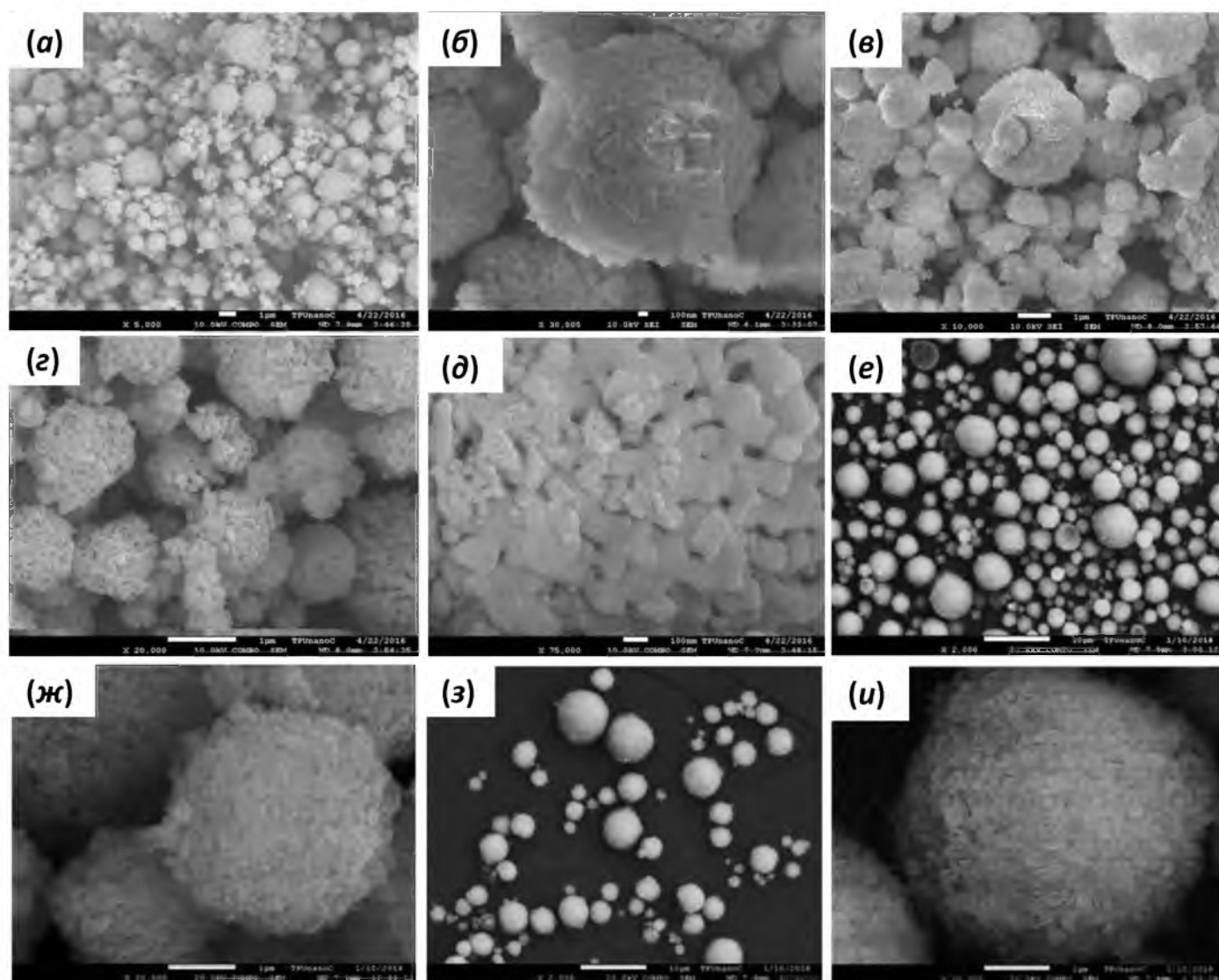


Рисунок 13 – РЭМ порошков Al_2O_3 , полученных НРС из 1 М $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$; водно-спиртовой раствор.

Отжиг 1200 °С (1 час) (а-з) ; из суспензий нитрата алюминия при отжиге 1200°С со скоростью нагрева 3 (и,к) и 6 (л, м) К/мин

2. РЭМ ИЗОБРАЖЕНИЯ ПОРОШКОВ ZrO_2

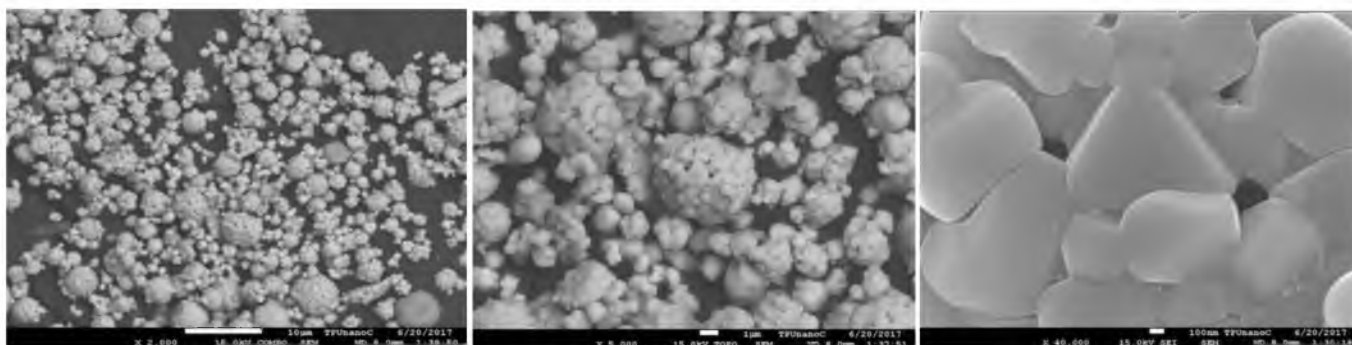


Рисунок 14 – РЭМ порошка ZrO_2 , полученного НРС из раствора $1\text{ M } Zr(NO_3)_2 - 0,1\text{ M NaCit}$ отжиг $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ (1 час).

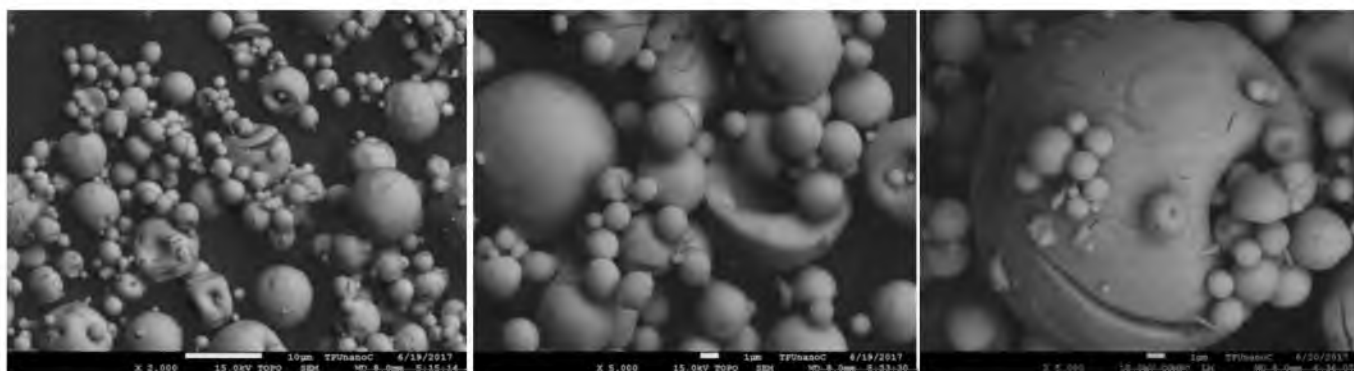


Рисунок 15 – РЭМ порошка ZrO_2 , полученного НРС из $1\text{ M } Zr(NO_3)_2$, водно-спиртовой раствор отжиг $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ (1 час)

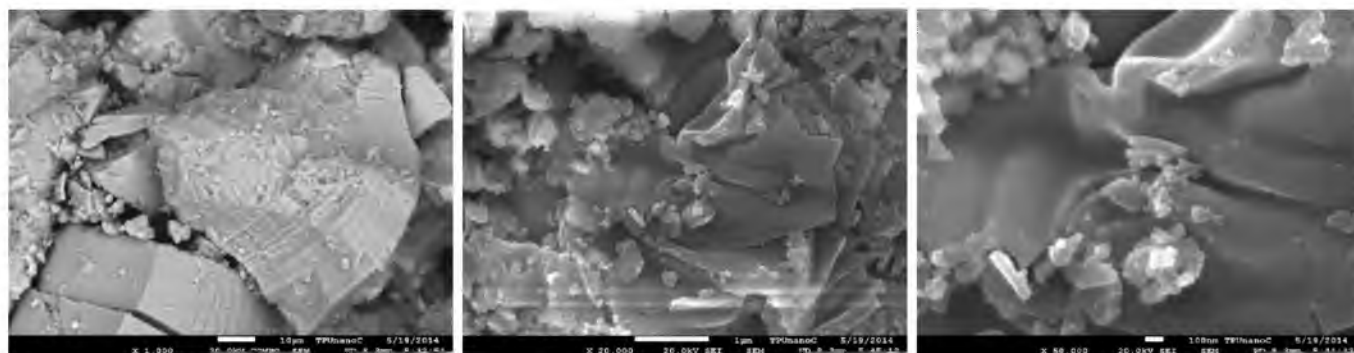


Рисунок 16 – РЭМ изображения порошков, полученного МФ из $ZrOCl_2$

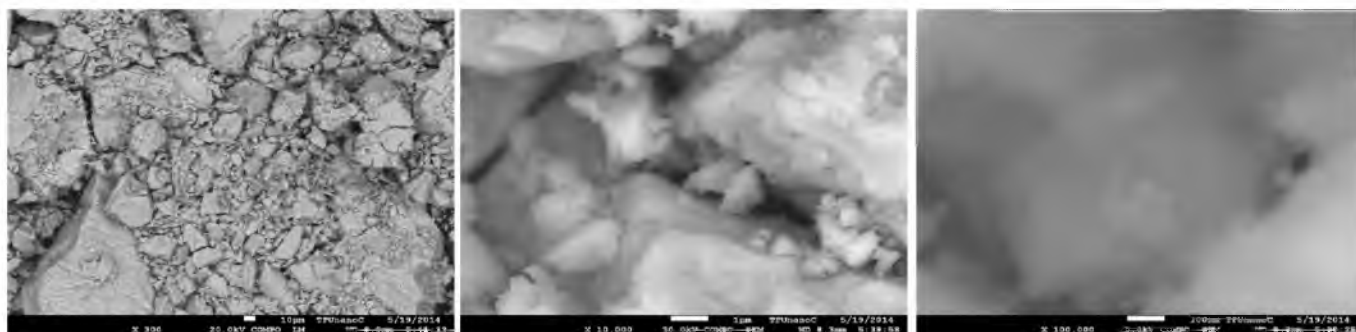


Рисунок 17 – РЭМ изображения порошка, полученного МФ из $ZrOCl_2$; водно-спиртовой раствор

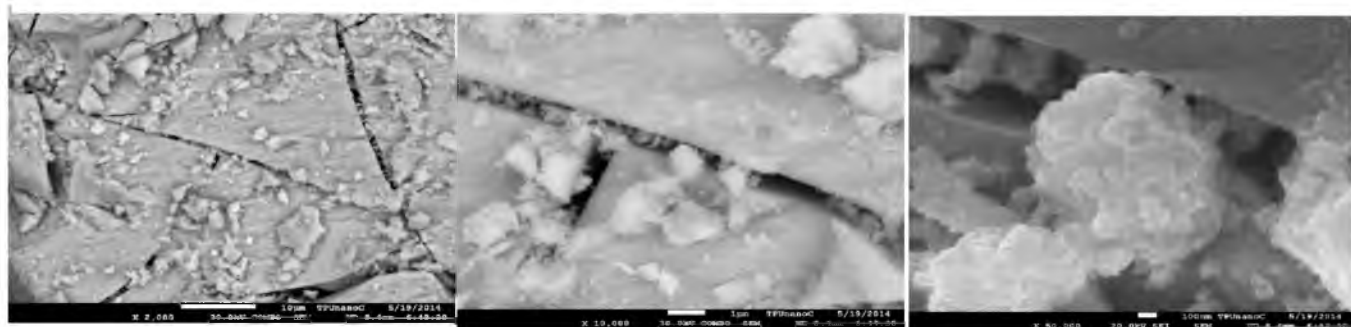


Рисунок 18 – РЭМ изображения порошка полученного МФ из раствора $ZrOCl_2 - H_2O - C_2H_5OH$ – ПЭГ

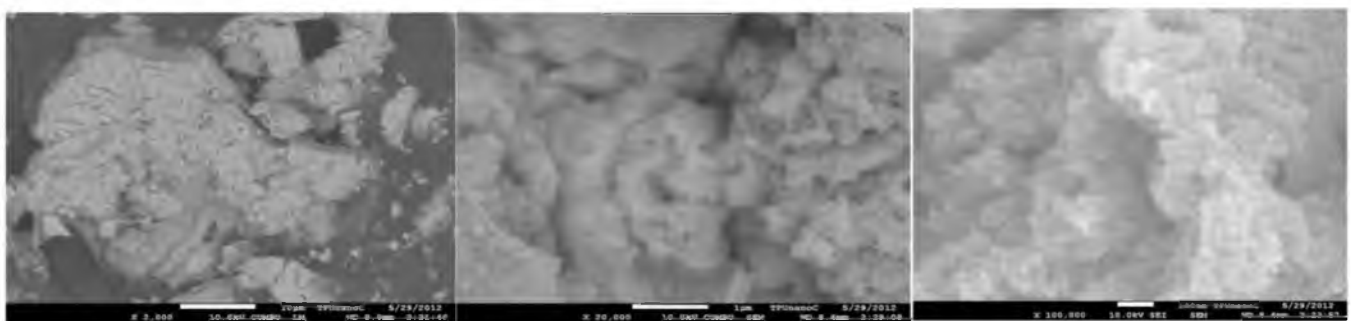


Рисунок 19 – РЭМ порошка ZrO_2 , полученного МФ из 1 М $ZrOCl_2$

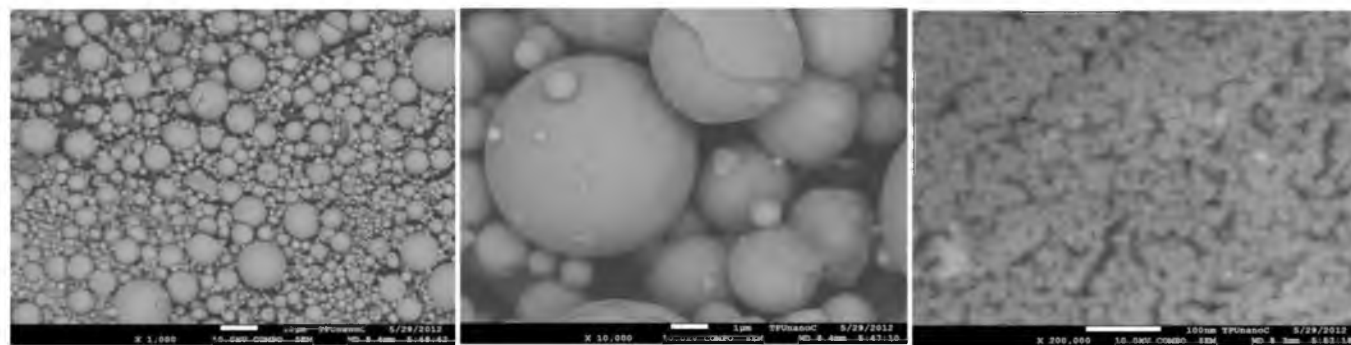


Рисунок 20 – ZrO_2 полученного НРС из 1 М $ZrOCl_2$. Отжиг 420 °С – 3 часа

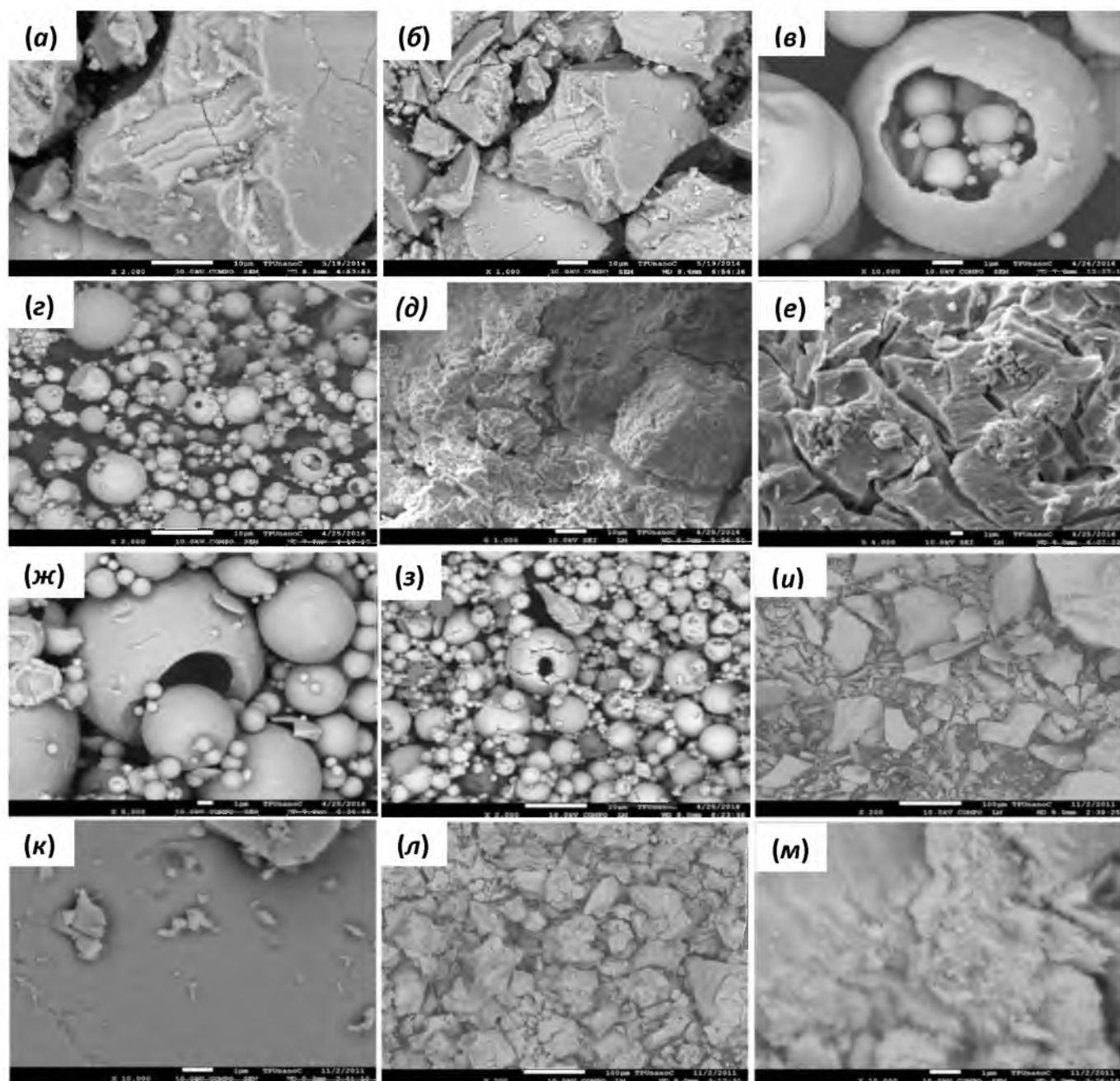


Рисунок 21 — РЭМ изображения порошков ZrO_2 ($T = 420^\circ C$) полученных:
 МФ из раствора $ZrOCl-H_2O-C_2H_5OH-ПЭГ$ (а, б);
 НРС из суспензии $[ZrO(NO_3)_2] : [NaCit] = 1:1$ моль/л (в, г); МФ из суспензии $[ZrO(NO_3)_2] : [NaCit] = 1:0,1$ моль/л (д, е); НРС из суспензии $[ZrO(NO_3)_2] : [NaCit] = 1/0,1$ М (ж, з); МФ из суспензии $[ZrO(NO_3)_2] : [NaCit] = 1:1$ моль/л (и-к); МФ из раствора $ZrOCl-H_2O-C_2H_5OH-CaCl_2$ (л-м)

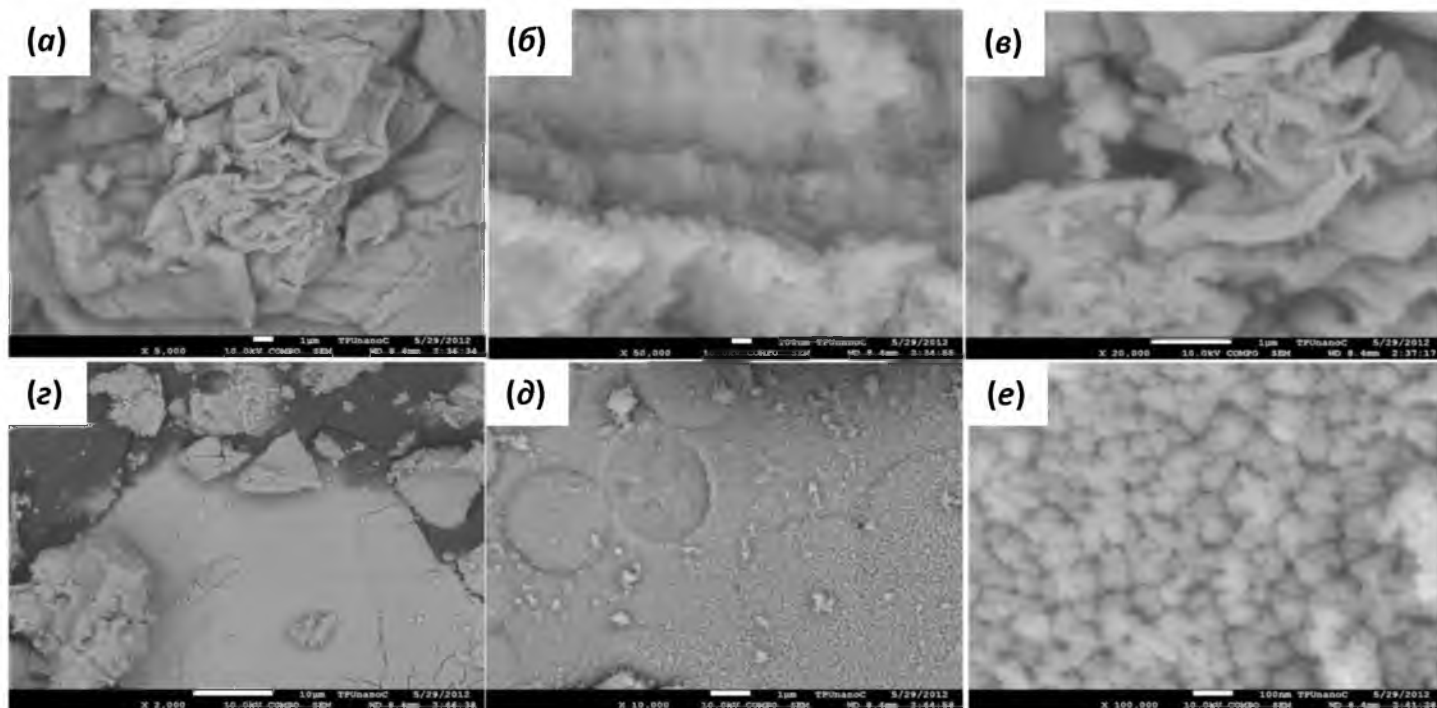


Рисунок 22 – РЭМ порошка ZrO_2 , полученного МФ из 1 М $ZrOCl_2$. Отжиг $420\text{ }^{\circ}\text{C}$ – 3 часа (а – в);
1 М $ZrOCl_2$ – ПЭГ. Отжиг $420\text{ }^{\circ}\text{C}$ – 3 часа (г – е).

3. РЭМ ИЗОБРАЖЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОРОШКОВ Al_2O_3 - ZrO_2

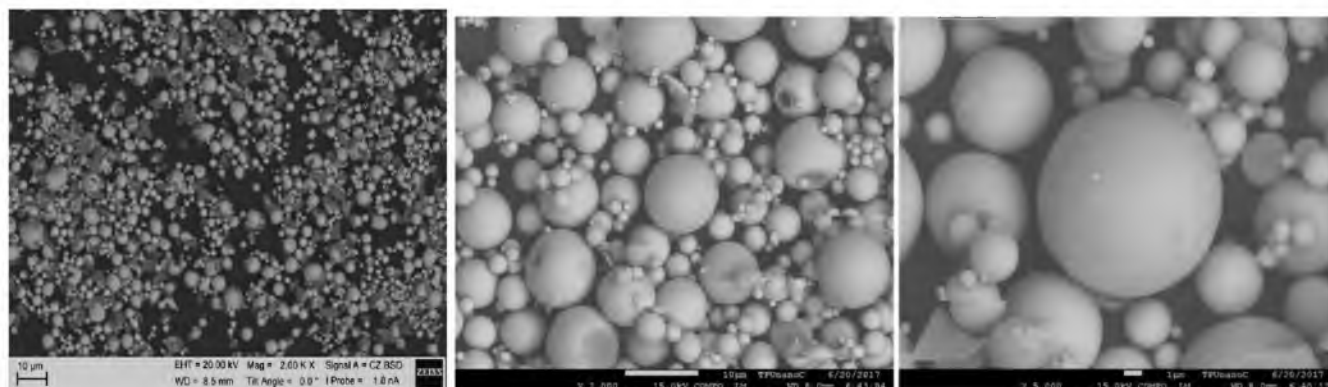


Рисунок 23 – РЭМ-изображения порошка, полученного НРС из суспензии 10% AlNO_3 -90% ZrO_2 ($C_{\text{общ}} = 0,5\text{M}$)

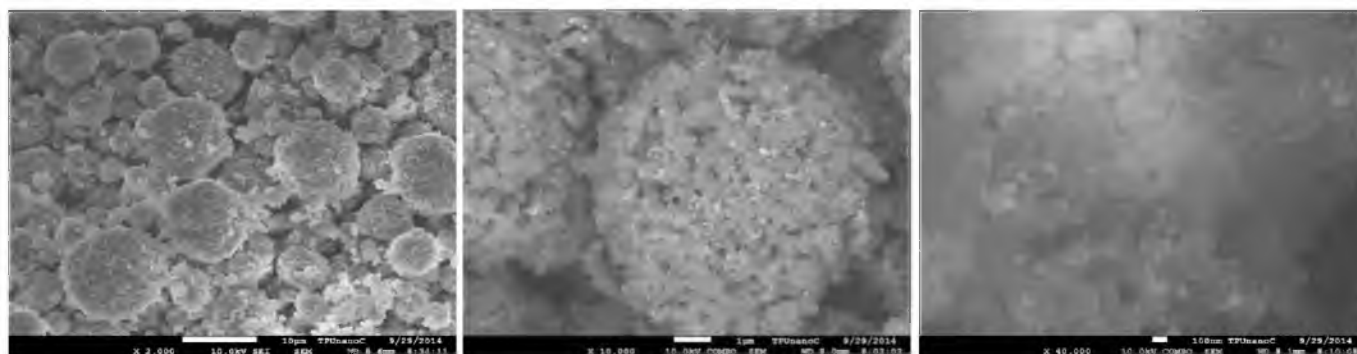


Рисунок 24 – РЭМ-изображения порошка, полученного НРС из суспензии 50% AlNO_3 -50% ZrO_2 ($C_{\text{общ}} = 0,5\text{M}$)

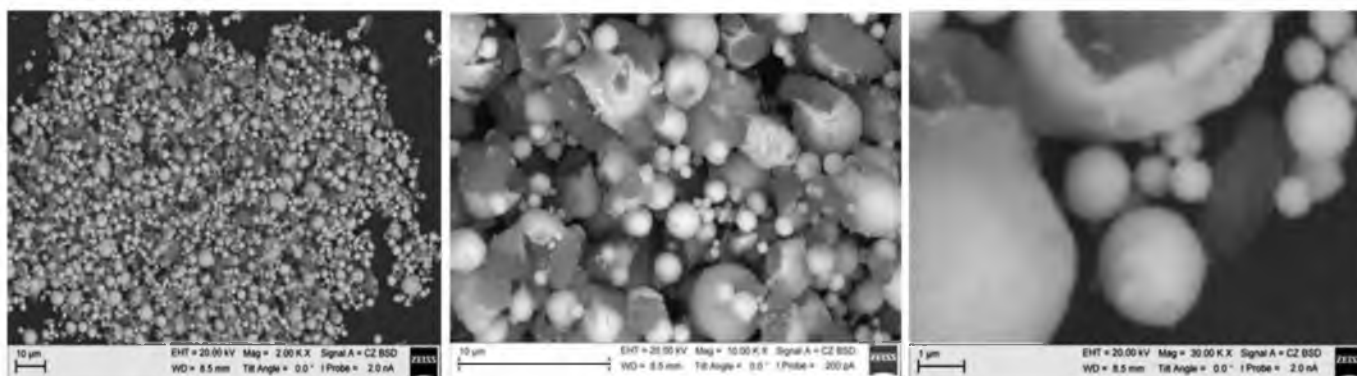


Рисунок 25 – РЭМ-изображения порошка, полученного НРС из суспензии 90% AlNO_3 -10% ZrO_2 ($C_{\text{общ}} = 0,5\text{M}$)

4. ПЭМ ИЗОБРАЖЕНИЯ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$

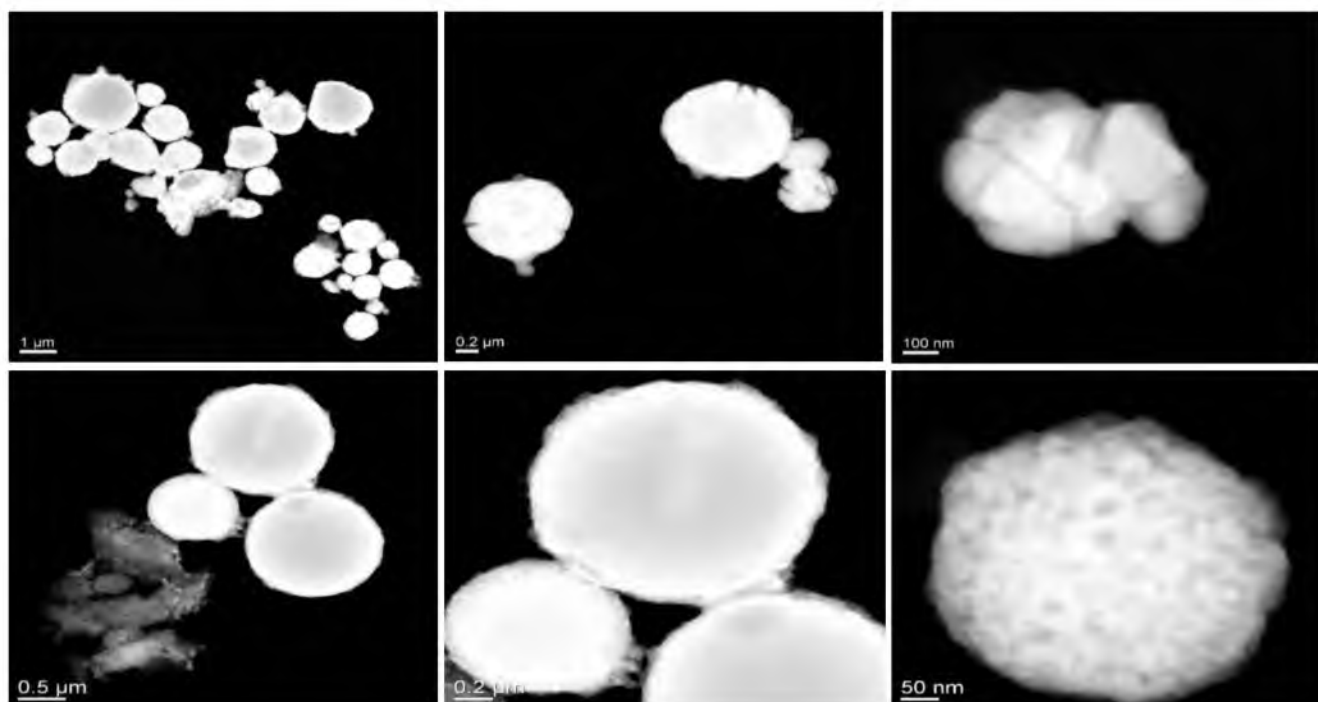


Рисунок 26 – ПЭМ–изображения композиционных порошков полученных из суспензий состава $[\text{Al}^{3+}]:[\text{Zr}^{4+}] = 0.5:0.5$ методом НРС. Отжиг 1200 °С (3 часа).

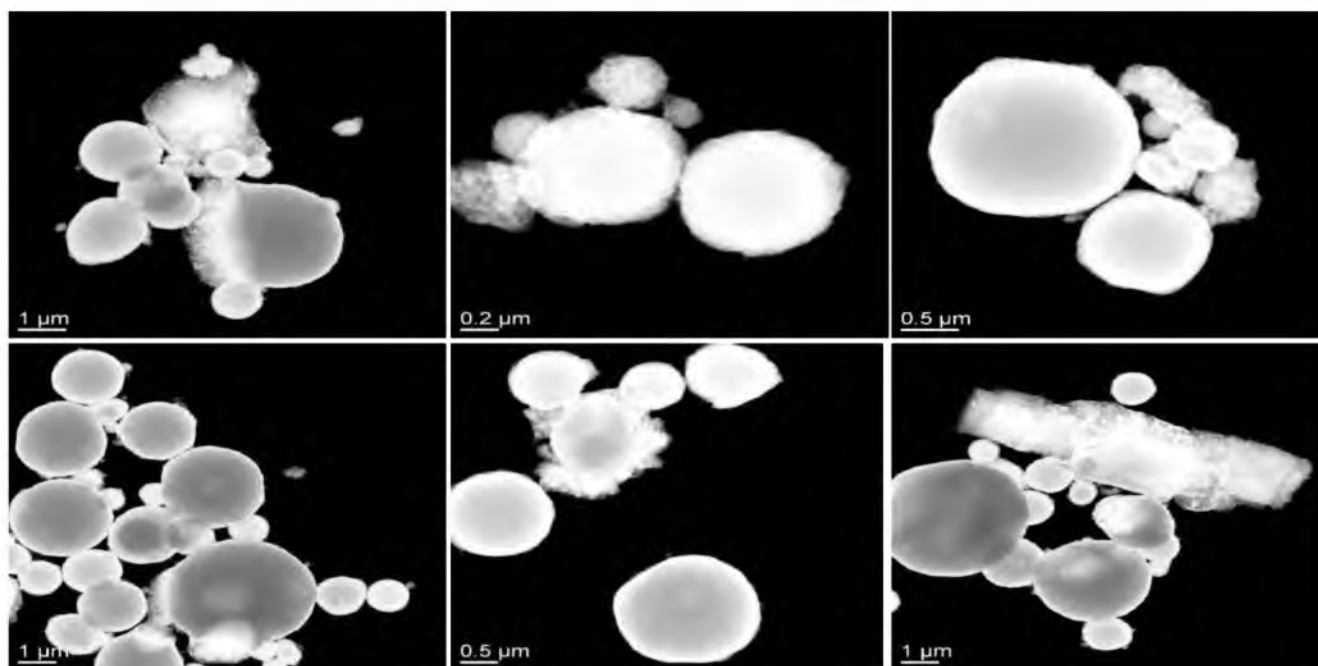


Рисунок 27– ПЭМ–изображения композиционных порошков полученных из суспензий состава $[\text{Al}^{3+}]:[\text{Zr}^{4+}]:[\text{Y}^{3+}] = 0.5:0.5:0.05$, методом НРС. Отжиг 1200 °С (3 часа)