

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ПРОБЛЕМ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА ім. І.М. Францевича

СМИРНОВА-ЗАМКОВА Марія Юріївна



УДК 541.1+541.182 +546.651/659

**ВПЛИВ МЕТОДІВ ОДЕРЖАННЯ НА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ
ВЛАСТИВОСТІ НАНОКРИСТАЛІЧНИХ ПОРОШКІВ СИСТЕМИ
 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$**

Спеціальність 02.00.04 – фізична хімія

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Київ 2021

Дисертацією є рукопис

Робота виконана в Інституті проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України.

Науковий керівник: доктор хімічних наук, ст.н.с.
Дуднік Олена Вікторівна,
Інститут проблем матеріалознавства
ім. І. М. Францевича НАН України,
завідувач відділу фізико-хімії та технології
тугоплавких оксидів

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, професор
Сокольський Володимир Емануїлович,
Київський національний університет
імені Тараса Шевченка МОН України,
провідний науковий співробітник
кафедри фізичної хімії

кандидат хімічних наук, доцент
Донцова Тетяна Анатоліївна,
Національний технічний університет
України «Київський політехнічний
Інститут імені Ігоря Сікорського»,
доцент кафедри технології неорганічних
речовин, водоочищення та загальної хімічної
технології

Захист відбудеться “05” травня 2021 р. об 11⁰⁰ на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.207.02 в Інституті проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, що знаходиться за адресою: 03142, м. Київ-142, вул. Кржижановського, 3.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України за адресою: 03142, м. Київ-142, вул. Кржижановського, 3.

Автореферат розісланий “03” квітня 2021 р.

ВО Вченого секретаря
спеціалізованої вченої ради Д 26.207.02,
доктор хімічних наук

Красовський В.П.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Система $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ є основою матеріалів різного призначення: інструментального, конструкційного, у тому числі медичного, функціонального. Такі матеріали характеризуються високою міцністю, термостійкістю, зносостійкістю, стійкістю до окиснення, низькою теплопровідністю, коефіцієнтами термічного розширення, співставними з металами. Відомо, що у ZrO_2 існує три поліморфні модифікації – моноклінна (М), тетрагональна (Т) та кубічна (С). Фазове перетворення мартенситного типу $\text{T-ZrO}_2 \leftrightarrow \text{M-ZrO}_2$ передбачає об'ємне розширення на 4-6% та деформацію зсуву 7-10%, що призводить до руйнування матеріалів з нестабілізованого ZrO_2 . Разом з цим вказане явище відкрило шляхи розробки трансформаційно-зміцнених матеріалів з використанням як нестабілізованого ZrO_2 , так і тетрагональних твердих розчинів на основі ZrO_2 (Т- ZrO_2).

Кераміка з Al_2O_3 , зміцненого ZrO_2 (ZTA-кераміка), належить до дисперсно-зміцнених матеріалів, у яких матриця на основі $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ зміцнена частинками чистого ZrO_2 , або твердих розчинів на основі ZrO_2 . Властивості ZTA-кераміки визначаються механізмами трансформаційного зміцнення та мікротріщинуватості, дія яких залежить від здатності контролювати фазові перетворення мартенситного типу зміцнюючої фази. Цілеспрямовані зміни хімічного і фазового складу матриці, концентрації і морфології дисперсних фаз, варіації методів синтезу та попередньої обробки вихідних нанокристалічних та ультрадисперсних порошоків – термодинамічно нерівноважних систем з сильно розвиненою внутрішньою поверхнею розділу між фазами, які мають надлишок вільної енергії, підвищену хімічну активність і адсорбційну здатність – є необхідними умовами створення сучасних оксидних композитів.

На даний час основну увагу приділяють ZTA-композитам, в яких матриця $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ зміцнена частинками Т- ZrO_2 , стабілізованого Y_2O_3 (Y-TZP). Сучасні дослідження свідчать про позитивний вплив CeO_2 на механічні властивості та стабільність Т- ZrO_2 . Дослідження ZTA-композитів, в яких ZrO_2 спільно стабілізовано оксидами ітрію і церію, в літературі майже відсутні. Процес створення трансформаційно-зміцнених ZTA-матеріалів пов'язаний з використанням термодинамічно нерівноважного стану, обумовленого значною кількістю фазових перетворень як Al_2O_3 , так і ZrO_2 . Таким чином, система $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ представляє фундаментальний і практичний інтерес.

Вивчення ZTA-композитів, що мають значну об'ємну частку ZrO_2 (> 30 об.%), або навіть рівні об'ємні частки Al_2O_3 та ZrO_2 , дозволить також удосконалити розуміння механізму трансформаційного зміцнення. Вважають, що приріст міцності та твердості таких ZTA-композитів забезпечить синергетична дія високодисперсних зерен ZrO_2 та стабілізуючих добавок у твердому розчині на його основі завдяки збереженню метастабільного Т- ZrO_2 , здатного до фазового перетворення $\text{T-ZrO}_2 \rightarrow \text{M-ZrO}_2$ під дією напруг.

При створенні трансформаційно-зміцнених ZTA-матеріалів існує безпосередній зв'язок між процесами одержання вихідних порошоків і властивостями матеріалів. Серед «вологих» хімічних методів гідротермальний

синтез у лужному середовищі (ГТС) поєднує переваги золь-гель технології, сумісного осадження та гідротермальної обробки, сприяє керуванню морфологією дисперсного продукту за рахунок варіювання параметрів проведення процесу. Для досягнення необхідного рівня властивостей вихідних порошків перспективно застосовувати комплексні методи їх одержання, один з яких – гідротермальний синтез у лужному середовищі в поєднанні з механічним змішуванням (ГТСМ). Застосування активації вихідних порошків методом механічного впливу, починаючи з найперших стадій зародження дисперсної системи, є однією з умов управління структурою і властивостями створюваного матеріалу.

Обґрунтований вибір складу ZTA-композитів, знання основних закономірностей фазових перетворень складових компонентів в залежності від температури, вибір оптимальної послідовності їх обробки **актуальні** для цілеспрямованого здійснення мікроструктурного проектування матеріалів з необхідним рівнем властивостей.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота безпосередньо пов'язана з виконанням відомчої тематики ІІМ ім. І. М. Францевича НАН України: 0112U002087 “Дослідження фазових рівноваг в багатокомпонентних тугоплавких оксидних системах з метою створення фізико-хімічних основ для синтезу нанокристалічних порошків і композиційних матеріалів функціонального та конструкційного призначення” (2012–2014 pp); 0115U002111 “Вивчення фазових співвідношень і властивостей утворюваних фаз в багатокомпонентних тугоплавких оксидних системах $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--NiO}$ і $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$ та створення наукових основ розробки нових високотехнологічних керамічних матеріалів конструкційного та медичного призначення” (2015–2017 pp); 0117U000258 “Розробка оксидних матеріалів на основі ZrO_2 , комплексно легованого оксидами гадолінію, лантану, ітрію, церію для створення нового покоління теплозахисних покриттів на деталях газотурбінних двигунів” (2017–2021 pp); 0118U001054 “Дослідження фазовий рівноваг в багатокомпонентних тугоплавких оксидних системах $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$, де $\text{Ln}=\text{Nd,Er,Yb}$ і $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--CoO}$ та створення фізико-хімічних основ мікроструктурного проектування композиційних матеріалів функціонального і конструкційного призначення з нанокристалічних порошків” (2018–2020 pp); 0221U102477 “Вивчення фазових співвідношень і властивостей утворюваних фаз в багатокомпонентних тугоплавких оксидних системах, що вміщують Al_2O_3 , TiO_2 , Ln_2O_3 ($\text{Ln}=\text{La,Er,Dy,Yb}$); створення фізико-хімічних засад розробки нових багатокомпонентних матеріалів на основі системи $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--CeO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ та стекел і волокон з розплавів гірських порід типу базальтів” (2021–2023 pp).

Мета і завдання дослідження.

Мета – встановити вплив методів одержання на фізико-хімічні властивості нанокристалічних та ультрадисперсних порошків системи $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--CeO}_2$ з вмістом твердого розчину на основі ZrO_2 від 10 до 41,5 мас. % в процесі одержання та термічної обробки. Склад твердого розчину на основі ZrO_2 (ZrO_2 ($\text{Y}_2\text{O}_3, \text{CeO}_2$)) постійний (мол.%): $90 \text{ZrO}_2 + 2 \text{Y}_2\text{O}_3 + 8 \text{CeO}_2$.

Завдання дослідження:

1. Одержати методом гідротермального синтезу у лужному середовищі нанодисперсні порошки системи $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--CeO}_2$ при різному вмісті твердого розчину на основі ZrO_2 .
2. Одержати комбінованим методом гідротермального синтезу/механічного змішування ультрадисперсні порошки системи $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--CeO}_2$ при різному вмісті твердого розчину на основі ZrO_2 .
3. Встановити вплив температури термічної обробки (в інтервалі 400–1450 °C) на фізико-хімічні властивості одержаних порошків (фазовий склад, морфологія структурних складових, питома поверхня та ін.).

Об'єкт дослідження – фазові перетворення, морфологія структурних складових, розмір частинок, питома поверхня одержаних нанокристалічних та ультрадисперсних порошків.

Предмет дослідження – нанокристалічні та ультрадисперсні порошки на основі Al_2O_3 системи $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--CeO}_2$.

Методи дослідження – рентгенофазовий аналіз (РФА), диференційно-термічний аналіз (ДТА), електронна мікроскопія. Питома поверхню порошків визначено за методом теплової адсорбції-десорбції азоту (БЕТ). Розмір первинних частинок розраховано за формулою Шерера. Для обробки результатів дослідження морфології порошків використано програму АМІС ("Автоматичний Аналізатор Мікроструктури"). Термічну обробку порошків проведено у лабораторній електропечі SNOL 7.2/1100, муфельній печі та лабораторній електропечі Nabertherm LTH08/17.

Наукова новизна отриманих результатів.

- Гідротермальним синтезом у лужному середовищі одержано нанокристалічні порошки на основі Al_2O_3 з високим вмістом твердого розчину на основі ZrO_2 , комплексно стабілізованого оксидами ітрію та церію. Визначено, що в порошках утворюється F- ZrO_2 – метастабільний кубічний твердий розчин на основі ZrO_2 – та бьоміт.
- Комбінованим методом гідротермального синтезу/механічного змішування одержано ультрадисперсні порошки на основі Al_2O_3 з високим вмістом твердого розчину на основі ZrO_2 , комплексно стабілізованого оксидами ітрію та церію. Визначено, що в процесі механічного змішування з $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ фазове перетворення F- $\text{ZrO}_2 \rightarrow \text{T-ZrO}_2$ проходить повністю.
- Досліджено фізико-хімічні властивості одержаних порошків після синтезу та термічної обробки в інтервалі 400–1450 °C. Показано, що вони визначаються метастабільними фазовими перетвореннями отриманих фаз на основі ZrO_2 та Al_2O_3 і режимами термообробки.
- Встановлено, що фактор форми агломератів частинок в порошках, одержаних обома методами, в процесі термічної обробки змінюється подібно до фактору форми вихідних сумішей. Виявлена зміна розподілу агломератів по фактору форми залежить від фізико-хімічних процесів, які проходять в порошках, і являє собою прояв ефекту «топохімічної пам'яті».

Практичне значення одержаних результатів. Результати дослідження є науковою основою для створення дрібнозернистих композитів на основі Al_2O_3 системи $Al_2O_3-ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$, що характеризуються підвищеними характеристиками міцності. Визначені закономірності фізико-хімічних властивостей одержаних порошків при термічній обробці в інтервалі 400-1450 °C дозволяють прогнозувати особливості фазових перетворень та утворення мікроструктури композитів. На основі проведених досліджень одержано наповнювачі керамічної броні та випарники на основі Al_2O_3 для електронно-променевого випаровування оксиду заліза з метою створення спрямованих носіїв ліків у живому організмі.

Особистий внесок здобувача. Вибір напрямку досліджень, постановка мети і задач досліджень проведено автором разом з науковим керівником д.х.н. Дуднік О. В. Дисертантом самостійно проведено пошук літератури та аналіз одержаної інформації, виконано обробку первинних даних та сукупності одержаних результатів. Здобувач брала безпосередню участь в одержанні всіх представлених у дисертації результатів. Аналіз діаграм стану систем, обмежуючих систему $Al_2O_3-ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$, проведено разом з д.х.н. Лакизою С. М., мол.н.співр. Макудерою А. О. (ІПМ НАН України); синтез нанокристалічних та ультрадисперсних порошків гідротермальним та комбінованим методами проведено разом з н.с. Рубаном О. К. (ІПМ НАН України); ДТА проведено разом з к.х.н. Павліковим В. М. (ІПМ НАН України); РФА – з к.х.н. Редьком В. П. (ІПМ НАН України) та к.т.н. Биковим О. І. (ІПМ НАН України); визначення питомої поверхні – разом з інж. Білаш Л. Д. (ІПМ НАН України); електронну мікроскопію проведено разом з к.т.н. Головчуком М. Я. (Фіз.-мех. інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України); характеристики міцності композитів визначено з н.с. Мосіною Т. В. (ІПМ НАН України); обробку результатів морфології виконано разом з к.т.н. Хоменко О. І. (ІПМ НАН України). Одержані результати обговорено з науковим керівником д.х.н. Дуднік О. В.

Апробація роботи. Матеріали дисертаційної роботи доповідались на 17 міжнародних наукових конференціях: Науково-технічна конференція «Технологія та застосування вогнетривів і технічної кераміки у промисловості», Харків (Україна), 2014; 2015; 2016; 2019; Міжнародна Самсонівська конференція «Материаловедение тугоплавких соединений», Київ (Україна), 2014; 2016; 2018; VIII Міжнародна конференція молодих учених та спеціалістів «Зварювання та споріднені технології», Київ (Україна), 2015; V Наукова конференція «Нанорозмірні системи: будова, властивості, технології» (НАНСИС-2016), Київ (Україна), 2016; International research and practice conference: Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2017), Chernivtsi (Ukraine), 2017; Міжнародна наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених, Вінниця (Україна), 2018; 2019; 2020; XIII конференція молодих вчених та аспірантів з актуальних питань хімії НКТ «Інститут монокристалів», Харків (Україна), 2018; Школа-конференція молодих вчених «Современное материаловедение: физика, химия, технологии» (СМФХТ-2019), Ужгород (Україна), 2019; XX Міжнародна конференція студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії», Київ (Україна), 2019; Міжнародна конференція «HighMatTech», Київ (Україна), 2019.

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 25 друкованих праць, з них 8 статей (з них 1 стаття у періодичному науковому виданні Польщі, країни, що входить до Організації економічного співробітництва та розвитку Європейського Союзу, 4 статті у наукових виданнях, включених до переліку наукових фахових видань України) і 17 тез доповідей на наукових конференціях.

Об'єм і структура дисертації. Дисертація складається з вступу, п'яти розділів, загальних висновків, списку використаних літературних джерел з 178 найменувань, 1 додатку. Роботу викладено на 187 сторінках, вона включає 61 рисунок, 8 таблиць.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність вибраної теми дисертації, сформульовано мету та завдання роботи, вказано методи, об'єкт та предмет дослідження, а також показано наукову новизну одержаних результатів та їх практичну цінність, вказано особистий внесок автора, наведені дані щодо апробації роботи та кількості публікацій, а також описано структуру та обсяг дисертації.

У **першому розділі** представлено критичний огляд друкованих джерел за темою дисертаційної роботи. Розглянуто сучасні напрямки розвитку ZTA-матеріалів: легування матеріалів, що вміщують Y-TZP, оксидом церію; розробка матеріалів з високим вмістом ZrO_2 і евтектичного складу системи $Al_2O_3-ZrO_2$. Проаналізовано механізми зміцнення таких матеріалів і показано, що їх характеристики залежать від здатності контролювати процес мартенситного фазового переходу $T-ZrO_2 \rightarrow M-ZrO_2$ шляхом регулювання складу і умов створення матеріалу. Метою одержання будь-якої трансформаційно-зміцненої кераміки є запобігання спонтанному фазовому переходу $T-ZrO_2 \rightarrow M-ZrO_2$ під час охолодження матеріалів, формування і збереження метастабільної фази $T-ZrO_2$, яка при впливі механічних напружень у зоні розповсюдження тріщини переходить в фазу $M-ZrO_2$. Проведений аналіз діаграм стану подвійних та потрійних систем, що обмежують систему $Al_2O_3-ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$, показав, що розчинність оксиду алюмінію в ZrO_2 практично відсутня. На підставі цього зроблено висновок, що вказану четверну систему можна розглядати як подвійну $Al_2O_3-ZrO_2(Y_2O_3, CeO_2)$.

Проаналізовано методи одержання вихідних порошків для створення ZTA-матеріалів. При постійному хімічному складі зразків варіювання умов обробки нанокристалічних порошків призводить до отримання матеріалів з різним фазовим складом, мікроструктурою і властивостями. Тому застосування комплексних фізико-хімічних методик одержання, починаючи з отримання вихідних нанокристалічних порошків, є необхідною умовою управління структурою і властивостями створюваного матеріалу. Необхідний комплекс властивостей матеріалів можна створювати, використовуючи в якості вихідних порошки, отримані в системах, які знаходяться, у вкрай нерівноважному стані. Аналіз даних літератури показав, що для досягнення необхідного рівня властивостей вихідних порошків ефективно застосовувати комплексні методи їх одержання. Проаналізовано особливості фазових перетворень оксиду алюмінію. Розділ закінчується формулюванням мети та постановкою завдань досліджень.

У другому розділі обґрунтовано вибір об'єктів дослідження, представлено методи синтезу вихідних порошків, розглянуто методи, які використано для дослідження їх властивостей. Вміст стабілізатора в твердому розчині на основі ZrO_2 , розмір зерна ZrO_2 , співвідношення вмісту ZrO_2 і Al_2O_3 мають значний вплив на властивості ЗТА-матеріалів. При виборі складів порошків для дослідження ідея полягала в тому, щоб зміцнити крихку матрицю на основі Al_2O_3 частинками твердого розчину на основі ZrO_2 , що характеризується підвищеною в'язкістю. Тому для дослідження обрано твердий розчин на основі ZrO_2 складу (мол. %): $90 ZrO_2 + 2 Y_2O_3 + 8 CeO_2$.

На підставі аналізу даних літератури було побудовано розгортку діаграми стану четверної системи $Al_2O_3-ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$ при $1500^\circ C$ (Рис. 1) і зроблено

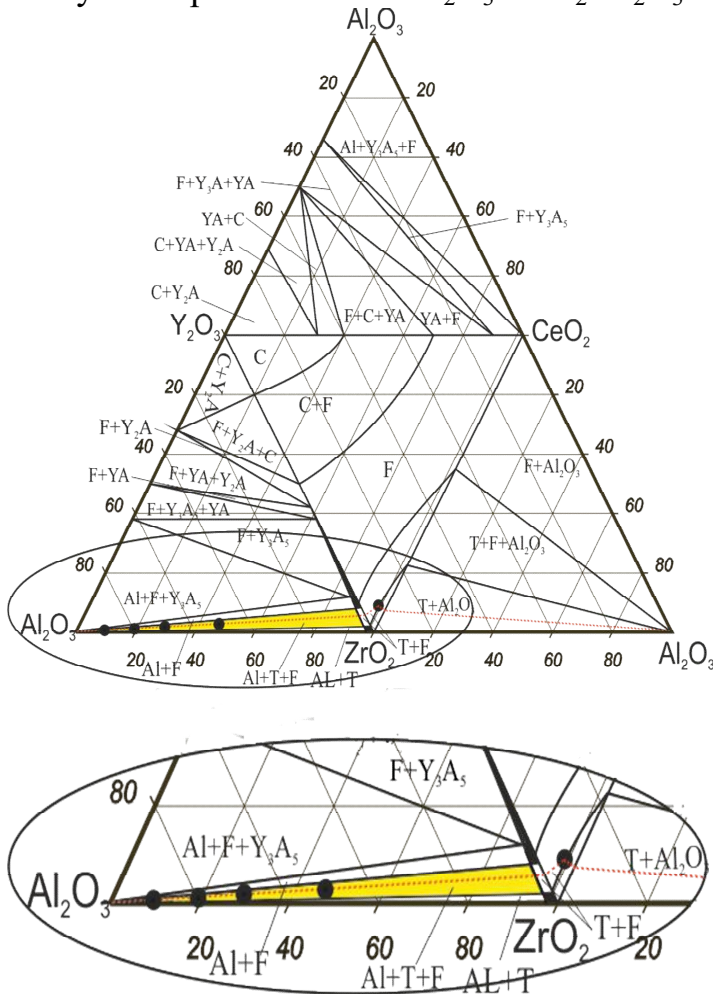


Рис. 1 – Розгортка четверної системи $Al_2O_3-ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$ при $1500^\circ C$.

висновок, що при вмісті Y_2O_3 в ZrO_2 до 3 мол.% алюмоітрієвий гранат у матеріалах системи $Al_2O_3-ZrO_2(Y_2O_3, CeO_2)$ не утворюється. На Рис. 1 точками виділено склади, обрані для дослідження. Таким чином, основний вплив на властивості матеріалів системи мають фазові перетворення Al_2O_3 та $ZrO_2(Y_2O_3, CeO_2)$.

Склади порошків, обраних для дослідження, наведено у Таблиці 1. Вміст Al_2O_3 в зразку 4 відповідає складу подвійної евтектики системи $Al_2O_3+ZrO_2$.

Синтез вихідних порошків системи $Al_2O_3-ZrO_2(Y_2O_3, CeO_2)$ проведено двома методами: ГТС та ГТСМ.

Для ГТС вихідними речовинами вибрано оксихлорид цирконію ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$), нітрати ітрію ($Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$), церію ($Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) та алюмінію ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$). Всі реактиви кваліфікації "х.ч.". Сумісне осадження гідроксидів виконано методом зворотного осадження у аміачну воду. Процес здійснено в магнітній мішалці з подальшим кип'ятінням суспензії протягом 2 годин, багаторазовою промивкою в дистильованій воді та сушкою при $80^\circ C$ протягом 24 годин у повітрі. Гідротермальну обробку кожного складу проведено в лабораторному автоклаві при $210^\circ C$ протягом 4 год. Отримані після ГТС осадки

Таблиця 1 – Склади порошків для дослідження.

№ п/п	Склад (мас.%)	Умовне позначення	
		Комбінований метод	Гідротермальний синтез
1	90 Al ₂ O ₃ – 10 ZrO ₂ (Y ₂ O ₃ , CeO ₂)	90 AZK	90 AZG
2	80 Al ₂ O ₃ – 20 ZrO ₂ (Y ₂ O ₃ , CeO ₂)	80 AZK	80 AZG
3	70 Al ₂ O ₃ – 30 ZrO ₂ (Y ₂ O ₃ , CeO ₂)	70 AZK	70 AZG;
4	58,5 Al ₂ O ₃ – 42,5 ZrO ₂ (Y ₂ O ₃ , CeO ₂)	58,5 AZK	58,5 AZG

Відокремили від маточних розчинів і багаторазово промили в дистильованій воді, відфільтрували та висушили при 80 °С, 24 год.

При комбінованому методі використано механічне змішування протягом 8 год у планетарному млині у середовищі ізопропілового спирту готового порошку α-Al₂O₃ (марки Baikaloх 23810-1, виробництва Universal Photonics Incorporated, USA) та нанодисперсного порошку ZrO₂(Y₂O₃,CeO₂), одержаного методом ГТС. Питома поверхня порошку α-Al₂O₃ становить 5 м²/г, твердого розчину на основі ZrO₂ – 94 м²/г. Після змішування суміші висушено при 80°С, 24 год. Для вивчення еволюції фізико-хімічних властивостей одержаних нанокристалічних порошків після ГТС та ультрадисперсних порошків, одержаних ГТСМ, здійснено їх термічну обробку при 400, 550, 700, 850, 1000, 1150, 1300 та 1450 °С з 2-х годинною витримкою при кожній температурі.

У третьому розділі представлено результати дослідження властивостей нанокристалічних порошків системи Al₂O₃–ZrO₂–Y₂O₃–CeO₂, одержаних ГТС.

За результатами РФА визначено, що у вихідних нанодисперсних порошках 90AZG, 80AZG, 70AZG, 58,5AZG утворилась суміш бьоміту (γ-AlO(OH)) і метастабільного кубічного твердого розчину на основі ZrO₂ (F-ZrO₂) зі структурою типу флюориту. Питома поверхня одержаних порошків становила 127 м²/г, 123 м²/г, 174 м²/г, 71 м²/г, відповідно. У вихідних порошках сформувались «м'які» агломерати різноманітної форми та розміру (рис. 2).

Розподіл агломератів у вихідних нанодисперсних порошках за фактором форми подібний (рис. 3). У порошках міститься незначна кількість агломератів з малими значеннями факторів форми (0,35-0,50), що характерно для агломератів неправильної форми з розвиненою поверхнею. Переважають агломерати з фактором форми 0,9, що відповідає багатограним агломератам правильної форми. Це підтверджує, що в системі Al₂O₃–ZrO₂–Y₂O₃–CeO₂, морфологічні особливості порошків визначаються методом їх отримання.

Результати диференційно-термічного аналізу синтезованих порошків подібні (Рис.4). Ендотермічні ефекти в інтервалі 20–220°С відповідають видаленню адсорбованої вологи та частковій дегідратації бьоміту. Екзотермічні ефекти при 250–260°С відповідають кристалізації аморфного ZrO₂, що залишився після ГТС, а також частковій кристалізації бьоміту після дегідратації. Ендотермічний ефект в інтервалі 400–530 °С з мінімумом при 490 °С пов'язаний з видаленням залишкової

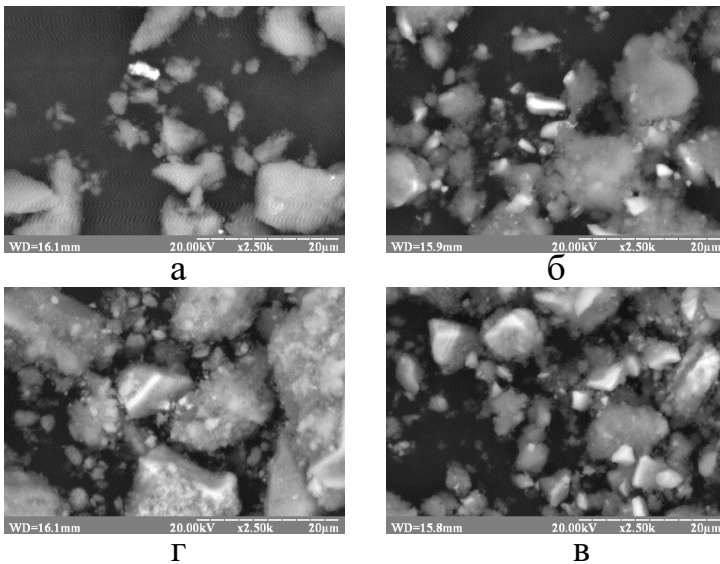


Рис.2 – РЕМ – зображення агломератів нанодисперсних порошків, отриманих методом ГТС а) – 90AZG ; б) –80AZG; в) –70AZG; г) –58,5AZG

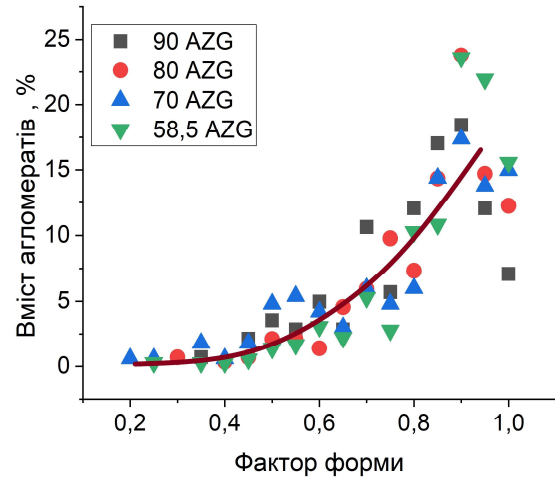


Рис. 3 – Фактор форми нанодисперсних порошків, отриманих методом ГТС

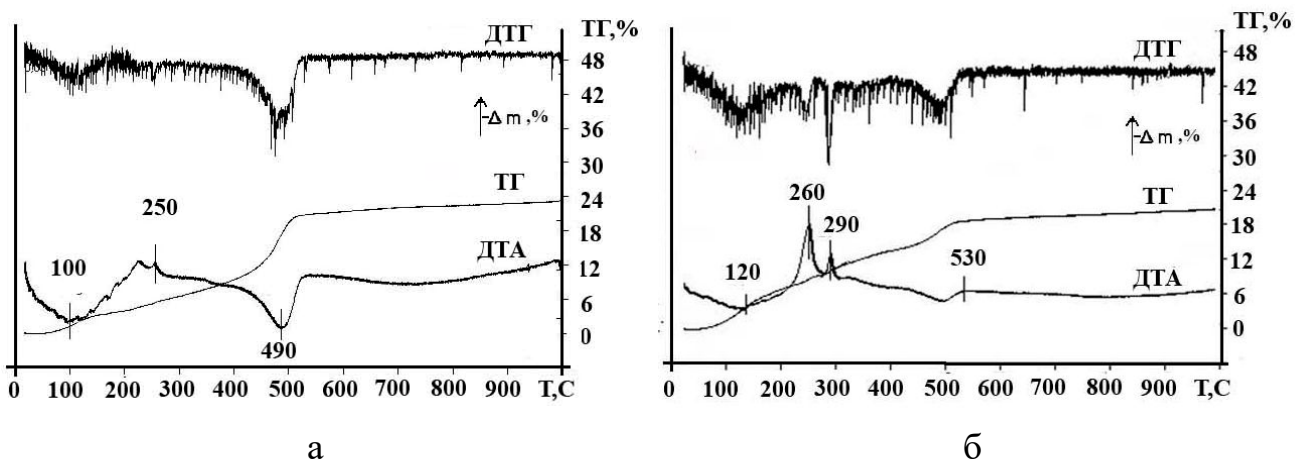


Рис. 4 – Дериватограми нанодисперсних порошків, отриманих методом ГТС: а) – 90AZG; б) 58,5AZG

координаційно-зв'язаної води (у вигляді груп ОН), а також остаточним розкладанням бьоміту. Інтенсивність вказаних ефектів обумовлена фазовим складом порошків.

За результатами РФА визначено, що термічна обробка супроводжується процесами розкладання бьоміту та фазовими перетвореннями Al_2O_3 і ZrO_2 . Дифрактограми порошків 90AZG; 80AZG; 70AZG; 58,5AZG при термічній обробці представлено у роботі, а дифрактограми порошку 90AZG наведено на рис. 5.

Фазовий склад порошків після ГТС та термічної обробки в інтервалі 400–1450 °C за результатами РФА наведено у таблиці 2. Зменшення вільної енергії вихідних нанодисперсних порошків 90AZG, 80AZG, 70AZG, 58.5AZG, як термодинамічно нерівноважних систем, проходить за рахунок сумісної дії фазових перетворень Al_2O_3 і $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3, \text{CeO}_2)$.

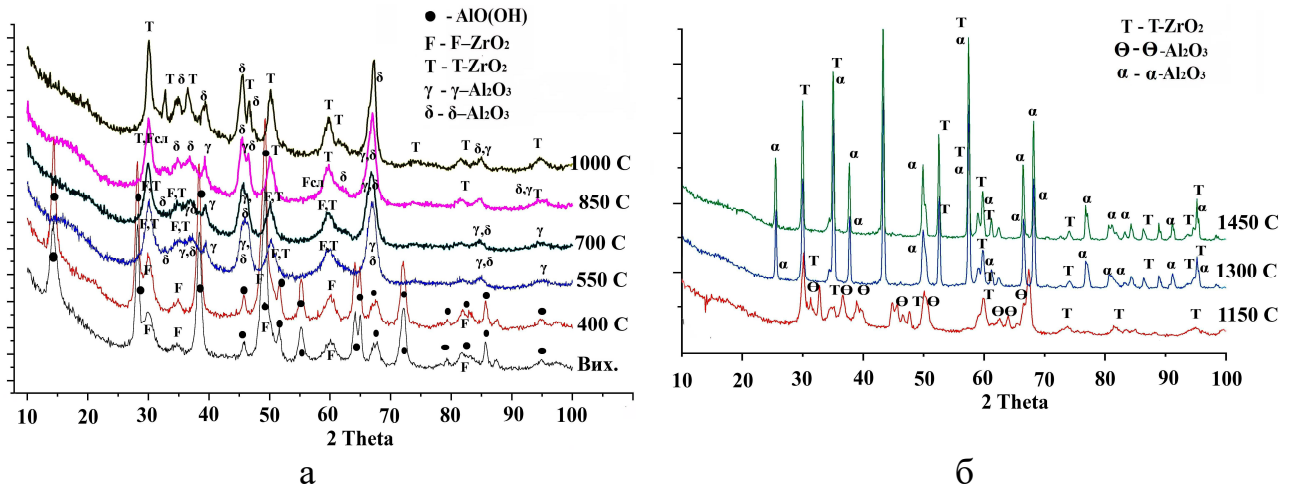


Рис.5 – Дифрактограми порошку 90AZG після ГТС та термічної обробки в інтервалі 400-1000 °C (а) та 1150–1450 °C (б)

Таблиця 2 – Фазовий склад порошків після ГТС та термічної обробки за результатами РФА

Температура, °C	Фазовий склад порошків			
	90AZG	80AZG	70AZG	58,5AZG
Вихідні порошки	F-ZrO ₂ , бьоміт	F-ZrO ₂ , бьоміт	F-ZrO ₂ , бьоміт	F-ZrO ₂ , бьоміт
400	F-ZrO ₂ , бьоміт	F-ZrO ₂ , бьоміт	F-ZrO ₂ , бьоміт	F-ZrO ₂ , бьоміт
550	F-ZrO ₂ , T-ZrO ₂ , γ-Al ₂ O ₃ , δ-Al ₂ O ₃ (сл.)	F-ZrO ₂ , δ-Al ₂ O ₃	F-ZrO ₂ , δ-Al ₂ O ₃	F-ZrO ₂ , T-ZrO ₂ , δ-Al ₂ O ₃
700	F-ZrO ₂ , T-ZrO ₂ , γ-Al ₂ O ₃ , δ-Al ₂ O ₃	F-ZrO ₂ , T-ZrO ₂ (сл.), δ-Al ₂ O ₃	F-ZrO ₂ , T-ZrO ₂ (сл.), δ-Al ₂ O ₃	F-ZrO ₂ (сл.), T-ZrO ₂ , δ-Al ₂ O ₃
850	T-ZrO ₂ , F-ZrO ₂ (сл.), δ-Al ₂ O ₃ , γ-Al ₂ O ₃ (сл.)	F-ZrO ₂ , T-ZrO ₂ (сл.), δ-Al ₂ O ₃	T-ZrO ₂ , δ-Al ₂ O ₃	T-ZrO ₂ , δ-Al ₂ O ₃
1000	T-ZrO ₂ , δ-Al ₂ O ₃	T-ZrO ₂ , δ-Al ₂ O ₃	T-ZrO ₂ , δ-Al ₂ O ₃	T-ZrO ₂ , δ-Al ₂ O ₃ , Θ-Al ₂ O ₃
1150	T-ZrO ₂ , Θ-Al ₂ O ₃	T-ZrO ₂ , Θ-Al ₂ O ₃	T-ZrO ₂ , M-ZrO ₂ , Θ-Al ₂ O ₃	T-ZrO ₂ , M-ZrO ₂ , Θ-Al ₂ O ₃
1300	T-ZrO ₂ , α-Al ₂ O ₃	T-ZrO ₂ , α-Al ₂ O ₃	T-ZrO ₂ , M-ZrO ₂ , α-Al ₂ O ₃	T-ZrO ₂ , M-ZrO ₂ , α-Al ₂ O ₃
1450	T-ZrO ₂ , α-Al ₂ O ₃	T-ZrO ₂ , α-Al ₂ O ₃	T-ZrO ₂ , M-ZrO ₂ , α-Al ₂ O ₃	T-ZrO ₂ , M-ZrO ₂ , α-Al ₂ O ₃

Залежність питомої поверхні нанокристалічних порошків від температури термічної обробки представлено на Рис. 6,а.

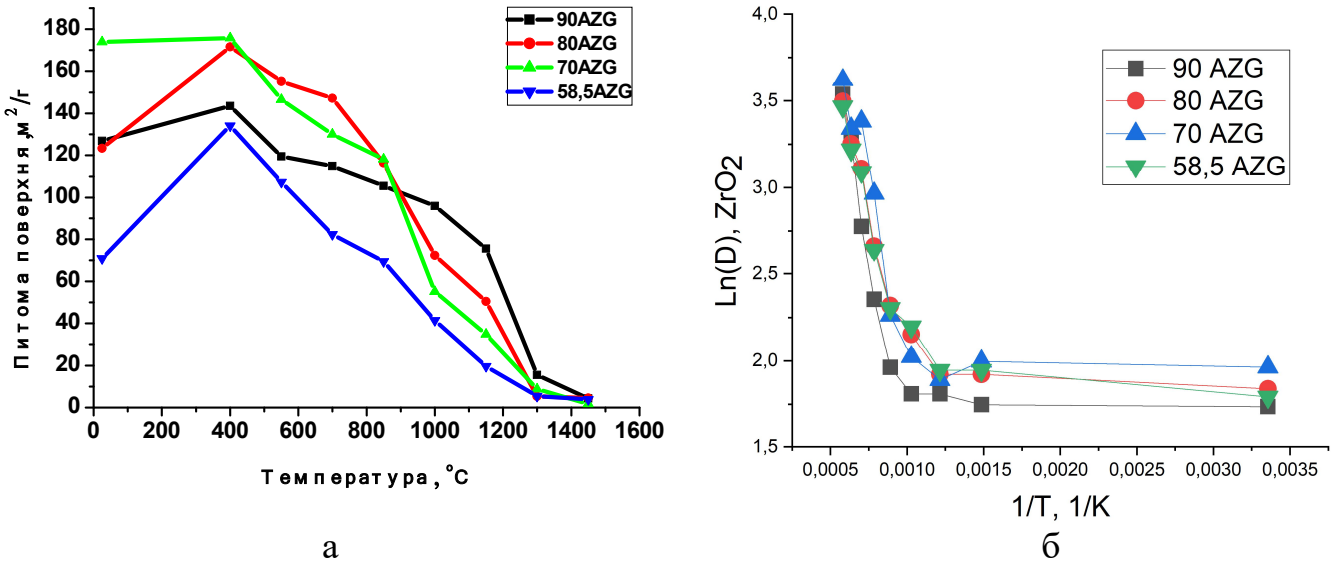


Рис. 6 – Залежність питомої поверхні порошків від температури термічної обробки (а) та логарифму розміру первинних частинок ZrO₂ від зворотної температури (б)

В процесі термічної обробки у всіх вихідних порошках, що досліджуються при 400 °С підвищується питома поверхня. В процесі подальшої термічної обробки, що супроводжується фазовими перетвореннями Al₂O₃ та ZrO₂, при подальшому підвищенні температури питома поверхня монотонно зменшується. Вказаний процес у всіх порошках суттєво уповільнюється після утворення α-Al₂O₃ та спікання вільно насипаних порошків в інтервалі 1300–1450 °С. Різне зниження значень питомої поверхні при термічній обробці при 1450 °С свідчить про високу активність отриманих порошків до спікання. Нанокристалічність порошків 90AZG–58,5ZG зберігається на всіх етапах дослідження. При збільшенні вмісту ZrO₂ в ZTA-матеріалах розкладання б'оміту супроводжується різким коливанням розміру первинних частинок. На залежності логарифму розміру первинних частинок ZrO₂ від зворотної температури можна виділити три ділянки, які відповідають різній швидкості росту частинок. Найшвидше укрупнення частинок відбуваються після 700 °С (рис. 6, б).

Морфологія порошків в процесі термічної обробки змінюється топологічно безперервно. Зберігається форма агломератів, але процеси розкладання б'оміту та фазових перетворень Al₂O₃ і ZrO₂ обумовлюють зміну розподілу агломератів за розміром (Рис. 7).

Зміни фактору форми нанокристалічних порошків 90 AZG та 58,5 AZG в процесі термічної обробки представлено на рис. 8. Одержано залежності, аналогічні вихідним (Рис. 3), несуттєві коливання яких обумовлено процесами розкладання б'оміту, фазовими перетвореннями ZrO₂ та Al₂O₃, спіканням порошків. Подібність зміни фактору форми свідчить про те, що ефект «топохімічної пам'яті» кераміки проявляється вже в процесі термічної обробки порошків 90AZG, 80AZG, 70 AZG та 58,5 AZG.

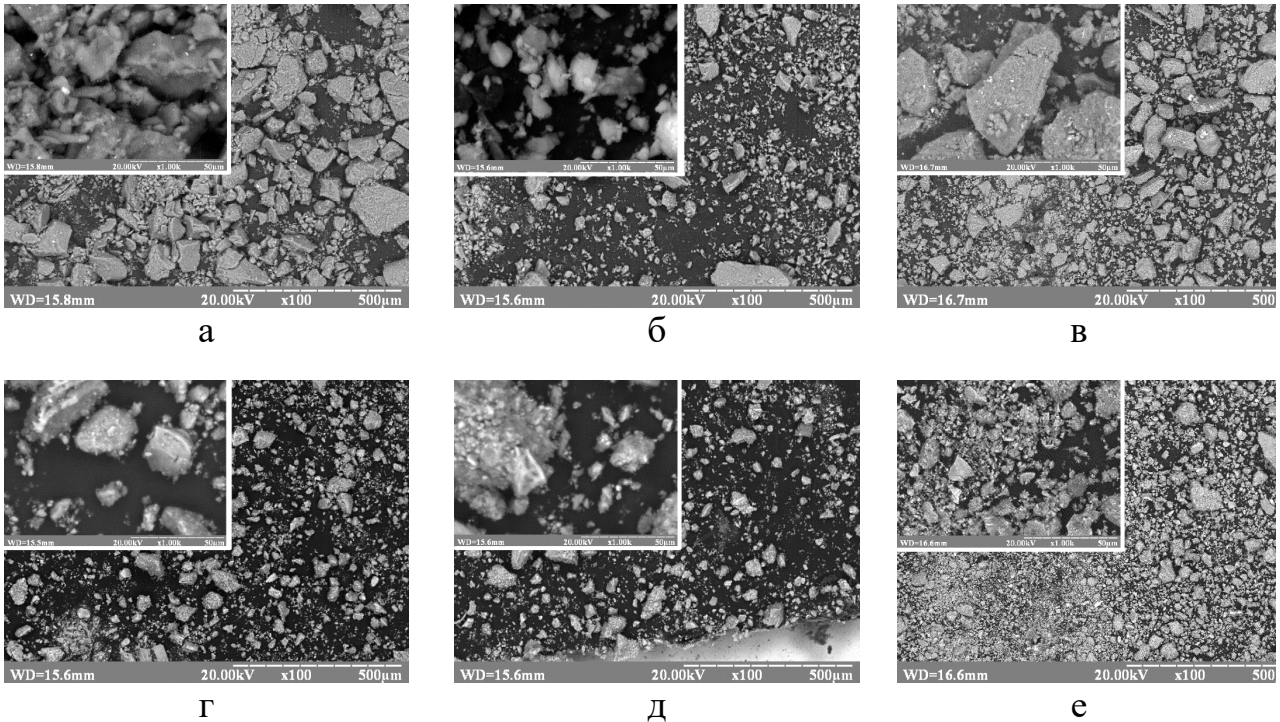


Рис. 7 – РЕМ-зображення агломератів порошків 90AZG (а,б,в) та 58,5AZG (г,д,е) після термічної обробки при 400 °С(а,г); 850 °С (б,д); 1450 °С (в,е)

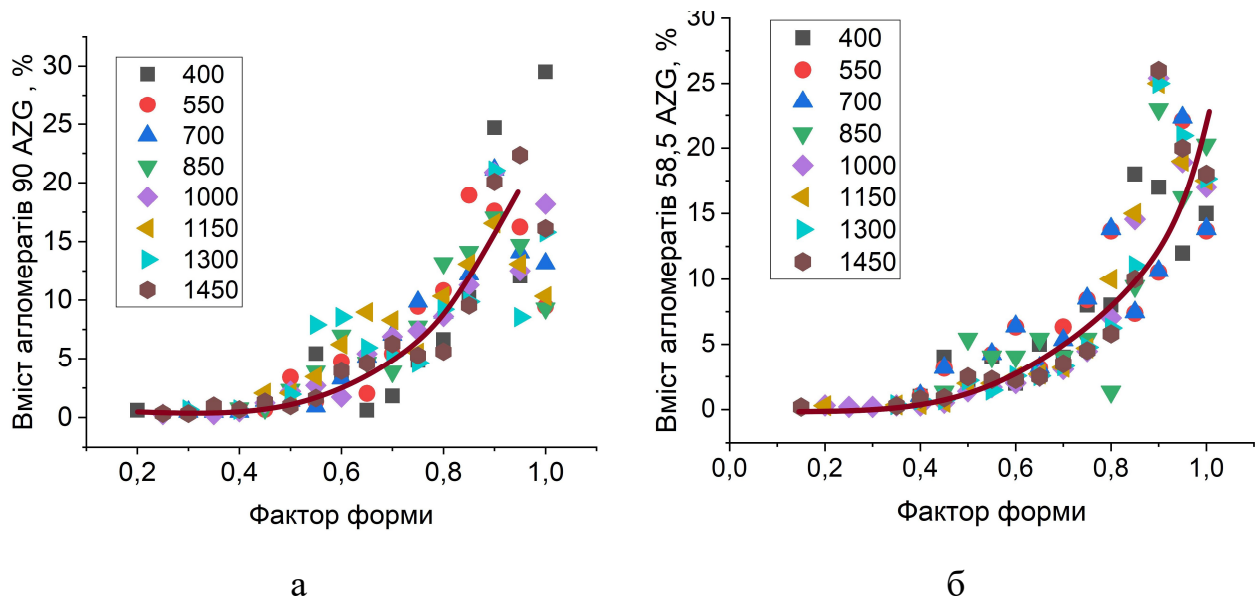


Рис. 8 – Фактор форми нанокристалічних порошків: а) – 90AZG; б) – 58,5AZG

Таким чином, після гідротермального синтезу в порошках 90AZG, 80AZG, 70 AZG та 58,5 AZG утворюється F-ZrO₂ – метастабільний кубічний твердий розчин на основі ZrO₂. При збільшенні вмісту ZrO₂ температура фазового перетворення F-ZrO₂→Т-ZrO₂ знижується на 150 °С, підвищується вірогідність утворення М-ZrO₂ та змінюється послідовність фазових перетворень Al₂O₃ внаслідок розкладання

бьоміту.

У четвертому розділі представлено результати дослідження властивостей ультрадисперсних порошків системи $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$, одержаних комбінованим методом ГТСМ. За даними РФА, у вихідних сумішах присутній $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ та T-ZrO_2 . Крім цього, у сумішах 90AZK та 80 AZK присутні сліди M-ZrO_2 . Морфологію вихідних порошків та сумішей після механічного змішування представлено на рис. 9.

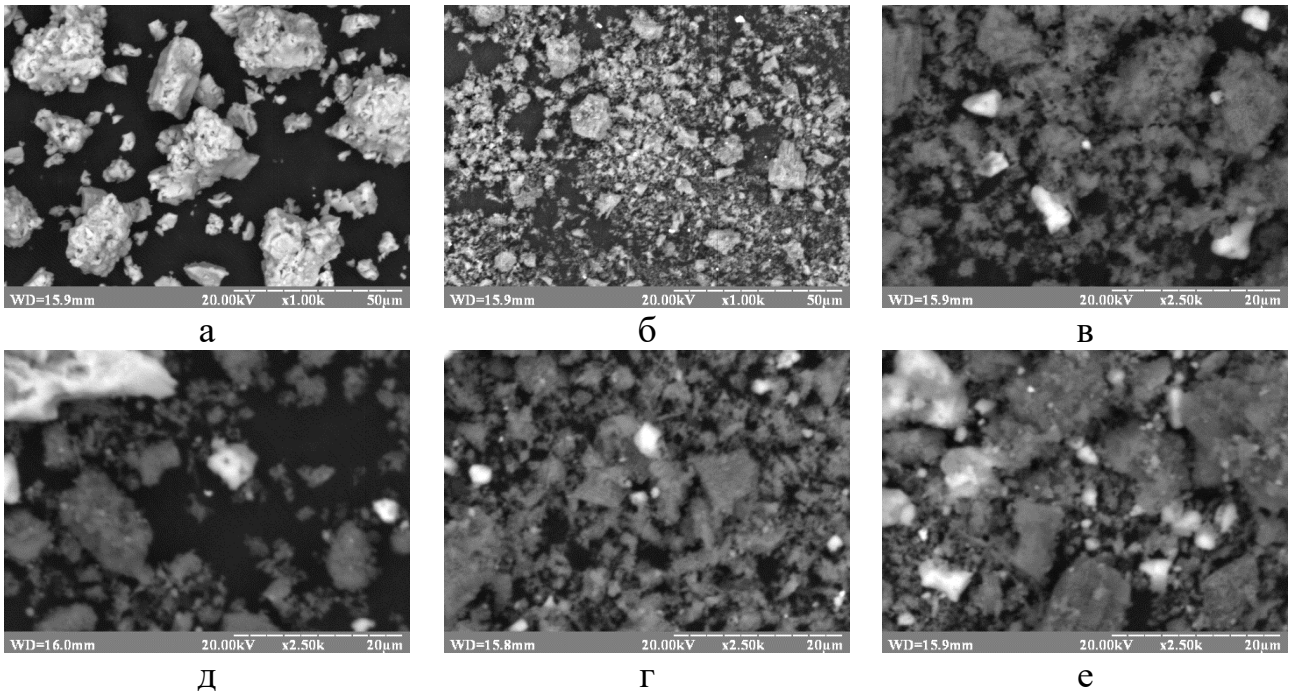


Рис. 9 – РЕМ-зображення вихідних порошків ZrO_2 ($\text{CeO}_2, \text{Y}_2\text{O}_3$) (а), $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (б) та сумішей 90AZK (в), 80AZK (г), 70AZK(д), 58,5AZK(е)

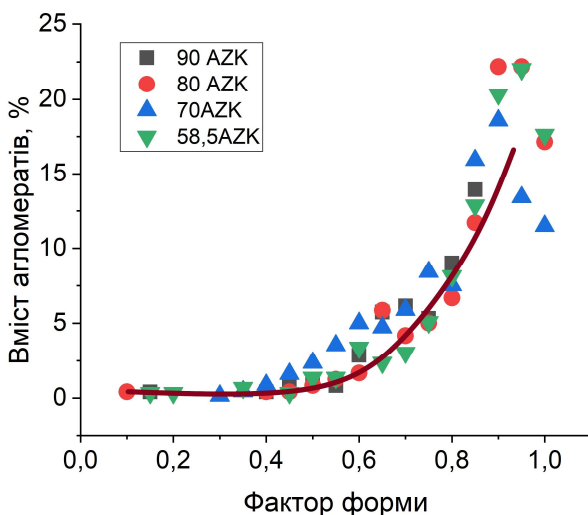


Рис. 10 – Фактор форми порошків після змішування

змінюється. При високому вмісті $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ у складі порошків 90AZK та 80AZK перебіг процесів наблизений до тих, що супроводжують термічну обробку вихідного порошку $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. При певному зниженні вмісту $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, (суміші 70AZK і 58,5AZK)

Розподіл кількості агломератів в порошках за фактором форми подібний (Рис. 10) і суттєво відрізняється за однорідністю від представленого на Рис. 3.

Результати диференціально-термічного аналізу вихідних сумішей після змішування та сушки представлено на Рис. 11. Найбільш інтенсивна втрата маси у зразках відбувається до $200\text{ }^\circ\text{C}$ і становить майже половину від загальної втрати маси зразками. У цьому інтервалі температур на кривих ДТА спостерігаються ендотермічні ефекти, що супроводжуються мінімумами на кривих ДТГ. Зі зростанням вмісту ZrO_2 характер дериватограм

перебіг процесів наближений до представлених на дериватограмі вихідного порошку $ZrO_2(CeO_2, Y_2O_3)$.

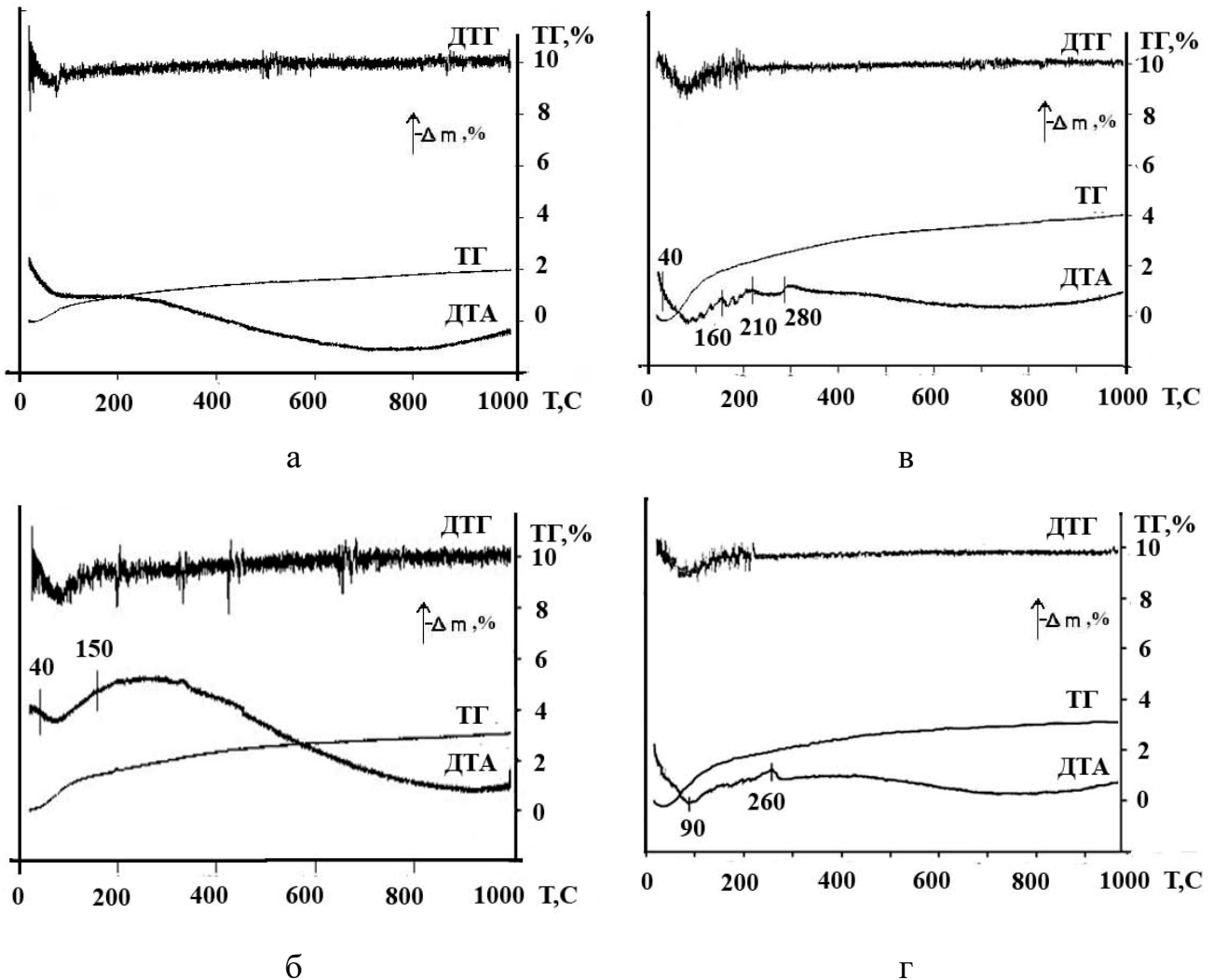


Рис. 11 – Дериватограми вихідних порошків 90AZK (а), 80AZK(б), 70AZK(в), 58,5AZK (г)

Дериватограми порошків $\alpha-Al_2O_3$ і $ZrO_2(CeO_2, Y_2O_3)$ наведені у роботі. Ендотермічні ефекти на кривих ДТА, яким відповідають мінімуми на кривих ДТГ, свідчать про процеси видалення вологи (адсорбованої, кристалічно та координаційно зв'язаної). Екзотермічні ефекти пов'язані з процесами кристалізації залишкової аморфної фази $ZrO_2(CeO_2, Y_2O_3)$ та укрупненням частинок $ZrO_2(CeO_2, Y_2O_3)$ і $\alpha-Al_2O_3$. Питома поверхня сумішей 90AZK, 80AZK, 70AZK, 58,5AZK становить 14, 29, 60 та 57 м²/г, відповідно.

Дифрактограми порошку 90AZK наведено на рис. 12, а фазовий склад порошків 90AZK–58.5AZK наведено у таблиці 3. При використанні комбінованого методу вплив фазових перетворень Al_2O_3 на перетворення $ZrO_2(Y_2O_3, CeO_2)$ відсутній. В процесі механічного змішування, що відноситься до методів активації вихідних порошків, в умовах експерименту здійснився фазовий перехід метастабільних фаз $F-ZrO_2 \rightarrow T-ZrO_2$. Сліди $M-ZrO_2$ ідентифіковано у сумішах

90AZK та 80AZK. При наступній термічній обробці фазовий склад порошків 90AZK та 80AZK не змінювався. В суміші 70AZK утворення $M-ZrO_2$ не зафіксовано, а в суміші 58,5AZK $M-ZrO_2$ ідентифіковано після 1000 °С. Вказані особливості пов'язані з метастабільними переходами ZrO_2 під дією прикладеного напруження та ростом частинок при підвищенні температури.

Таблиця 3 – Фазовий склад порошків після ГТСМ та термічної обробки за результатами РФА

Температура, °С	Фазовий склад порошків			
	90AZK	80AZK	70AZK	58,5AZK
Вихідні суміші	T-ZrO ₂ , M-ZrO ₂ (сл.), α-Al ₂ O ₃	T-ZrO ₂ , M-ZrO ₂ (сл.), α-Al ₂ O ₃	T-ZrO ₂ , α-Al ₂ O ₃	T-ZrO ₂ , α-Al ₂ O ₃
400	T-ZrO ₂ , M-ZrO ₂ (сл.), α-Al ₂ O ₃	T-ZrO ₂ , M-ZrO ₂ (сл.), α-Al ₂ O ₃	T-ZrO ₂ , α-Al ₂ O ₃	T-ZrO ₂ , α-Al ₂ O ₃
550	T-ZrO ₂ , M-ZrO ₂ (сл.), α-Al ₂ O ₃	T-ZrO ₂ , M-ZrO ₂ (сл.), α-Al ₂ O ₃	T-ZrO ₂ , α-Al ₂ O ₃	T-ZrO ₂ , α-Al ₂ O ₃
700	T-ZrO ₂ , M-ZrO ₂ (сл.), α-Al ₂ O ₃	T-ZrO ₂ , M-ZrO ₂ (сл.), α-Al ₂ O ₃	T-ZrO ₂ , α-Al ₂ O ₃	T-ZrO ₂ , α-Al ₂ O ₃
850	T-ZrO ₂ , M-ZrO ₂ (сл.), α-Al ₂ O ₃	T-ZrO ₂ , M-ZrO ₂ (сл.), α-Al ₂ O ₃	T-ZrO ₂ , α-Al ₂ O ₃	T-ZrO ₂ , α-Al ₂ O ₃
1000	T-ZrO ₂ , M-ZrO ₂ (сл.), α-Al ₂ O ₃	T-ZrO ₂ , M-ZrO ₂ (сл.), α-Al ₂ O ₃	T-ZrO ₂ , α-Al ₂ O ₃	T-ZrO ₂ , M-ZrO ₂ (сл.), α-Al ₂ O ₃
1150	T-ZrO ₂ , M-ZrO ₂ (сл.), α-Al ₂ O ₃	T-ZrO ₂ , M-ZrO ₂ (сл.), α-Al ₂ O ₃	T-ZrO ₂ , α-Al ₂ O ₃	T-ZrO ₂ , M-ZrO ₂ (сл.), α-Al ₂ O ₃
1300	T-ZrO ₂ , M-ZrO ₂ (сл.), α-Al ₂ O ₃	T-ZrO ₂ , M-ZrO ₂ (сл.), α-Al ₂ O ₃	T-ZrO ₂ , α-Al ₂ O ₃	T-ZrO ₂ , M-ZrO ₂ (сл.), α-Al ₂ O ₃
1450	T-ZrO ₂ , M-ZrO ₂ (сл.), α-Al ₂ O ₃	T-ZrO ₂ , M-ZrO ₂ (сл.), α-Al ₂ O ₃	T-ZrO ₂ , α-Al ₂ O ₃	T-ZrO ₂ , M-ZrO ₂ (сл.), α-Al ₂ O ₃

Зміну питомої поверхні порошків та розміру первинних частинок ZrO_2 в процесі термічної обробки представлено на Рис. 13. Відповідно до фазового складу порошків, одержаних комбінованим методом (Таблиця 3), основний вплив на зменшення питомої поверхні та розміру первинних частинок ZrO_2 має спікання вільно насипаних порошків в процесі термічної обробки.

Морфологія порошків в процесі термічної обробки змінюється топологічно безперервно (Рис. 14), основним чинником у цьому випадку є також спікання порошків в процесі термічної обробки.

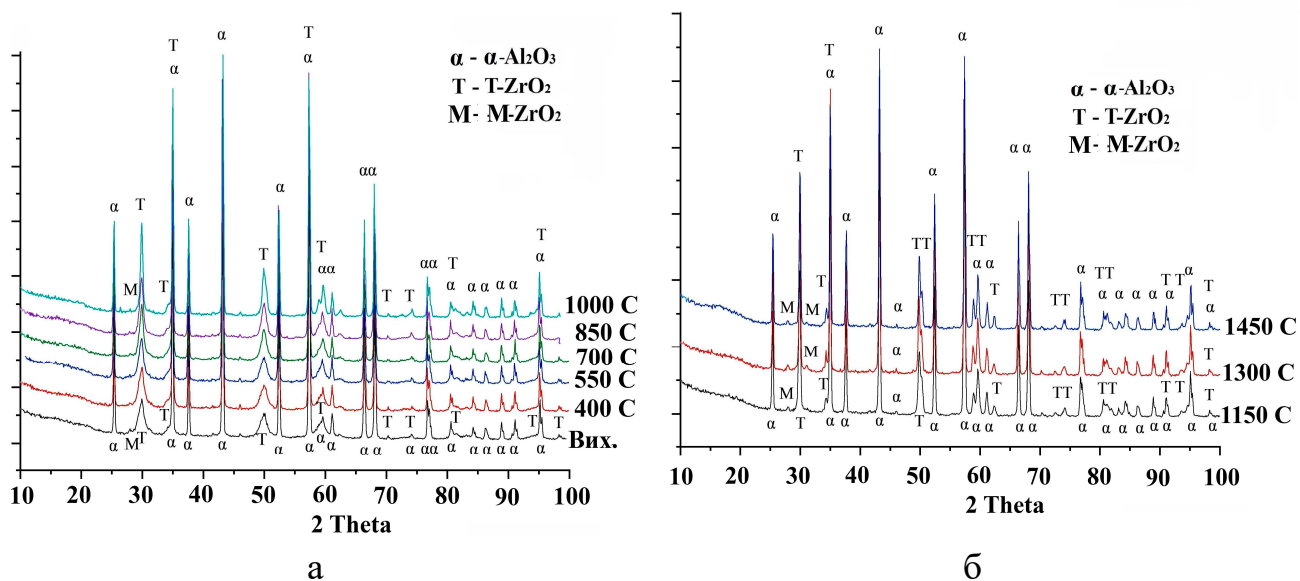


Рис.12 – Дифрактограми порошку 90AZG після ГТСМ та при термічній обробці в інтервалі 400–1000 °C (а) та 1150–1450°C (б)

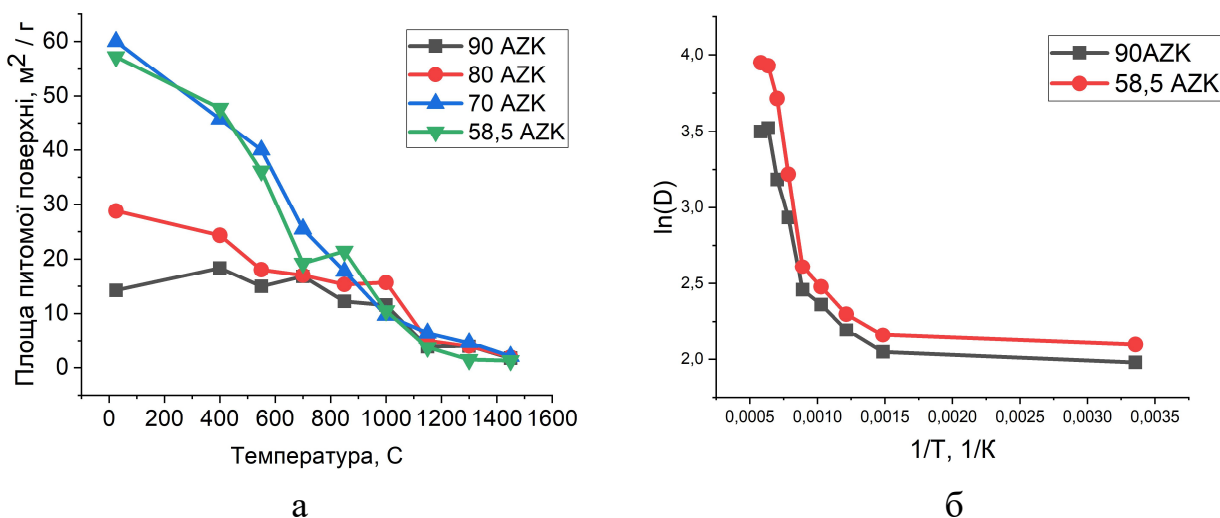


Рис. 13 – Залежність питомої поверхні порошоків (а) та розміру первинних частинок ZrO₂ (б) від температури термічної обробки

Відсутність фазових перетворень в процесі термічної обробки порошоків 90AZK, 80AZK, 70AZK, 58,5AZK обумовлює особливості фактору форми. Фактори форми ультрадисперсних порошоків 90 AZK та 58,5 AZK в процесі термічної обробки представлено на рис. 15. Одержано залежності, аналогічні

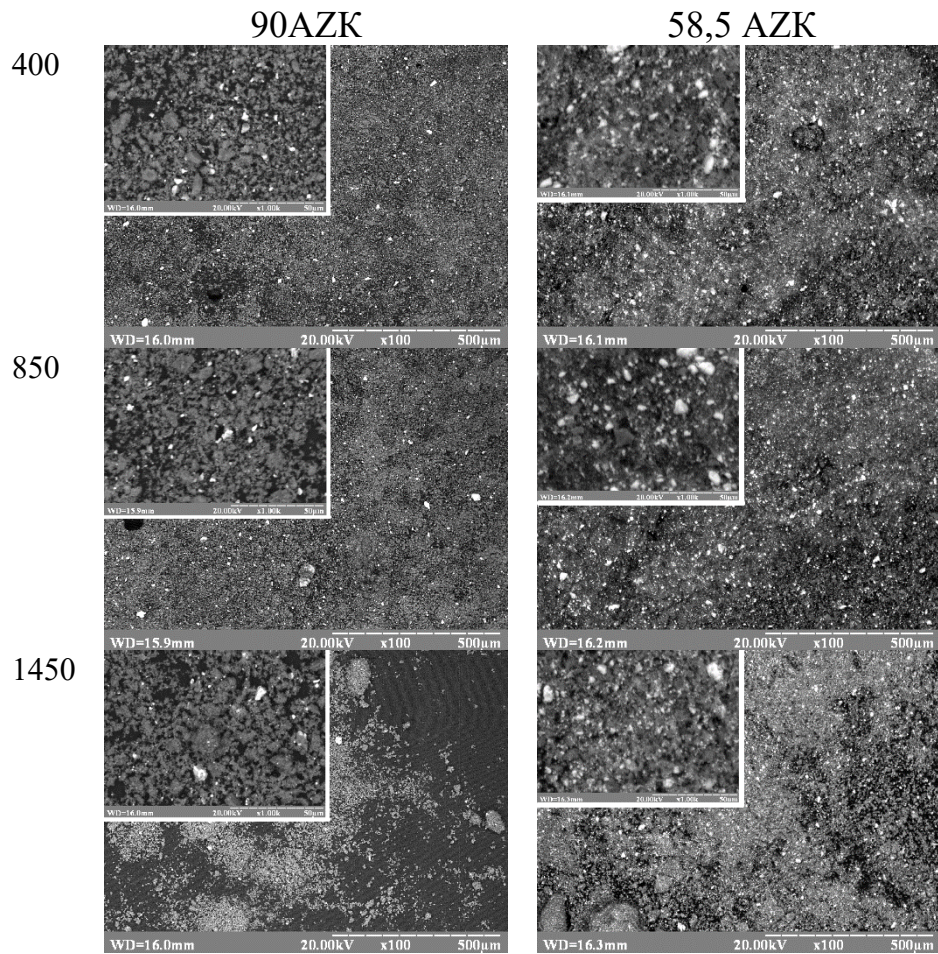


Рис. 14 – РЕМ-зображення агломератів порошків 90AZK та 58,5 AZK після термічної обробки

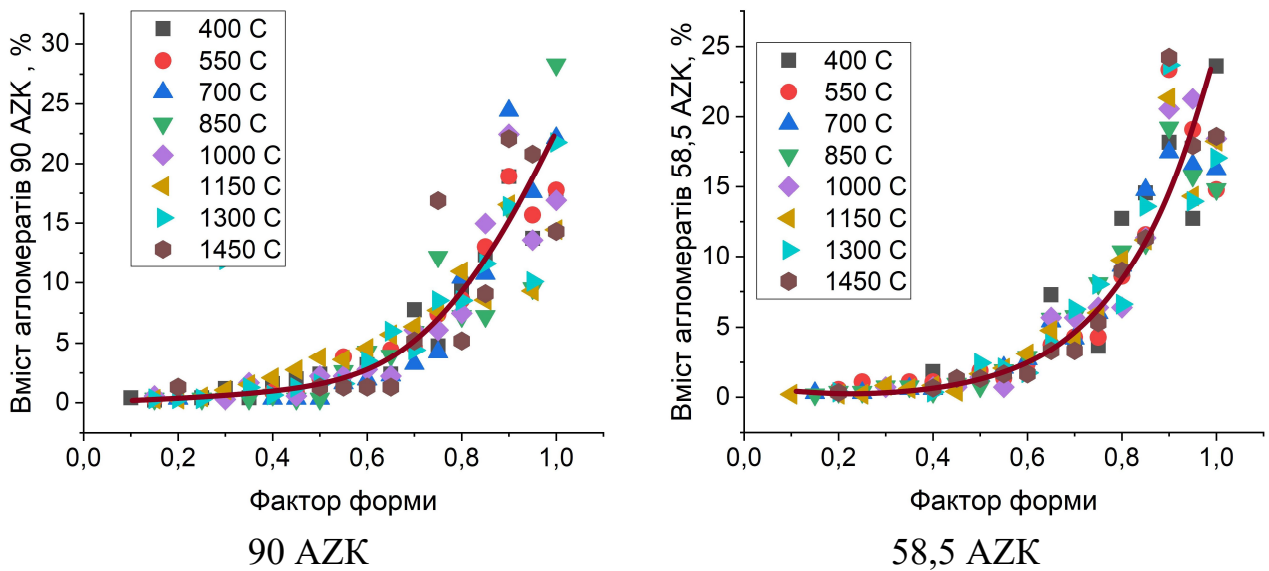
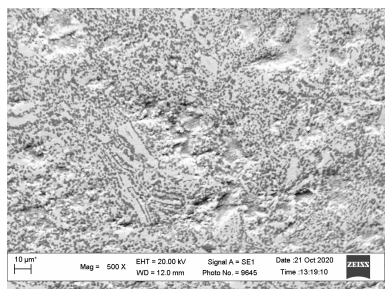


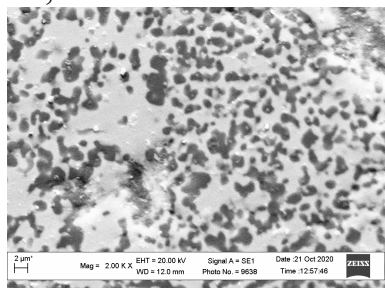
Рис. 15 – Фактор форми порошків 90AZK та 58,5AZK в процесі термічної обробки

вихідним (рис. 10), несуттєві коливання в ході яких обумовлено процесами спікання порошків. Одержані залежності також свідчать про те, що ефект «топохімічної пам'яті» кераміки проявляється вже в процесі термічної обробки порошків 90AZK, 80AZK, 70AZK та 58,5AZK.

В п'ятому розділі розглянуто напрямки використання результатів проведених досліджень при створенні перспективних керамічних матеріалів системи $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--CeO}_2$. Для дослідження обрано порошки 58,5AZG та



58,5 AZG



58,5 AZK

Рис. 16 –
Мікроструктури
спечених зразків

58,5AZK після термічної обробки при 850 °С. Фазовий склад порошку складу 58,5AZG – T-ZrO_2 , $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$; порошку складу 58,5AZK – T-ZrO_2 , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Для вимірювання властивостей матеріалів методом холодного одновісного пресування сформовано зразки, які спечено у повітрі при 1500 °С. Витримка при температурі спікання становила 1,5 год. Відносна щільність зразків становила 0,95–0,97. Після спікання при 1500 °С у зразку 58,5 AZG крім фаз T-ZrO_2 та $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ідентифіковано сліди M-ZrO_2 , тоді як фазовий склад зразку 58,5AZK не змінився – T-ZrO_2 , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Вказана відмінність фазового складу зразків обумовлена тим, що спікання зразку 58,5AZG супроводжувалось фазовим перетворенням $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \Theta\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Мікроструктури зразків представлено на Рис. 16. На гомогенних ділянках композитів спостерігається певна спрямованість розташування зерен Al_2O_3 . Можна припустити, що в цьому випадку проявляється «топохімічна пам'ять»

кераміки. ЗТА-матеріал складу 58,5 AZG відповідає складу евтектики подвійної системи $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$. Цей фактор певним чином впливає на формування мікроструктури вказаного композиту в процесі спікання при 1500 °С. Властивості матеріалів наведено в Таблиці 4.

Таблиця 4– Властивості ЗТА-композитів

Властивості	58,5 AZG	58,5 AZK
Мікротвердість, МПа	160	190
K_{1c} , МПа м ^{0,5}	8	7
Твердість по Вікерсу, ГПА	5,6	3,7

Порошок 80AZK використано при створенні наповнювачів керамічної броні та випарників для електронно-променевої технології отримання феромагнетиків.

ЗТА-матеріали становлять інтерес для виробництва бронематеріалів. До основних фізико-механічних характеристик кераміки, які визначають її балістичну ефективність, відносяться твердість, міцність і модульні характеристики, щільність, тріщиностійкість, розмір зерна і пористість. РФА

показав, що після спікання в ZTA-композитах з порошку 80AZK утворилась суміш двох твердих розчинів на основі ZrO_2 : F- ZrO_2 та T- ZrO_2 . Існування F- ZrO_2 у даному випадку термодинамічно обґрунтовано тим, що спікання ZTA-композитів проводили при температурі існування кубічного твердого розчину на основі ZrO_2 . У цьому випадку певною мірою порушуються умови для дії механізму трансформаційного зміцнення, але залишається висока твердість ZTA-матеріалів, що необхідна для бронематеріалів.

Однією з провідних тенденцій, що виявляються в сучасній фармакології, є створення систем спрямованого транспорту ліків. Найбільш перспективною формою феромагнетиків для конструювання керованих нанокompозитів є феромагнітні рідини, в яких містяться наночастинки магнетиту – оксиду заліза (Fe_3O_4 або $\gamma-Fe_2O_3$) розмірами від 15 до 75 нм. Ефективним і економічно доцільним є метод електронно-променевої технології отримання феромагнетиків, розроблений в Інституті електрозварювання ім. Є. О. Патона НАН України. У виробництві широко використовується електронно-променеві випарники, що дають можливість отримання тонких плівок металів, сплавів і діелектриків. Вимоги до матеріалу випарника наступні: інертність до матеріалу що випаровується; висока вогнетривкість (випарник повинен забезпечувати не тільки отримання розплаву, але і його випаровування в режимі кипіння); висока термостійкість (випарник повинен витримувати зональний перепад температури від ванни розплаву до охолоджувача). Всім цим критеріям відповідає композит складу 80AZK. Завдяки добавці твердого розчину на основі ZrO_2 до оксиду алюмінію збільшується як хімічна стійкість Al_2O_3 до розплаву оксиду заліза, так і термічна стійкість Al_2O_3 за рахунок збільшення механічної міцності і пластичності. Формування заготовок здійснено методом двостороннього холодного одновісного пресування в сталевих прес-формах. Спікання випарників проведено в два етапи: у повітрі при 1300 °С, 2 години в умовах повільного підйому температури, та у вакуумі при 1700 °С протягом 2 годин. Одержано випарники, які використано в експериментах по електронно-променевому випаровуванню оксиду заліза.

ВИСНОВКИ

1. Вперше гідротермальним синтезом у лужному середовищі одержано нанокристалічні порошки на основі Al_2O_3 з високим вмістом ZrO_2 для створення ZTA-композитів, у яких в жорсткій матриці на основі Al_2O_3 дисперговано частинки твердого розчину на основі ZrO_2 , сумісно легованого оксидами церію та ітрію. Досліджено фізико-хімічні властивості вказаних порошків після синтезу та термічної обробки в інтервалі 400–1450 °С, яка супроводжується фазовими перетвореннями ZrO_2 та Al_2O_3 .

2. Визначено, що після гідротермального синтезу в порошках утворюється F- ZrO_2 – метастабільний кубічний твердий розчин на основі ZrO_2 . При збільшенні вмісту ZrO_2 температура фазового перетворення F- ZrO_2 →T- ZrO_2 знижується на 150 °С, підвищується вірогідність утворення M- ZrO_2 та

змінюється послідовність фазових перетворень Al_2O_3 внаслідок розкладання б'оміту. Фазові перетворення метастабільних фаз ZrO_2 та Al_2O_3 і активне спікання порошків обумовлюють особливості залежностей розміру первинних частинок та питомої поверхні від температури термічної обробки.

3. Вперше комбінованим методом гідротермального синтезу/механічного змішування одержано нанодисперсні порошки на основі Al_2O_3 з високим вмістом ZrO_2 для створення ZTA-композитів, у яких в жорсткій матриці на основі Al_2O_3 дисперговано частинки твердого розчину на основі ZrO_2 , сумісно легованого оксидами церію та ітрію. Визначено фізико-хімічні властивості одержаних порошків в процесі термічної обробки, яка супроводжується фазовими перетвореннями ZrO_2 та спіканням.

4. Встановлено, що при одержанні порошків комбінованим методом в процесі механічного змішування фазове перетворення $\text{F-ZrO}_2 \rightarrow \text{T-ZrO}_2$ проходить повністю. В порошках, що вміщують 10 та 20 мас. % ZrO_2 , частково проходить фазовий перехід $\text{T-ZrO}_2 \rightarrow \text{M-ZrO}_2$. При збільшенні вмісту ZrO_2 фаза M-ZrO_2 утворюється лише після 1150°C . Особливості залежностей розміру первинних частинок та питомої поверхні порошків від температури термічної обробки та різке зниження значень питомої поверхні при термічній обробці в інтервалі $1150\text{--}1450^\circ\text{C}$ свідчить про високу активність отриманих порошків до спікання.

5. Встановлено, що фактор форми в процесі термічної обробки порошків, одержаних обома методами, змінюється подібно до фактору форми вихідних сумішей. В порошках формуються «м'які» агломерати з фактором форми 0,9, що відповідає багатогранним агломератам правильної форми. Розподіл агломератів за фактором форми залежить від фізико-хімічних процесів, які проходять в порошках в процесі термічної обробки. Це підтверджує, що при однаковому фазовому складі зразків морфологічні особливості порошків визначаються методом їх отримання. Показано прояв ефекту «топохімічної пам'яті» при термічній обробці порошків.

6. Ультрадисперсний порошок складу (мас. %) $80 \text{ Al}_2\text{O}_3 - 20 \text{ ZrO}_2(\text{CeO}_2, \text{Y}_2\text{O}_3)$, одержаний комбінованим методом, використано при розробці наповнювачів керамічної броні та випарників, що використано в електронно-променевій технології отримання феромагнетиків для створення систем спрямованого транспорту ліків.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. **Smyrnova-Zamkova M.Y.**, Ruban O.K., Vykov O.I., Dudnik O.V. Physico-chemical properties of fine-grained powder in Al_2O_3 - ZrO_2 - Y_2O_3 - CeO_2 system produced by combined method. *Composites Theory and Practice* – 2018. – V.18, № 4 – P.234-240. (*Особистий внесок здобувача*: синтез нанокристалічних порошків, термічна обробка, обробка результатів досліджень, підготовка статті до друку.)

2. **Смирнова-Замкова М.Ю.**, Редько В.П., Рубан О.К., Дуднік О.В. Фізико-хімічні закономірності зміни властивостей нанокристалічного ZTA-порошку складу (мас.%) 70% Al_2O_3 – 30% ZrO_2 (Y_2O_3, CeO_2). *Український хімічний журнал* – 2018. – Т.84, № 4. – С.123-128. (*Особистий внесок здобувача*: синтез нанокристалічних порошків, термічна обробка порошків, обробка результатів досліджень, підготовка статті до друку.)

3. **Смирнова-Замкова М.Ю.**, Редько В.П., Рубан О.К., Дуднік О.В. Фізико-хімічні властивості порошків системи Al_2O_3 - ZrO_2 - Y_2O_3 - CeO_2 , одержаних комбінованим методом. *Вісник Одеського Національного Університету* – 2018. – Т. 23, № 4 (68). – С.64-77. (*Особистий внесок здобувача*: синтез нанокристалічних порошків, термічна обробка порошків, обробка результатів досліджень, підготовка статті до друку.)

4. **Смирнова-Замкова М.Ю.**, Биков О.І., Рубан О.К., Дуднік О.В. Синтез і властивості нанокристалічного порошку евтектичного складу системи Al_2O_3 - ZrO_2 (Y_2O_3, CeO_2). *Адгезия расплавов и пайка материалов* – 2019. – № 4. – С.35-44. (*Особистий внесок здобувача*: синтез нанокристалічних порошків, термічна обробка порошків, обробка результатів досліджень, підготовка статті до друку.)

5. **Смирнова-Замкова М.Ю.**, Дуднік О.В. Методи одержання вихідних нанокристалічних порошків системи Al_2O_3 - ZrO_2 (Y_2O_3, CeO_2). *Современные проблемы физического материаловедения. Вып. №26: Труды Института пробл. материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины. Серия «Физико-химические основы технологии порошковых материалов».* Редкол.: Скороход В. В. (отв. ред.) и др. – Киев, 2017. – С. 50-65. (*Особистий внесок здобувача*: обробка літературних даних, підготовка статті до друку.)

6. **Смирнова-Замкова М.Ю.**, Редько В. П., Рубан О. К., Дуднік О. В. Властивості нанокристалічного порошку складу (мас.%) 90% Al_2O_3 – 10% ZrO_2 , одержаного методом гідротермального синтезу / механічного змішування. *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, 2017, т.15, №2. - С.309-317. (*Особистий внесок здобувача*: синтез нанокристалічних порошків, обробка результатів досліджень, підготовка статті до друку.)

7. **Смирнова-Замкова М. Ю.**, Марек І. О., Рубан О. К., Дуднік О. В. Випарники на основі Al_2O_3 для спрямованого транспорту лікарських речовин. *Збірник наукових праць ПАТ «УКРНДІ Вогнетривів ім. А.С. Бережного»*, Харків 2015 р., № 115. - С. 94-98. (*Особистий внесок здобувача*: синтез нанокристалічних

порошків, пресування зразків, обробка результатів досліджень, підготовка статті до друку).

8. **Смирнова-Замкова М. Ю.**, Рубан О. К., Редько В. П., Дуднік О. В. Синтез та фізико-хімічні властивості нанокристалічного порошку ZTA евтектичного складу. Збірник наукових праць ПАТ «УКРНДІ Вогнетривів ім. А. С. Бережного», Харків 2016 р., № 116. - С. 110 – 115. (*Особистий внесок здобувача: синтез нанокристалічних порошків, обробка результатів досліджень, підготовка статті до друку*).

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

9. **Смирнова-Замкова М.Ю.**, Рубан О.К., Редько В.П., Шевченко О.В., Дуднік О.В. Вплив термічної обробки на зміну властивостей нанокристалічного порошку в системі $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$. Тезиси докладов Международной научно-технической конференции «Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности», 29-30 апреля 2014 г. - Харьков, Украина. – С.60-62. (*Особистий внесок здобувача: синтез нанокристалічних порошків, консолідація зразків, обробка результатів досліджень, підготовка тез до друку*).

10. **Смирнова-Замкова М.Ю.**, Рубан О.К., Редько В.П., Бродніковський М.П., Дуднік О.В. Исследование процессов уплотнения нанокристаллических порошков в системе $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$. Тези доповідей IV-тої Міжнародної Самсонівської конференції “Материаловедение тугоплавких соединений”, 21-23 травня 2014 р., Київ, Україна. – С. 151. (*Особистий внесок здобувача: синтез нанокристалічних порошків, консолідація зразків, обробка результатів досліджень, підготовка тез до друку*).

11. **Смирнова-Замкова М. Ю.**, Марек І.О. Особливості ущільнення нанокристалічних порошків у системі $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$. Тези доповідей VIII-мої Міжнародної конференції молодих учених та спеціалістів «Зварювання та споріднені технології», 20-22 травня 2015 р. - С. 176. (*Особистий внесок здобувача: синтез нанокристалічних порошків, консолідація зразків, обробка результатів досліджень, підготовка тез до друку*).

12. **Смирнова-Замкова М. Ю.**, Марек І. О., Рубан О. К., Дуднік О. В. Випарники на основі Al_2O_3 для спрямованого транспорту лікарських речовин. Тезиси Международной научно-технической конференции «Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности», 28-29 апреля, Харьков 2015 г.- С. 24-26. (*Особистий внесок здобувача: синтез нанокристалічних порошків, консолідація зразків, обробка результатів досліджень, підготовка тез до друку*).

13. **Смирнова-Замкова М.Ю.**, Рубан О.К., Редько В.П., Дуднік О.В. Фізико-хімічні властивості нанокристалічного порошку на основі Al_2O_3 . Тезиси Международной научно-технической конференции «Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности», 11-12 мая, Харьков 2016, Украина. – С.22-23. (*Особистий внесок здобувача: синтез нанокристалічних порошків, обробка результатів досліджень, підготовка тез до друку*).

14. **Смирнова-Замкова М.Ю.**, Рубан О.К., Редько В.П., Дуднік О.В. The properties of ZTA powders, produced via combined method. Тези V-тої Міжнародної Самсонівської конференції “Матеріалознавство тугоплавких сполучень”, 24-25 травня 2016 р., Київ, Україна. – С.21. (*Особистий внесок здобувача: синтез нанокристалічних порошків, обробка результатів досліджень, підготовка тез до друку*).

15. **Смирнова-Замкова М.Ю.**, Рубан О.К., Редько В.П., Дуднік О.В. Властивості нанокристалічного порошку складу (мас.%) 90% Al_2O_3 – 10% ZrO_2 одержаного методом гідротермального синтезу / механічного змішування. Тези V-тої Наукової конференції «Нанорозмірні системи: будова, властивості, технології» НАНСИС-2016, 1-2 грудня 2016-12-07, Київ, Україна. - С.94. (*Особистий внесок здобувача: синтез нанокристалічних порошків, обробка результатів досліджень, підготовка тез до друку*).

16. **Смирнова-Замкова М.Ю.**, Рубан О.К., Биков О.І., Дуднік О.В. Physicochemical properties of nanocrystalline α - Al_2O_3 powder doped with hydrothermal powder ZrO_2 (Y_2O_3 , CeO_2). International research and practice conference: Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2017), 23-26 August 2017, Chernivtsi, Ukraine. – P.750. (*Особистий внесок здобувача: синтез нанокристалічних порошків, обробка результатів досліджень, підготовка тез до друку*).

17. **Смирнова-Замкова М.Ю.** Вплив температури обробки вихідних порошків на спікаємість ZTA-композитів. Тези I-ої міжнародної (XI-ої Української) наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених, 27-29 березня 2018, Вінниця.- С. 216. (*Особистий внесок здобувача: синтез нанокристалічних порошків, обробка результатів досліджень, підготовка тез до друку*).

18. **Смирнова-Замкова М.Ю.** Редько В.П., Рубан О.К., Дуднік О.В. Властивості нанокристалічного ZTA-порошку складу (мас.%) 70% Al_2O_3 – 30% $ZrO_2(Y_2O_3, CeO_2)$, одержаного комплексним методом. Тези XIII-ої конференції молодих вчених та аспірантів з актуальних питань хімії НКТ «Інститут монокристалів», 2-4 травня 2018, Харків.- С.57. (*Особистий внесок здобувача: синтез нанокристалічних порошків, обробка результатів досліджень, підготовка тез до друку*).

19. **Смирнова-Замкова М.Ю.**, Редько В.П., Рубан О.К., Дуднік О.В. Свойства ZTA-порошков, полученных гидротермальным методом в щелочной среде. Тези VI-ої Міжнародної Самсонівської конференції “Матеріалознавство тугоплавких сполучень”, 22-24 травня 2018, Київ. – С.103. (*Особистий внесок здобувача: синтез нанокристалічних порошків, обробка результатів досліджень, підготовка тез до друку*).

20. **Смирнова-Замкова М.Ю.** Свойства ZTA-порошков, полученных гидротермальным методом. Тези II –ої міжнародної (X II-ої Української) наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених, 19-21 березня 2019 р., Вінниця.-С. 140. (*Особистий внесок здобувача: синтез нанокристалічних порошків, обробка результатів досліджень, підготовка тез до друку*).

21. **Смирнова-Замкова М.Ю.**, Рубан О.К., Биков О.І., Марценюк І.С., Мосіна Т.В., Мелак Л.М., Дуднік О.В. Мікроструктурне проектування композитів системи

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$. Тези школи-конференції молодих вчених «Современное материаловедение: физика, химия, технологии (СМФХТ-2019)», 27-31 травня 2019 р., Ужгород, Водограй, Україна.-С. 217-218. (*Особистий внесок здобувача: синтез нанокристалічних порошків, обробка результатів досліджень, підготовка тез до друку*).

22. **Смирнова-Замкова М.Ю.**, Хоменко О.І. Закономірності зміни морфології ZTA-порошку при термічній обробці. Тези ХХ - ої міжнародної конференції студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії», 15-17 травня 2019, Київ.- С.162. (*Особистий внесок здобувача: синтез нанокристалічних порошків, обробка результатів досліджень, підготовка тез до друку*).

23. **Смирнова-Замкова М.Ю.**, Рубан О.К., Биков О.І., Дуднік О.В. Синтез та фізико-хімічні властивості гідротермального порошку системи $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$. Международная научно-техническая конференция «Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности», 14-15 мая 2019 года, Харьков, Украина. – С.23-24. (*Особистий внесок здобувача: синтез нанокристалічних порошків, обробка результатів досліджень, підготовка тез до друку*).

24. **Smyrnova-Zamkova M.Yu.**, Ruban O.K., Bykov O.I., Dudnik O.V. Physicochemical properties of nanocrystalline $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ powder doped with hydrothermal powder ZrO_2 (Y_2O_3 , CeO_2). VI International conference: HighMathTech 2019, 28-30 October, 2019, Kyiv, Ukraine. – P.131. (*Особистий внесок здобувача: синтез нанокристалічних порошків, обробка результатів досліджень, підготовка тез до друку*).

25. **Смирнова-Замкова М.Ю.**, Рубан О.К., Биков О.І., Дуднік О.В. Фізико-хімічні властивості гідротермального порошку складу (мас.%) $80\text{Al}_2\text{O}_3 - 20\text{ZrO}_2$ ($\text{Y}_2\text{O}_3, \text{CeO}_2$). Тези III - ої міжнародної (X III-ої Української) наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених, 25-27 березня 2020 р., Вінниця.-С. 123. (*Особистий внесок здобувача: синтез нанокристалічних порошків, обробка результатів досліджень, підготовка тез до друку*).

АНОТАЦІЯ

Смирнова-Замкова М.Ю. Вплив методів одержання на фізико-хімічні властивості нанокристалічних порошків системи $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія. Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, Київ, 2021.

Вперше гідротермальним синтезом у лужному середовищі (ГТС) та комбінованим методом гідротермального синтезу/механічного змішування (ГТСМ) одержано нанокристалічні і ультрадисперсні порошки на основі Al_2O_3 з високим вмістом ZrO_2 . Досліджено фізико-хімічні властивості (фазовий та хімічний склад, питома поверхня, розмір первинних частинок, морфологія, фактор форми) вказаних порошків в процесі термічної обробки в інтервалі

400–1450 °С. Визначено, що після ГТС в порошках утворились метастабільний F-ZrO₂ та бьоміт. При збільшенні вмісту ZrO₂ на 150 °С знижується температура фазового перетворення F-ZrO₂→Т-ZrO₂ і підвищується вірогідність утворення фази М-ZrO₂. При одержанні порошків ГТСМ фазове перетворення F-ZrO₂→Т-ZrO₂ проходить повністю вже в процесі механічного змішування. Особливості залежностей розміру первинних частинок та питомої поверхні порошків від температури термічної обробки свідчать про високу активність отриманих порошків до спікання. Відповідно до фактору форми показано прояв ефекту «топохімічної пам'яті» при термічній обробці порошків. Одержані порошки необхідні для створення високотехнологічних ZТА-композитів системи Al₂O₃–ZrO₂–Y₂O₃–CeO₂, у яких в жорсткій матриці Al₂O₃ дисперговано частинки твердого розчину на основі ZrO₂, сумісно легованого CeO₂ та Y₂O₃.

Ключові слова: Al₂O₃-ZrO₂-Y₂O₃-CeO₂, ZТА-композити, гідротермальний синтез у лужному середовищі, механічне змішування, фактор форми, твердий розчин на основі ZrO₂.

АННОТАЦИЯ

Смирнова-Замкова М.Ю. Влияние методов получения на физико-химические свойства нанокристаллических порошков системы ZrO₂-Y₂O₃-CeO₂-Al₂O₃. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия. – Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, Киев, 2021.

Впервые гидротермальным синтезом в щелочной среде (ГТС) и комбинированным методом гидротермального синтеза/механического смешивания (ГТСМ) получены нанодисперсные и ультрадисперсные порошки на основе Al₂O₃ с высоким содержанием ZrO₂. Исследованы физико-химические свойства (фазовый и химический состав, удельная поверхность, размер первичных частиц, морфология, фактор формы) указанных порошков в процессе термической обработки в интервале 400–1450 °С. Определено, что после ГТС в порошках образовались метастабильный F-ZrO₂ и бьомит. При увеличении содержания ZrO₂ температура фазового превращения F-ZrO₂→Т-ZrO₂ снижается на 150 °С и повышается вероятность образования М-ZrO₂. При получении порошков ГТСМ фазовое превращение F-ZrO₂→Т-ZrO₂ проходит полностью уже в процессе механического смешивания. Особенности зависимостей размера первичных частиц и удельной поверхности порошков от температуры термической обработки свидетельствуют о высокой активности полученных порошков к спеканию. Согласно фактору формы показано проявление эффекта «топохимической памяти» при термической обработке порошков. Полученные порошки необходимы для создания високотехнологических ZТА-композитов системы Al₂O₃–ZrO₂–Y₂O₃–CeO₂, в которых в жесткой матрице Al₂O₃ диспергированы частицы твердого раствора на основе ZrO₂, совместно легированного CeO₂ и Y₂O₃.

Ключевые слова: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$, ZTA-композиты, гидротермальный синтез в щелочной среде, механическое смешивание, фактор формы, твердый раствор на основе ZrO_2 .

ABSTRACT

Smyrnova-Zamkova M.Yu. Effect of production methods on physicochemical properties of nanocrystalline powders in the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ system. – Manuscript.

The Doctor of Philosophy (PhD) thesis by speciality 02.00.04 – physical chemistry. – Frantsevich Institute for Problems of Materials Sciences NAS of Ukraine, Kyiv, 2021.

For the first time, nanocrystalline and ultrafine powders based on Al_2O_3 with a high content of ZrO_2 were produced by hydrothermal synthesis in alkaline medium (HTS) and by the combined method of hydrothermal synthesis/mechanical mixing (HTSM). The physicochemical properties of powders (phase and chemical composition, specific surface area, size of primary particles, morphology, form factor) were investigated after thermal treatment in the temperature range 400–1450 °C.

The powders properties were studied by X-ray phase analysis (XRD) (DRON-3M powder diffractometer (Cu- K_α -radiation, Ni-filter), the scan rate varied from 1 to 4 deg/min.), differential thermal analysis (DTA) (derivatograph Q-1500 D, heating rate in the temperature range 20–1000 °C was 10 °C/min), scanning electron microscopy (scanning electron microscope with energy micro analyzer REM 106Y) (the carbon film was sprayed on the powder samples). The powders specific surface area was determined by the method of thermal adsorption-desorption of nitrogen (BET). The crystallite size were calculated by Scherer formula. The AMIC program ("Automatic Microstructure Analyzer") was used for the data processing of the powders morphology.

It was determined that metastable F- ZrO_2 as well as boehmite were formed in the powders after HTS. With increasing the ZrO_2 content, the temperature of phase transformation F- $\text{ZrO}_2 \rightarrow$ T- ZrO_2 decreases in 150 °C and the probability of M- ZrO_2 formation increases. With HTSM, the phase transformation F- $\text{ZrO}_2 \rightarrow$ T- ZrO_2 takes place completely during the mechanical mixing. According to temperature dependences of the size of primary particles and specific surface area of the powders, the high activity of the produced powders to sintering was found.

It was established that under heat treatment form factors of the powders obtained by both methods vary similarly to form factors of the initial blends. The powder "soft" agglomerates with a form factor of 0.9, which corresponds to polyhedral agglomerates of the regular shape, were formed.

The distribution of agglomerates by form factor depends on the physicochemical processes that take place in the powders during heat treatment. This confirms that with the same phase composition, the powder morphological features are determined by the production technology. The effect of "topochemical memory" during the powders heat treatment was shown.

The produced powders are promising for the designing of high-tech ZTA-composites of the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ system, in which particles of the solid solution based on ZrO_2 , costabilized by CeO_2 and Y_2O_3 , are dispersed in the Al_2O_3 rigid matrix.

Keywords: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$, ZTA-composites, hydrothermal synthesis in the alkaline medium, mechanical mixing, form factor, ZrO_2 -based solid solution