

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования  
«Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

На правах рукописи

**ЖИРЕНКИНА** **Нина Валерьевна**

**ТЕХНОЛОГИЯ СИНТЕЗА ПОРОШКОВ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ ДЛЯ  
ИЗГОТОВЛЕНИЯ ВЫСОКОПЛОТНОЙ КЕРАМИКИ**

2.6.14. Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Екатеринбург – 2022

Работа выполнена на кафедре редких металлов и наноматериалов Физико-технологического института ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина».

Научные руководители: доктор технических наук, доцент  
**Обабков Николай Васильевич**  
доктор технических наук  
**Карташов Вадим Викторович**

Официальные оппоненты: **Кашеев Иван Дмитриевич**,  
доктор технических наук, профессор,  
ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени  
первого Президента России Б.Н. Ельцина», г.  
Екатеринбург, профессор кафедры химической технологии  
керамики и огнеупоров;

**Верещагин Владимир Иванович**,  
доктор технических наук, профессор,  
ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский  
политехнический университет», г. Томск, профессор-  
консультант научно-образовательного центра Н.М.  
Кижнера;

**Комоликов Юрий Иванович**,  
кандидат технических наук,  
ФГБУН Институт физики металлов имени М.Н. Михеева  
Уральского отделения Российской академии наук, г.  
Екатеринбург, старший научный сотрудник лаборатории  
комплексных методов контроля.

Защита состоится «25» ноября 2022 г. в 14:00 ч на заседании диссертационного совета УрФУ 2.6.02.07 по адресу: 620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19, ауд. И-420 (зал Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»:  
<https://dissovet2.urfu.ru/mod/data/view.php?d=12&rid=3846>

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2022 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета

Семенищев Владимир Сергеевич

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность работы

В настоящее время керамика на основе диоксида циркония находит широкое применение во многих высокотехнологичных отраслях промышленности. Из диоксида циркония изготавливают огнеупорные и электроизоляционные изделия, изделия для химической промышленности, вакуумную технику, конструкционные детали для атомной энергетики, радиотехники, авиации и металлургии. Широкая область применения определяется множеством уникальных свойств, которыми обладает керамика на основе диоксида циркония, а именно: хорошая термостойкость, низкая теплопроводность, стабильность в вакууме, а также окислительной и восстановительной атмосферах, высокая химическая и биологическая инертность. Материалы на основе диоксида циркония широко используются для формирования различной функциональной керамики, в частности термобарьерных покрытий, биокерамики, а также электродов и электролитов для высокотемпературных электрохимических устройств. Оксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия, является наиболее распространенным электролитным материалом для твердооксидных топливных элементов из-за его высоких показателей ионной проводимости и электронного сопротивления в широком диапазоне парциальных давлений кислорода.

Развитие техники ведет к постоянному повышению требований к используемым материалам. Вследствие высокой температуры плавления диоксида циркония изделия на его основе изготавливают преимущественно при помощи керамической технологии, а именно, методами прессования, шликерного литья, прокатки, газотермического напыления, селективного лазерного плавления и спекания. Для получения керамических материалов, обладающих высокой плотностью и прочностью при использовании указанных методов необходимы исходные порошковые материалы с высоким потенциалом к спеканию. При этом к физико-химическим свойствам порошков на основе диоксида циркония предъявляется ряд требований, в первую очередь, целенаправленное формирование частиц заданного размера и удельной поверхности.

В промышленности одним из самых распространенных методов формования керамических заготовок на основе диоксида циркония является прессование, благодаря возможности получения продукта со стабильными свойствами при низких энергозатратах, высокой производительности и малых потерях материала. Сложной задачей является получение порошков стабилизированного диоксида циркония для формования высокоплотной керамики при пониженной температуре спекания. Однако, существуют специализированные марки порошков (например, марка TZ-3Y-E компании Tosoh, Япония), обеспечивающих получение плотной и прочной керамики методом холодного одностороннего прессования при температуре спекания

1350 °С. Признанными лидерами в области производства подобных материалов в мире являются японские компании Tosoh, DKKK и французская корпорация Saint-Gobain. В Российской Федерации сегодня не существует промышленного производства порошков стабилизированного диоксида циркония для прессования, отвечающих передовому уровню развития науки и техники, что сдерживает развитие, а также обуславливает зависимость высокотехнологичных областей российской экономики от импорта этих материалов. Исходя из вышеуказанного, весьма актуальной является необходимость разработки технологии синтеза порошков на основе диоксида циркония, применимых для получения высокоплотной и высокопрочной керамики методом прессования с последующей операцией спекания при пониженной температуре. Технология синтеза подобных порошковых материалов позволит изготавливать широкий спектр изделий на основе диоксида циркония, что внесёт вклад в развитие керамической промышленности РФ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 19-33-90292 Аспиранты).

#### **Степень разработанности темы**

На сегодняшний день керамическая технология диоксида циркония в целом хорошо разработана: предложено и исследовано большое количество методов синтеза порошковых материалов на основе диоксида циркония, подробно изучены процессы гидролиза, полимеризации, координирования циркония с различными анионами, исследованы фазовые превращения диоксида циркония, а также предложены и детально описаны механизмы формования и спекания этих порошков. При этом научно-технический прогресс в области материалов на основе диоксида циркония и технологий их изготовления не стоит на месте – крупнейшие мировые компании постоянно совершенствуют существующие технологии производства порошковых материалов, что подтверждается высокой патентной активностью в этой области на протяжении последних десятилетий. Анализ патентов показал, что усилия исследователей сосредоточены в основном на разработке и совершенствовании технологий синтеза высокодисперсных порошков диоксида циркония с размером частиц порядка 1–2 мкм, повышении удельной поверхности порошков, оптимизации их свойств для прессования, в частности, подборе добавок и температуры предварительной обработки. В целом, проблема создания порошковых материалов для получения высокоплотной и прочной керамики на основе диоксида циркония заключается в получении уникального сочетания физико-химических свойств порошков. Эти свойства должны обеспечивать высокую интенсивность процессов массопереноса даже при относительно низких для керамики на основе диоксида циркония температурах спекания до 1500 °С. На сегодняшний день вопрос подбора такого сочетания свойств порошковых материалов на основе диоксида циркония недостаточно освещен в научно-

технической литературе. В рамках диссертационной работы выполнено комплексное исследование влияния свойств порошков диоксида циркония, в том числе размера частиц, удельной поверхности, фазового состава, электрокинетических свойств и содержания сульфат-ионов на характеристики керамики, полученной методом холодного одноосного прессования (ХОП) с последующим спеканием при пониженной температуре и предложено объяснение этих закономерностей.

### **Цель и задачи работы**

Цель работы – разработка технологии синтеза порошков на основе диоксида циркония для получения высокоплотной и прочной керамики методом холодного одноосного прессования с дальнейшим спеканием при пониженной температуре.

Для достижения цели необходимо решить следующие задачи:

1 Провести синтез порошков диоксида циркония методом контролируемого двухструйного осаждения (КДО) при варьировании значения рН осаждения и условий обработки осадков (промывки и гидротермальной обработки), а также добавления сульфат-ионов.

2 Исследовать влияния свойств порошков диоксида циркония, в том числе размера частиц, удельной поверхности, фазового состава, рН точки нулевого заряда и содержания сульфат-ионов на характеристики керамики, полученной методом ХОП с последующим спеканием при температуре 1350 °С при добавлении оксида иттрия на стадии помола.

3 Синтезировать порошки диоксида циркония, стабилизированные оксидом иттрия, методом КДО при варьировании значения рН осаждения и условий обработки осадков, а также добавления сульфат-ионов. Изучить влияние свойств порошков на характеристики керамики.

4 Исследовать влияние температуры обжига порошков диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, и длительности помола перед стадией распылительной сушки на характеристики керамики.

5 Разработать технологическую схему изготовления порошков на основе диоксида циркония для получения высокоплотной и прочной керамики при пониженных температурах спекания и наработать опытный образец порошка. Провести сравнительные испытания опытного порошка и импортного порошка марки TZ-3Y-E компании Tosoh в ходе формирования керамики методом ХОП, а также испытание механических свойств керамики.

### **Научная новизна работы**

1 Впервые установлено, что добавка сульфат-ионов перед осаждением гидратированного диоксида циркония в сочетании с промывкой и гидротермальной обработкой полученных осадков вызывают увеличение удельной поверхности порошков диоксида циркония от 2 до 44 м<sup>2</sup>/г, снижение среднего массового диаметра частиц порошков от 135 до 5,6 мкм, снижение значения рН<sub>ТНЗ</sub> от 8,5 до 2,3. При этом изменение рН КДО от 3 до 8 приводит к существенно менее

значимому изменению значений удельной поверхности, среднего массового диаметра частиц порошков и значения  $pH_{ТНЗ}$  (разброс составляет от 2 до 18 м<sup>2</sup>/г, от 14 до 155 мкм и от 7 до 8,5 ед. pH соответственно).

2 Выявлено влияние содержания сульфат-ионов в порошках диоксида циркония на свойства керамики, сформированной при добавлении оксида иттрия на стадии помола: увеличение содержания SO<sub>4</sub>-ионов до 2,38 мас. % приводит к снижению значения  $pH_{ТНЗ}$  от 8,5 до 2,3 ед. и вызывает частичное растворение оксида иттрия на стадии помола порошков в водной среде, что в свою очередь обеспечивает увеличение содержания тетрагональной модификации диоксида циркония в керамике от 35 до 91 ат. %, а также повышение плотности керамики от 89,5 до 96,5 % от теоретической и прочности от 85 до 585 МПа.

3 Обнаружено явление уменьшения среднего массового диаметра частиц порошков сульфатированного диоксида циркония, стабилизированных оксидом иттрия, от 36,5 до 1,1 мкм при увеличении температуры термообработки от 900 до 1100 °С, сопровождающееся увеличением доли моноклинной модификации диоксида циркония от 12 до 48 ат. % и снижением содержания сульфат-ионов от 1,13 до 0,14 мас. % и удельной поверхности от 29 до 9 м<sup>2</sup>/г. Также увеличение температуры термообработки порошков приводит к повышению прочности керамики от 400 до 620 МПа, что было объяснено увеличением доли моноклинной фазы.

#### **Теоретическая значимость работы**

1 Установлено, что удаление сульфат-ионов из сульфатированного диоксида циркония вызывает тетрагонально-моноклинное превращение, сопровождающееся увеличением объема элементарной ячейки решетки и приводящее к дезагрегации частиц до субмикронного размера.

2 Обнаружено, что содержание сульфат-ионов на уровне 0,6–2 мас. % в порошке диоксиде циркония вызывает снижение значения pH точки нулевого заряда за счет формирования поверхностных кислотных центров, что способствует более гомогенному распределению иттрия в процессе помола вследствие частичного растворения, что в свою очередь сопровождается существенным повышением плотности и прочности и содержания тетрагональной фазы диоксида циркония в керамике после спекания. При этом содержание сульфат-ионов в керамике составляет менее 0,0005 ат. %.

#### **Практическая значимость работы**

1 Разработана технология изготовления порошков на основе диоксида циркония для получения высокоплотной и прочной керамики методом холодного прессования, отвечающая требованиям мирового уровня. Подобные порошки используются для изготовления фильер, функциональной керамики, режущего инструмента, дисков для CAD/CAM технологии, а также электролитов твердооксидных топливных элементов. Разработанная технология отличается параметрами стадий формирования гидрокосульфата циркония, гидролиза суспензии

гидроксосульфата циркония в условиях КДО, обработки осадков гидратированного диоксида циркония. Технология отличается простотой используемого оборудования, относительно низкими требованиями к сырьевым материалам, не требует дорогостоящих реагентов, что в целом обеспечивает возможность быстрого масштабирования.

2 Предложен способ получения высокодисперсных порошков стабилизированного диоксида циркония с мономодальным распределением частиц по размерам с модальным диаметром менее 1 мкм за счет сульфатизации гидратированного диоксида циркония в гидротермальных условиях и последующей термообработки осадков при температуре до 1100 °С включительно.

3 Предложен способ получения порошков гидратированного диоксида циркония с высокой удельной поверхностью на уровне 600 м<sup>2</sup>/г, которые могут быть применены в качестве катализаторов, сорбентов, а также прекурсоров для получения порошков диоксида циркония с высокой удельной поверхностью (патент РФ № 2765924 «Способ получения порошков гидратированного оксида циркония, обладающих высокой удельной поверхностью»).

#### **Методология и методы исследования**

Для выявления комплекса свойств порошковых материалов, обеспечивающих получение высокоплотной и прочной керамики при пониженных температурах спекания, синтезированы порошки диоксида циркония, обладающие различными сочетаниями размеров частиц, удельной поверхности, фазового состава, электрокинетических свойств и содержанием сульфат-ионов. Синтез порошков проводили методом контролируемого двухструйного осаждения при постоянном значении pH от 3 до 8 с шагом в единицу и отклонением от заданного значения не более 0,2. Для существенного изменения параметров удельной поверхности, гранулометрического и фазового состава проводили модифицирование условий синтеза: осаждение гидратированного оксида циркония с добавкой сульфат-ионов; дополнительная промывка осадков после осаждения водным раствором аммиака с последующей гидротермальной обработкой. Порошки предварительно измельчали в бисерной мельнице с добавлением 5 мас. % оксида иттрия и 0,25 мас. % оксида алюминия. Затем их сфероидизировали методом распылительной сушки. Полученные гранулы формовали методом холодного одноосного прессования с последующим спеканием керамических заготовок при температуре 1350 °С. На основании анализа результатов были определены условия синтеза и комплекс свойств порошков, обеспечивающие получение плотной и прочной керамики при введении оксида иттрия на стадии помола.

Дополнительно синтезирована серия порошков стабилизированного 5 мас. % оксида иттрия диоксида циркония методом соосаждения гидратированного оксида циркония и гидроксида иттрия в условиях КДО. Порошки подвергали помолу в бисерной мельнице с

добавлением 0,25 мас. % оксида алюминия. После помола их также сфероидизировали методом распылительной сушки, гранулы формовали методом холодного одноосного прессования с последующим спеканием керамических заготовок при температуре 1350 °С. На основании анализа свойств керамики были определены условия синтеза и сочетание свойств порошков стабилизированного 5 мас. % оксида иттрия диоксида циркония для получения плотной и прочной керамики.

Гранулометрический состав порошков на основе диоксида циркония определяли методом лазерной дифракции с помощью прибора Analysette 22 NanoTecPlus analyser (Fritsch). Удельную поверхность и пористость порошков оксидов исследовали методом низкотемпературной адсорбции/десорбции азота с помощью прибора Nova Series 1200e (Quantachrome Instruments). Форму и морфологию частиц порошков изучали с использованием оптического микроскопа Olympus GX-71 и сканирующего электронного микроскопа AURIGA CrossBeam (Carl Zeiss Group). Значения  $pH_{ТНЗ}$  образцов определяли методом массового потенциометрического титрования путем построения зависимостей значений pH водной части суспензий, изготовленных на основе водного раствора  $KNO_3$  (0,1 моль/л) с кислым и щелочным значением pH навесок порошков диоксида циркония от концентрации твердого вещества в суспензии. Содержание сульфат-ионов в оксидах устанавливали методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой на спектрометре Optima 2100 DV (PerkinElmer, США). Фазовый состав оксидных порошков и керамических образцов идентифицировали при помощи дифрактометра XPertPro MPD. Содержание серы в керамике определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа при помощи спектрометра ARL ADVANT'X 4200W (Thermo Fisher Scientific, США). Плотность керамических заготовок измеряли методом гидростатического взвешивания в дистиллированной воде. Для определения механической прочности керамики проводили испытания на трехточечный изгиб. Твердость определяли по методу Виккерса и трещиностойкость рассчитывали через измерение длины радиальных трещин у отпечатков после внедрения в образец индентора Виккерса.

#### **Положения, выносимые на защиту:**

1 Закономерности влияния условий синтеза гидратированного диоксида циркония методом КДО (pH осаждения, промывки и гидротермальной обработки, добавки сульфат-ионов) на свойства порошков диоксида циркония.

2 Закономерности влияния свойств порошков диоксида циркония на характеристики керамики, изготовленной методом холодного одноосного прессования с последующим спеканием при температуре 1350 °С при добавлении оксида иттрия на стадии помола.

3 Закономерности влияния свойств порошков стабилизированного 5 мас. % оксида иттрия диоксида циркония на характеристики керамики, полученной методом холодного одноосного прессования с последующим спеканием при температуре 1350 °С.

4 Закономерности влияния температуры обжига и длительности помола на свойства стабилизированного 5 мас. % оксида иттрия диоксида циркония, полученного с добавкой сульфат-ионов, а также на свойства керамики на его основе.

5 Технологическая схема синтеза порошков на основе оксида циркония для изготовления высокоплотной и прочной керамики при пониженной температуре спекания.

6 Результаты сравнительных испытаний механических свойств керамики, полученной методом холодного одноосного прессования при температуре спекания 1350 °С из порошков производства фирмы Tosoh (Япония) и порошков, полученных в соответствии с разработанной технологией.

### **Степень достоверности**

Достоверность результатов диссертационной работы обеспечена использованием современных средств исследования физико-химических свойств порошков и механических свойств керамики и соответствуют широко публикуемым научно-технологическим и научно-теоретическим данным, изложенным в литературе.

### **Апробация результатов**

Результаты работы представлены на следующих научных конференциях и симпозиумах: «Люльевские чтения: одиннадцатая межрегиональная отраслевая научно-техническая конференция» (20-22 марта 2018 г., г. Екатеринбург); V Международная молодежная научная конференция, посвященная памяти Почетного профессора УрФУ В.С. Кортова «Физика. Технологии. Инновации ФТИ-2018» (14-18 мая 2018 г., г. Екатеринбург); XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (6-10 сентября 2019 г., г. Санкт-Петербург); VII Международная молодежная научная конференция, посвященная 100-летию Уральского федерального университета «Физика. Технологии. Инновации ФТИ-2020» (18-22 мая 2020 г., г. Екатеринбург); VIII Международная молодежная научная конференция «Физика. Технология. Инновации. ФТИ-2021» (17-21 мая 2021 г., г. Екатеринбург); IX Международная молодежная научная конференция, посвященная 100-летию со дня рождения профессора С. П. Распопина «Физика. Технологии. Инновации ФТИ-2020» (16-20 мая 2022 г., г. Екатеринбург).

### **Публикации**

Основные положения и результаты диссертационной работы представлены в 19 научных публикациях, в том числе 12 статей в научных журналах, рекомендованных ВАК РФ, входящих в международные базы Scopus и Web of Science; патент РФ на изобретение; 6 тезисов докладов на международных и российских научных конференциях.

### **Личный вклад автора**

В диссертации представлены результаты исследований, выполненных непосредственно автором или при его личном участии. Автором проведен теоретический анализ, систематизация и обсуждение полученных экспериментальных данных. Обсуждение результатов проходило при участии автора работы под руководством докторов технических наук **Обабкова Н.В.**, Карташова В.В. и консультации кандидата химических наук Машковцева М.А. Автор работы принимала непосредственное участие в подготовке и оформлении научных публикаций.

### **Структура и объем диссертации**

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка сокращений и списка использованных источников, включающего 141 наименование. Работа изложена на 159 страницах машинописного текста, содержит 84 рисунка, 23 таблицы и 7 приложений.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Во **введении** обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследования, изложена научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, а также основные положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** приведен литературный обзор применения керамических материалов на основе диоксида циркония, основные закономерности влияния свойств исходных порошков, дополнительных обработок и добавок на процессы формования и спекания керамики. Проведен обзор патентов крупных мировых производителей порошков на основе диоксида циркония для получения высокоплотной керамики. Рассмотрены основные технологии синтеза порошков на основе диоксида циркония. Показано, что метод контролируемого двухструйного осаждения (КДО) обладает преимуществами по сравнению с традиционными методами прямого и обратного осаждения и позволяет регулировать размер и форму частиц, удельную поверхность и пористость порошковых материалов на основе диоксида циркония за счет варьирования значения рН осаждения. Выбраны направления исследования.

Во **второй главе** представлены методики синтеза порошковых материалов и проведения обработок осадков гидратированного диоксида циркония, гранулирования порошков, формования и спекания керамических заготовок. Также описаны методики исследования основных характеристик синтезированных порошков и керамических заготовок.

В **третьей главе** представлены результаты исследования основных свойств порошка для изготовления высокоплотной керамики на основе диоксида циркония марки TZ-3Y-E крупнейшего мирового производителя японской компании Tosoh. Выполнено комплексное исследование влияния свойств порошков диоксида циркония на характеристики керамики, полученной методом холодного одноосного прессования с последующим спеканием при

температуре 1350 °С при добавлении оксида иттрия на стадии помола. Отдельно изучено влияние промывки, гидротермальной обработки (ГТО) и добавки сульфат-ионов на свойства порошков диоксида циркония.

На первом этапе показано, что частицы порошка TZ-3Y-E компании Tosoh имеют глобулярную форму и размер от 5 до 100 мкм, которые состоят из слабосвязанных первичных частиц размером около 20 нм, удельную поверхность 14 м<sup>2</sup>/г, объем пор 0,028 мл/г, содержат 72,5 тетрагональной и 27,5 % моноклинной фазы диоксида циркония.

На втором этапе были синтезированы 4 серии порошков диоксида циркония, обладающих различными сочетаниями размера частиц, удельной поверхности, фазового состава, значений рН точки нулевого заряда (рН<sub>ТНЗ</sub>) и содержания сульфат-ионов. Первая серия синтезирована методом КДО при постоянных значениях рН от 3 до 8 с шагом в единицу рН без дополнительных обработок осадка перед фильтрацией, сушкой и обжигом (серия обозначена Zr-pH). Для образцов второй серии после осаждения проводили промывку осадков при рН=8 с последующей гидротермальной обработкой (Zr-pH-Pg). Для образцов третьей серии перед осаждением к раствору оксонитрата циркония добавляли серную кислоту до соотношения Zr/SO<sub>4</sub>=1/0,5. Полученную таким образом суспензию гидросульфата циркония использовали для осаждения гидратированного оксида циркония методом КДО при различных значениях рН (Zr-pH-S). Образцы четвёртой серии синтезировали также, как и образцы третьей серии, однако после осаждения гидратированного диоксида циркония проводили промывку осадков при рН=8 с последующей гидротермальной обработкой (Zr-pH-S-Pg).

На рисунке 1 приведены зависимости значений среднего массового диаметра частиц (D [4,3]), рН<sub>ТНЗ</sub>, удельной поверхности частиц диоксида циркония и относительной плотности керамических заготовок на основе синтезированных порошков от рН осаждения для четырех серий образцов. Для серии Zr-pH осаждение при значениях рН от 4 до 6 приводит к формированию плотных агрегатов, которые не агломерируют в ходе сушки и обжига; при значениях рН, равных 3, 7, 8 – к формированию частиц с высоким содержанием воды и солей, что сопровождается плотным агрегированием частиц в процессе сушки и обжига. Все образцы серии обладают низкими значениями удельной поверхности от 1,8 до 18 м<sup>2</sup>/г и высокими значениями рН<sub>ТНЗ</sub> 7,9–8,5. Керамические заготовки после спекания серии Zr-pH обладают низкой относительной плотностью, при этом с возрастанием значения удельной поверхности порошков наблюдается увеличение плотности заготовок. Для керамических заготовок серии Zr-pH характерны низкие значения прочности на трехточечный изгиб от 40 до 80 МПа, твёрдости (HV<sub>10</sub>) от 46 до 311, доля тетрагональной фазы 29–32 %.

Промывка и гидротермальная обработка осадков (серия Zr-pH-Pg) приводят к повышению удельной поверхности порошков диоксида циркония до 12–32 м<sup>2</sup>/г и снижению значения рН<sub>ТНЗ</sub>

до уровня от 4 до 6,5, а также к уменьшению размеров частиц, осажденных при значениях pH 3, 7, 8. Слабоагрегированные порошки легко измельчались до меньшего размера перед распылительной сушкой, что приводило к формированию более однородной плотности заготовки после прессования, а высокая удельная поверхность частиц диоксида циркония повышала активность порошков к спеканию. В совокупности это позволило повысить плотность керамики до 77,6–97 % от теоретической, прочность до 110–275 МПа и твердость до 300–977 (HV<sub>10</sub>). Содержание тетрагональной фазы в заготовках в целом увеличилось, однако осталось на низком уровне от 31 до 67 %.

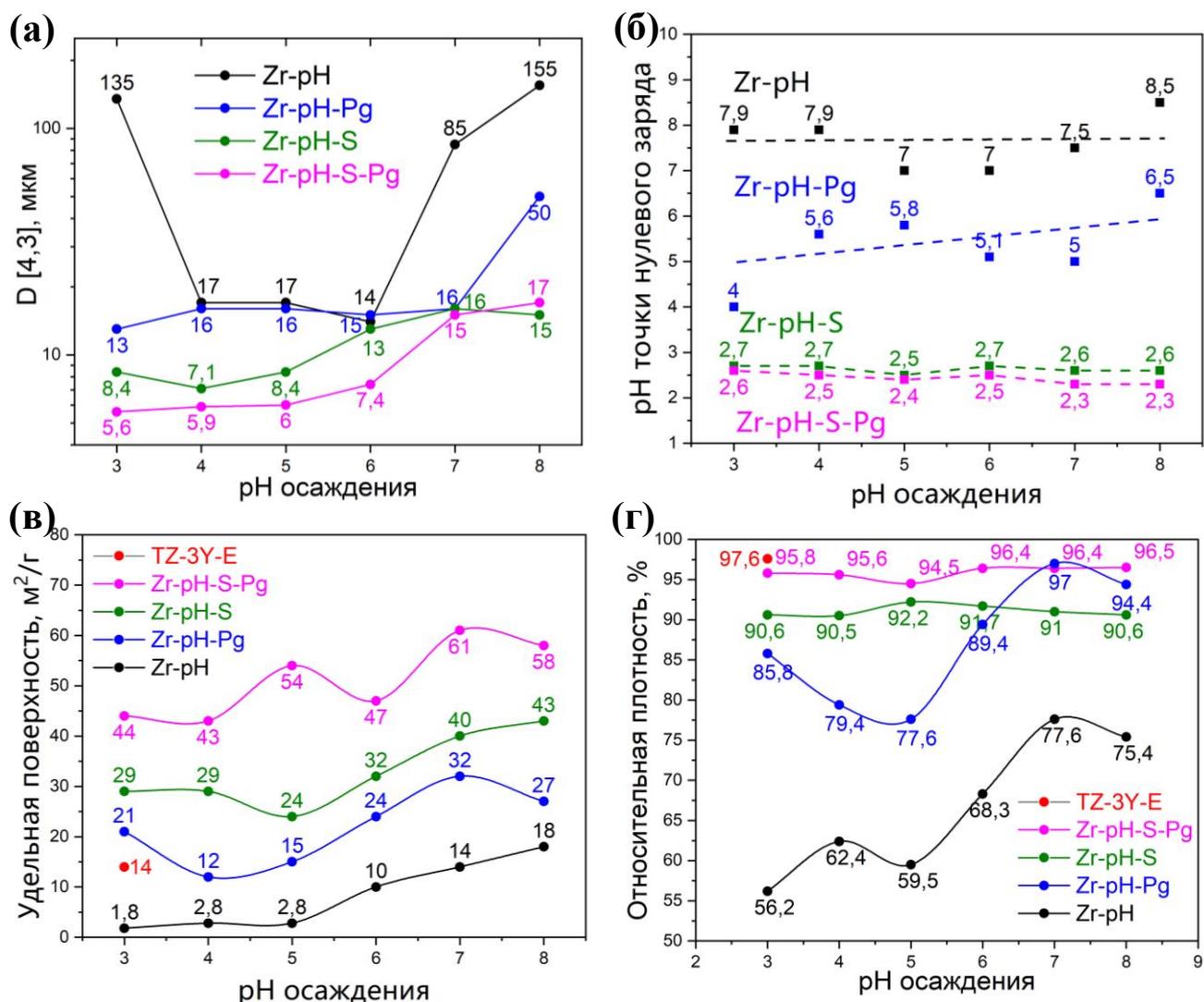


Рисунок 1 – Средние массовые диаметры частиц (а), pH точки нулевого заряда (б), удельная поверхность (в), относительная плотность керамических заготовок (г) в зависимости от pH осаждения для 4 серий образцов

Добавка сульфат-ионов перед осаждением гидратированного оксида циркония (серия Zr-pH-S) приводит к снижению размеров частиц как в процессе осаждения, так и в ходе сушки и обжига. В результате размер частиц порошков диоксида циркония серии Zr-pH-S после обжига составляет 7,1–16 мкм, также образцы имеют высокие значения удельной поверхности от 29 до

43 м<sup>2</sup>/г, вероятно, за счёт специфической адсорбции сульфат-ионов на поверхности частиц. При этом наблюдается резкое снижение рН<sub>ТНЗ</sub> до 2,5–2,7, что обусловлено остаточным содержанием сульфат-ионов в образцах после обжига 1,1–1,7 мас. %. Керамические заготовки Zr-pH-S характеризуются высоким содержанием тетрагональной фазы 83,2–93,5 %, что обусловлено более однородным распределением иттрия вследствие частичного химического растворения оксида иттрия в процессе помола благодаря низкому значению рН<sub>ТНЗ</sub> оксидов. Высокое содержание тетрагональной фазы в керамических заготовках согласуется с высокими значениями относительной плотности 90,5–92,2 % и прочности 400–580 МПа.

Добавка сульфат-ионов перед осаждением гидратированного диоксида циркония с последующей промывкой и гидротермальной обработкой осадков после осаждения (серия Zr-pH-S-Pg) приводит к снижению размеров частиц диоксида циркония до 5,6–17 мкм, а также повышению удельной поверхности до 43–61 м<sup>2</sup>/г за счёт отмывки от нитрат-ионов и последующей плавной дегидратации частиц в процессе ГТО. В работе показано увеличение содержания сульфат-ионов в порошках диоксида циркония до 1,3–2,4 % вследствие формирования более прочных связей сульфатов с гидратированным оксидом циркония в процессе ГТО. Увеличение количества сульфат-ионов в диоксиде циркония снижает значение рН<sub>ТНЗ</sub> до уровня 2,3–2,6, обуславливая низкий рН шликера, способствует частичному растворению оксида иттрия, что приводит к увеличению степени стабилизации тетрагональной фазы в керамике до 92 %. Наибольшие значения относительной плотности 94,5–96,5 %, прочности 465–610 МПа, твёрдости 716–1099 (HV<sub>10</sub>) керамических заготовок обусловлены комплексом свойств исходных порошков.

Показано, что синтез без дополнительных обработок приводит к получению керамики с пониженными характеристиками, возможно, ввиду затрудненного массопереноса при спекании керамики. Проведение промывки с ГТО повышает плотность керамики, однако, небольшая прочность связана с низкой степенью стабилизации тетрагональной фазы. Осаждение с добавкой сульфат-ионов приводит к повышению прочности керамики. Наиболее важным фактором, определяющим высокую плотность и прочность керамических заготовок при изготовлении керамики с добавкой оксида иттрия на стадии помола, является низкое значение рН<sub>ТНЗ</sub>, обуславливающее большую степень стабилизации тетрагональной фазы за счёт частичного растворения оксида иттрия.

В таблице 1 приведены свойства порошков диоксида циркония Zr-8-S-Pg, обожжённого при температуре 800–1100 °С и сформированных из них керамических заготовок. Увеличение температуры обжига порошков диоксида циркония приводит к снижению удельной поверхности с 58 до 5 м<sup>2</sup>/г, увеличению рН<sub>ТНЗ</sub> с 2,3 до 6,7 в связи со снижением количества сульфат-ионов с 2,38 до 0,42 мас.%, что приводит к меньшей степени растворения оксида иттрия в процессе

помола, менее гомогенному распределению оксида иттрия для стабилизации решетки диоксида циркония. При охлаждении керамики после спекания из-за неравномерного распределения иттрия происходит переход нестабилизированной иттрием части диоксида циркония в моноклинную модификацию, что сопровождается увеличением объема элементарной кристаллической ячейки, вызывает растрескивание керамики и снижение механической прочности.

Таблица 1 – Свойства порошков диоксида циркония Zr-8-S-Pg, обожженного при температуре 800–1100 °С и сформированных из них керамических заготовок

Температура обжига порошка, °С	Порошок				Керамические заготовки			
	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	D [4,3], мкм	SO <sub>4</sub> -ионы (мас. %)	pH <sub>ТНЗ</sub>	Относительная плотность, %	Прочность, МПа	Твёрдость (HV <sub>10</sub> )	Доля t-ZrO <sub>2</sub> , %
800	58	17,4	2,38	2,3	Порошки не прессовались			
900	26,8	14,4	0,63	3,8	96,5	585	1225	91,8
1000	13,2	16,2	0,54	4,6	93,5	230	1035	42
1100	5,1	18,6	0,42	6,7	89,5	85	805	34,2

Варьирование условий синтеза методом КДО: pH осаждения, добавки сульфат-ионов, промывки и гидротермальной обработки осадков позволило определить важнейшие свойства оксида циркония для получения высокоплотной керамики при добавке оксида иттрия на стадии помола. Из синтезированных порошков получена керамика с высокой плотностью 96,5 % от теоретической (плотность керамики из порошка TZ-3Y-E (Tosoh) 97,6 %), прочностью 585 МПа и твёрдостью 1225 (HV<sub>10</sub>) при формовании керамики методом ХОП с последующим спеканием при 1350 °С. Основной проблемой технологии является наличие в керамике моноклинной фазы диоксида циркония на уровне 8 % после спекания вследствие неомогенного распределения иттрия.

В четвертой главе изучен вопрос влияния свойств порошков стабилизированного иттрием диоксида циркония на характеристики керамики, полученной методом холодного одноосного прессования с последующим спеканием при температуре 1350 °С. Отдельно рассмотрено влияние температуры обжига и длительности помола на свойства порошков стабилизированного диоксида циркония и керамики на его основе.

Так как при введении оксида иттрия в помол не удалось добиться полной степени стабилизации керамики на основе диоксида циркония, была синтезирована серия порошков стабилизированного иттрием диоксида циркония методом соосаждения при значении pH=8. Синтезированы четыре образца: без дополнительных обработок (5Y); промывка и ГТО после

соосаждения (5Y-Pg); с добавкой сульфат-ионов (5Y-S); с добавкой сульфат-ионов, промывкой и ГТО (5Y-S-Pg).

Свойства порошков, обожжённых при 900 °С, и сформированных из них керамических заготовок приведены в таблице 2. Показано, что образцы, полученные методом соосаждения, характеризуются большей степенью стабилизации тетрагональной фазы. Размер частиц стабилизированного диоксида циркония выше, чем нестабилизированного, вследствие высокой склонности к агрегации в процессе дегидратации и термической обработки, вероятно из-за иттрия, который адсорбируется на поверхности гидратированного диоксида циркония и выступает в качестве адгезионной связки частиц. Соосаждение с иттрием незначительно повлияло на удельную поверхность порошков. Увеличение  $p_{H_{TnZ}}$  до 4,4–4,9 для порошков, соосажденных с сульфат-ионами, по сравнению с нестабилизированными порошками, связано с частичным растворением оксида иттрия при измерении, для которого характерно высокое значение  $p_{H_{TnZ}}$  около 10, а также за счет удерживания иттрием сульфат-ионов ввиду большой способности к координации с сульфат-ионами. ГТО приводит к сегрегации фаз циркония и иттрия, вследствие чего стабилизация тетрагональной фазы происходит в меньшей степени. Как и для керамики, изготовленной из порошков, в которые  $Y_2O_3$  вводили на стадии помола, керамические образцы, синтезированные путем КДО сульфатированных осадков с последующей промывкой и ГТО, имели прочность 400 МПа. Следует отметить, что прочность образца Zr-8-S-Pg 900 °С была выше и составила 585 МПа.

Для керамики, сформированной из порошка 5Y, содержащей 100 % фазы тетрагонального диоксида циркония, характерна низкая плотность, тогда как для керамики, сформированной из образцов 5Y-Pg и 5Y-S-Pg, содержащих 14 и 12 % фазы моноклинного диоксида циркония, плотность значимо выше. Это можно объяснить частным случаем эффекта Хедвелла, который заключается в повышении реакционной способности и скорости реакции при полиморфных превращениях, благодаря временной нестабильности кристаллической решетки.

Таблица 2 – Свойства порошков оксидов, обожженных при 900 °С и сформированных из них керамических заготовок

	Порошок				Керамические заготовки			
	Доля t-ZrO <sub>2</sub> , %	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	$p_{H_{TnZ}}$	D [4,3], мкм	Относительная плотность, %	Прочность, МПа	Твёрдость (HV <sub>10</sub> )	Доля t-ZrO <sub>2</sub> , %
5Y	100	14	6,1	215	92,2	385	863	96,3
5Y-Pg	86,2	29	6,6	276	95,5	255	1143	94,8
5Y-S	48,5	33	4,4	63	81,9	240	507	91,7
5Y-S-Pg	88,3	29	4,9	23	96,8	400	1224	97,3

Влияние температуры обжига на свойства стабилизированных порошков диоксида циркония и сформированной из них керамики рассмотрено на примере образца 5YZr-S-Pg. На рисунке 2 показаны средние массовые диаметры частиц и доля моноклинной фазы (а), содержание  $SO_4^{2-}$  ионов и удельная поверхность (б) образца 5YZr-S-Pg в зависимости от температуры обжига порошков. Повышение температуры обжига порошков от 800 до 1100 °С приводит к росту доли моноклинной фазы от 8,4 до 48,2 %. Вероятно, увеличение доли моноклинного диоксида циркония происходит из-за уменьшения количества дефектов структуры, а также снижения содержания сульфат-ионов, стабилизирующих тетрагональную модификацию. Существенное понижение удельной поверхности от 61 до 9 м<sup>2</sup>/г свидетельствует об уменьшении удельного количества поверхностных дефектов. В свою очередь, увеличение доли моноклинной структуры диоксида циркония с 17 до 48 % вызывает дезагрегацию частиц порошка до среднего размера 1,1 мкм вследствие механических напряжений, вызванных увеличением объема решетки диоксида циркония на 4,5 % при тетрагонально-моноклинном переходе.

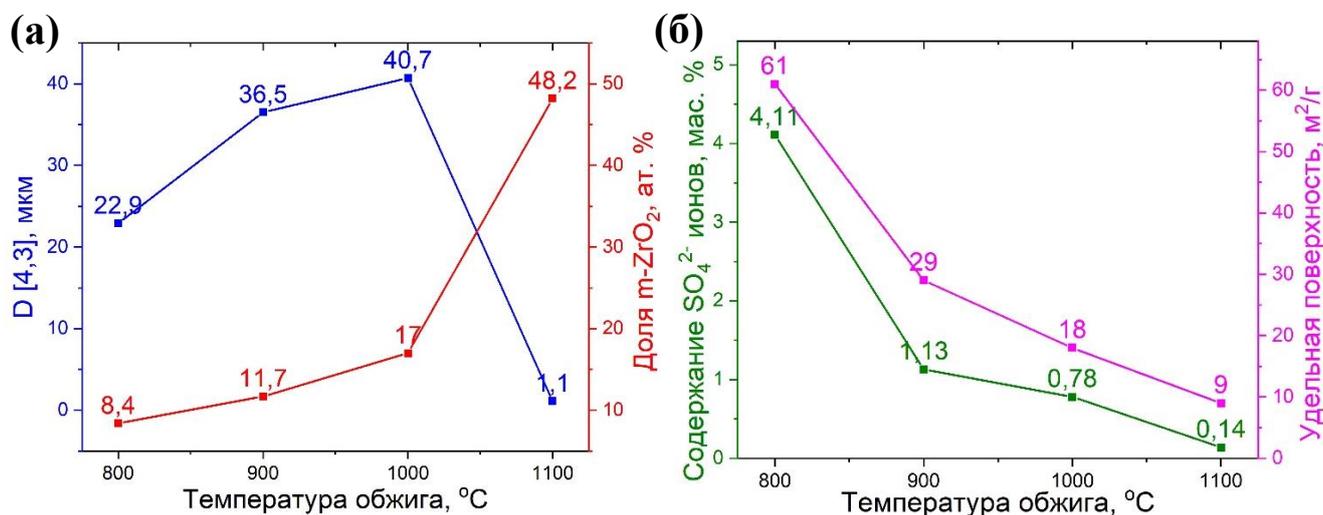


Рисунок 2 – Средние массовые диаметры частиц и доля моноклинной фазы (а), содержание  $SO_4^{2-}$  ионов и удельная поверхность (б) образца 5YZr-S-Pg в зависимости от температуры обжига порошков

Свойства керамических заготовок, изготовленных из порошков 5YZr-S-Pg, обожженных при температуре 900–1100 °С, приведены в таблице 3. С ростом температуры обжига порошков в структуре диоксида циркония повышается доля моноклинной фазы вплоть до 48 %. Увеличение прочности керамики с ростом температуры обжига порошков может быть обусловлено возрастанием содержания в ней количества фазы моноклинного диоксида циркония, который может выступать в качестве упрочняющей добавки.

Для повышения содержания тетрагональной фазы в керамическом образце 5Y-S-Pg-1100 проводили предварительную механоактивацию сульфатированных соосажденных порошков, варьируя длительность их помола в бисерной мельнице.

Таблица 3 – Свойства керамических заготовок, изготовленных из порошков 5Y-Zr-S-Pg, обожженных при температуре 900–1100 °С

Температура обжига порошка, °С	Относительная плотность керамики, %	Прочность керамики, МПа	Твёрдость, (HV <sub>10</sub> )	K <sub>IC</sub> , МПа*м <sup>0,5</sup>	Доля t-ZrO <sub>2</sub> , %	ОКР t-ZrO <sub>2</sub> , нм
900	96,8	400	1250	7,4	97,3	48
1000	97,7	450	1320	8,5	97,1	90
1100	95,8	620	1210	7,9	91,6	20

Влияние времени помола в бисерной мельнице на свойства керамических заготовок образца 5Y-S-Pg-1100 представлено в таблице 4. В процессе помола происходит механоактивация порошковой смеси, что повышает активность массопереноса при спекании керамики. С увеличением длительности помола заметно увеличиваются значения ОКР для тетрагонального диоксида циркония. Тем самым можно предположить, что в керамике происходит рост зерен. Помол порошка в течение 12 часов приводит к повышению содержания тетрагональной фазы до 98 % в керамике и к росту относительной плотности до 98,5 % (выше, чем у образца TZ-3Y-E (Tosoh) – 97,6 %).

Таблица 4 – Влияние времени помола в бисерной мельнице на свойства керамических заготовок образца 5Y-S-Pg-1100

Время помола, ч.	Относительная плотность, %	Прочность, МПа	Твёрдость, HV <sub>10</sub>	K <sub>IC</sub> , МПа*м <sup>0,5</sup>	Доля t-ZrO <sub>2</sub> , %	ОКР t-ZrO <sub>2</sub> , нм
2	95,8	620	1210	8,6	91,6	20
6	97,3	650	1220	8,3	92,1	31
12	98,5	700	1290	6,0	98,2	50

В пятой главе предложена технологическая схема синтеза порошков на основе диоксида циркония для изготовления высокоплотной керамики при пониженной температуре спекания, разработанная на основании результатов исследований, представленных в 3 и 4 главе диссертации. При использовании разработанной технологии синтезирован опытный образец порошка и проведены его испытания в сравнении с порошком марки TZ-3Y-E (Tosoh, Япония) и порошком марки ДЦИ-3 (производства АО «Чепецкий механический завод»), включающие исследования физико-химических свойств порошков и характеристик керамики на их основе.

Технологическая схема синтеза порошков на основе оксида циркония для получения высокоплотной керамики приведена на рисунке 3. Формирование сульфатированной суспензии путем введения серной кислоты в полимеризованный раствор оксонитрата циркония позволило получить слабоагрегированные порошки за счет адсорбции сульфат-ионов на поверхности гидратированных частиц в процессе сушки и обжига не происходило образование плотных агрегатов. Также за счет адсорбции сульфат-ионов оксид циркония имеет низкое значение рН<sub>Тнз</sub>. Стадии промывки водным раствором аммиака от нитрат-ионов и последующей гидротермальной

обработки привели к дезагрегации частиц диоксида циркония за счет удаления солей и повышения удельной поверхности благодаря плавной дегидратации осадков в процессе ГТО. При температуре обжига оксидов при 1100 °С наблюдается дезагрегация частиц до 1 мкм и увеличение доли m-ZrO<sub>2</sub> до 48 %, что приводит к интенсификации процессов массопереноса при спекании керамики и повышению прочности. Увеличение длительности помола порошков до 12 часов перед стадией распылительной сушки приводит к механоактивации частиц. Добавка 0,25 % оксида алюминия обеспечивает снижение температуры спекания керамики.

СЭМ фотографии частиц порошка опытной партии, синтезированного по разработанной технологии, приведены на рисунке 4. Частицы синтезированного порошка представлены глобулярной формой с диаметром частиц от 10 до 50 мкм, глобулы состоят из первичных частиц размером 20-30 нм.

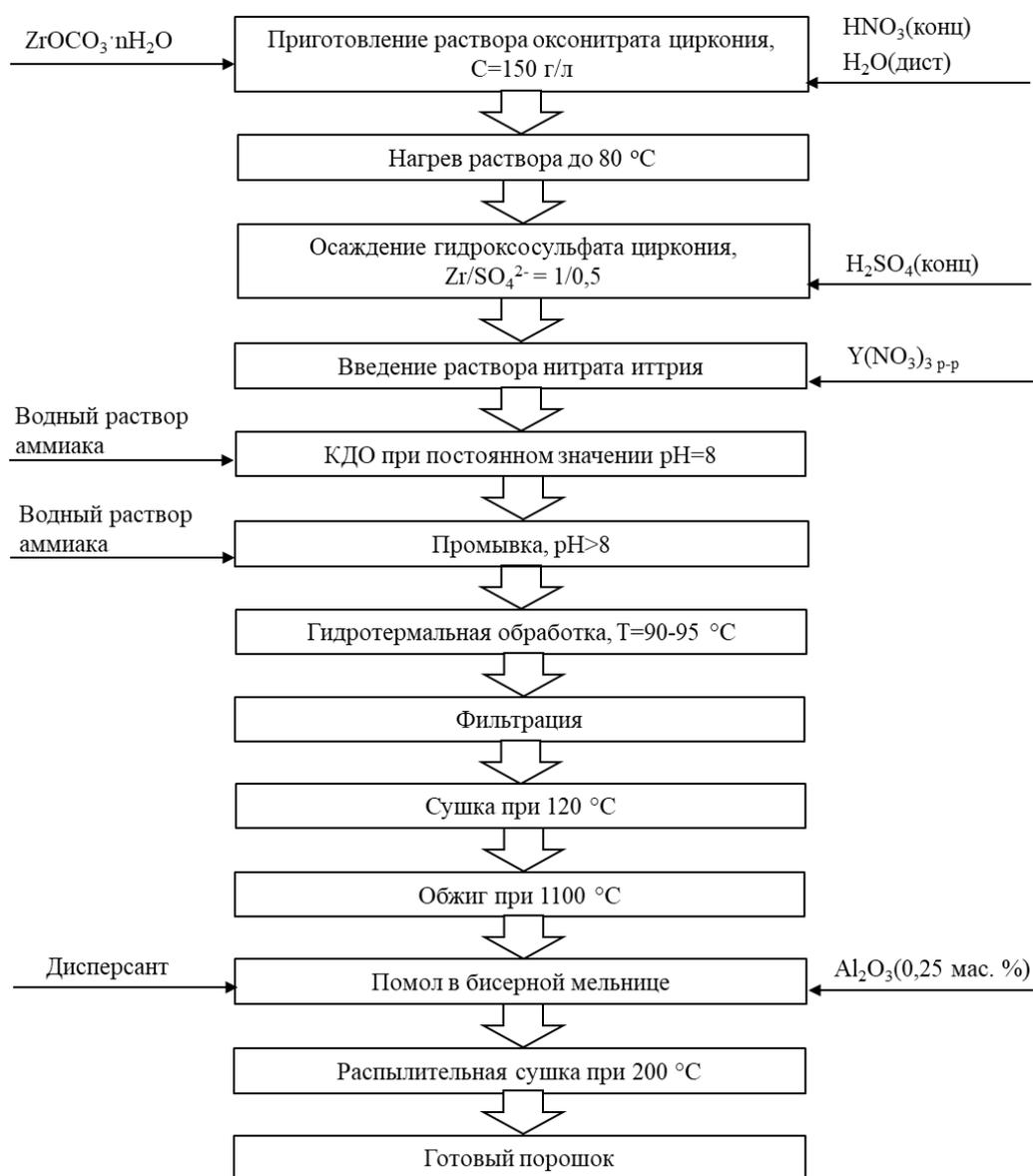


Рисунок 3 – Технологическая схема синтеза порошков на основе диоксида циркония для получения высокоплотной керамики

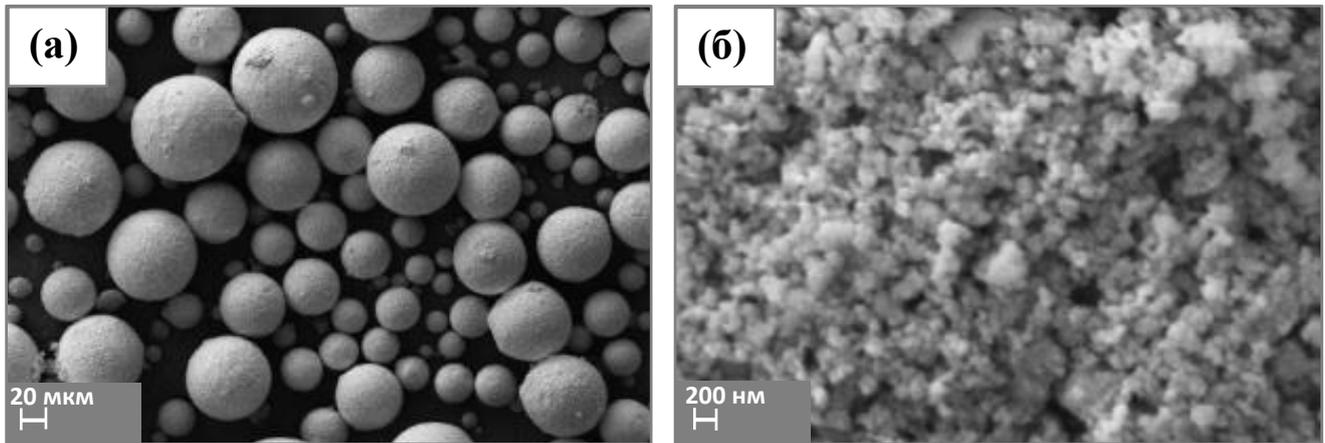


Рисунок 4 – СЭМ фотографии порошка, синтезированного по разработанной технологии при увеличениях  $\times 250$  (а) и  $\times 20000$  (б)

Опытный образец порошка имеет удельную поверхность  $13 \text{ м}^2/\text{г}$ , широкое распределение пор по размерам с максимумом  $4 \text{ нм}$ , объем пор  $0,023 \text{ мг/л}$ , содержит  $52,1 \%$  тетрагональной и  $47,9 \%$  моноклинной фазы диоксида циркония.

Из опытного образца и порошка марки TZ-3Y-E (Tosoh) были сформированы керамические заготовки методом холодного одноосного прессования при давлении прессования  $35 \text{ МПа}$  с последующим спеканием при температуре  $1350 \text{ }^\circ\text{C}$ . С целью статистической обработки характеристик керамики были изготовлены 9 керамических заготовок из опытного образца и 6 заготовок из порошка марки TZ-3Y-E. Свойства керамических заготовок, изготовленных из порошка TZ-3Y-E и опытного образца, приведены в таблице 5. Плотность керамических заготовок из опытного образца до спекания составляет в среднем  $2,50 \text{ г/см}^3$ , что выше плотности  $2,26 \text{ г/см}^3$  для TZ-3Y-E. Несмотря на это, образцы имеют близкую плотность после спекания на уровне  $5,95 \text{ г/см}^3$ , что соответствует  $97,7 \%$  относительно теоретической плотности. Статистическая обработка значений прочности, микротвердости и трещиностойкости при помощи критериев Фишера и Стьюдента для двух средних показала, что различие средних значений являются незначимыми. Таким образом, характеристики керамических заготовок, сформированных из опытной партии и из порошков марки TZ-3Y-E (Tosoh) находятся на одном уровне.

Таблица 5 – Свойства керамических заготовок, изготовленных из порошка TZ-3Y-E и опытного образца

Образец	Плотность до спекания, $\text{г/см}^3$	Плотность после спекания, $\text{г/см}^3$	Относительная плотность, %	Механическая прочность, МПа	Твёрдость ( $\text{HV}_{10}$ )	$K_{\text{IC}}$ , $\text{МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$
TZ-3Y-E	$2,26 \pm 0,05$	$5,94 \pm 0,03$	$97,7 \pm 0,4$	$720 \pm 45$	$1360 \pm 20$	$6,4 \pm 0,3$
Опытный образец	$2,50 \pm 0,07$	$5,95 \pm 0,01$	$97,7 \pm 0,1$	$785 \pm 45$	$1330 \pm 30$	$6,8 \pm 0,4$

Относительная плотность и предел прочности при трехточечном изгибе керамических заготовок, изготовленных из порошков TZ-3Y-E и опытного образца, в зависимости от температуры спекания керамики приведены на рисунке 5. Разброс между значениями плотностей двух образцов керамики, сформированных из опытного образца и из порошка TZ-3Y-E при температуре спекания керамики 1300-1350 °С статистически не значим, что определено при помощи критерия Стьюдента для сравнения двух средних. Разброс между значениями механической прочности двух образцов керамики, сформированных из порошка опытной партии и из порошка TZ-3Y-E при температуре спекания керамики 1250–1350 °С, статистически не значим.

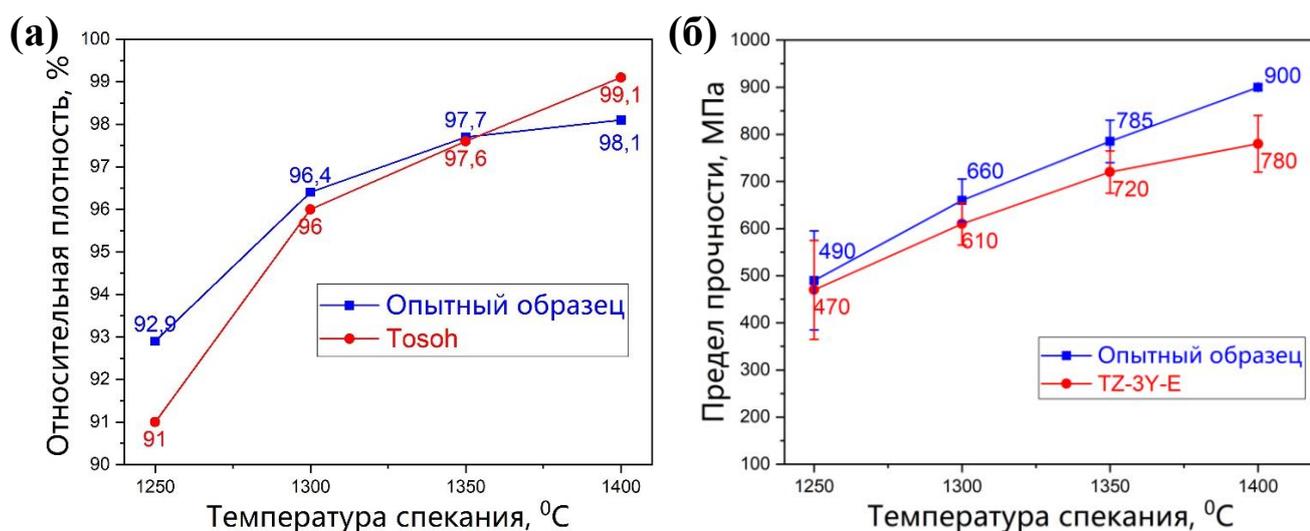


Рисунок 5 – Относительная плотность керамики (а), прочность керамики на трёхточечный изгиб (б) из порошков TZ-3Y-E и опытного образца в зависимости от температуры спекания керамики

Дополнительно исследовали влияние шлифовки и снятия фасок керамических брусков перед измерением механической прочности (таблица 6). Показано, что при более тщательной полировке и тонком снятии фасок удалось получить прочность образцов выше 1000 МПа.

Таблица 6 – Влияние обработки керамических брусков перед измерениями на механическую прочность образца TZ-3Y-E и опытного образца

	Прочность, МПа	Прочность, МПа	Прочность, МПа
Обработка брусков	Шлифовка граней, мягкое снятие фасок	Шлифовка граней, грубое снятие фасок	Без шлифовки граней, грубое снятие фасок
Опытный образец	1080	780	530
TZ-3Y-E	1010	720	—

Компанией ООО «Нанокерамика» (г. Томск) проведены независимые сравнительные испытания опытного порошка, порошков TZ-3Y-E (Tosoh) и ДЦИ-3 (АО «Чепецкий механический завод»). Испытания показали, что керамика из опытного порошка (плотность 5,85 г/см<sup>3</sup>, пористость 3 %, твердость 12 ГПа, прочность 1300 МПа) не уступает по механическим

характеристикам керамике из порошка TZ-3Y-E (5,87 г/см<sup>3</sup>, 3 %, 12 ГПа, 1200 МПа соответственно) и существенно превосходит по свойствам керамику из порошка ДЦИ-3 (4,98 г/см<sup>3</sup>, 18 %, 1 ГПа, 220 МПа соответственно).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1 В работе установлено, что добавка сульфат-ионов, промывка и гидротермальная обработка гидратированного диоксида циркония оказывают более существенное влияние на свойства диоксида циркония, чем значение рН осаждения гидратированного оксида циркония.

2 Наибольшей относительной плотностью 96,5 %, прочностью 585 МПа, твердостью 1225 (HV<sub>10</sub>) обладает керамика, изготовленная из порошка диоксида циркония, синтезированного из сульфатированной суспензии с промывкой и гидротермальной обработкой при добавлении оксида иттрия на стадии помола: содержание SO<sub>4</sub>-ионов до 2,38 мас. % в порошке диоксида циркония приводит к снижению значения рН<sub>тнз</sub> до 2,3 ед. и вызывает частичное растворение оксида иттрия на стадии помола порошков в водной среде, что, в свою очередь, обеспечивает увеличение содержания тетрагональной модификации диоксида циркония в керамике до 91 ат. %.

3 Обнаружено, что для порошков сульфатированного диоксида циркония, соосажденных с иттрием, с последующей промывкой и гидротермальной обработкой при увеличении температуры обжига от 1000 до 1100 °С происходит снижение размеров частиц порошка от 41 до 1 мкм. Дезагрегация происходит вследствие роста доли моноклинной модификации от 17 до 48 % при разрушении частиц порошков за счет увеличения объема элементарной ячейки, вызванного тетрагонально-моноклинным фазовым переходом.

4 Увеличение температуры обжига порошков сульфатированного диоксида циркония, стабилизированного иттрием, от 900 до 1100 °С обуславливает значимое увеличение механической прочности керамики от 400 до 620 МПа. Показано, что увеличение длительности помола от 2 до 12 часов порошка сульфатированного диоксида циркония, стабилизированного иттрием, за счет механоактивации приводит к росту размера зерен в спеченной керамике от 20 до 50 нм, что сопровождается повышением плотности от 95,8 до 98,5 % от теоретической.

5 По результатам проведенных исследований разработана технология синтеза порошков на основе оксида циркония для получения высокоплотной керамики методом холодного одноосного прессования при температуре спекания 1350 °С, соответствующая мировому уровню науки и техники. Испытания показали, что керамика из опытного порошка (плотность 5,85 г/см<sup>3</sup>, пористость 3 %, твердость 12 ГПа, прочность 1300 МПа) не уступает по механическим характеристикам керамике из импортного порошка TZ-3Y-E (5,87 г/см<sup>3</sup>, 3 %, 12 ГПа, 1200 МПа соответственно) и существенно превосходит по свойствам керамику из промышленно выпускаемого в России порошка ДЦИ-3 (4,98 г/см<sup>3</sup>, 18 %, 1 ГПа, 220 МПа соответственно).

Технология обеспечивает возможность быстрого масштабирования в условиях промышленного производства на территории Российской Федерации с целью замещения импортной продукции.

## СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ:

1. **Zhirenkina, N.V.** A study of the effect of specific surface area of zirconium dioxide powder on density of sintered material / D.O. Polivoda, K.A. Kharisova, **N.V. Zhirenkina**, S.V. Buinachev, E.V. Gordeev, A.N. Zhesteva // AIP Conference Proceedings. – 2022. – V. 2466. – P. 060010. (0,2 п.л./0,05 п.л.) (Scopus, WoS)

2. **Zhirenkina, N.V.** Influence of the initial solution of zirconium oxonitrate on hydrous zirconia properties / A.N. Zhesteva, **N.V. Zhirenkina**, K.A. Kharisova, D.O. Polivoda, S.V. Buinachev, V.V. Kartashov // AIP Conference Proceedings. – 2022. – V. 2466. – P. 050045. (0,25 п.л./0,10 п.л.) (Scopus, WoS)

3. **Zhirenkina, N.V.** Synthesis of YSZ powders with controlled properties by the CDJP method / S. Buinachev, M. Mashkovtsev, **N. Zhirenkina**, A. Dankova, K. Kharisova // Powder Technology. – 2022. – V. 399. – P. 117201. (0,9 п.л./0,2 п.л.) (Scopus, WoS)

4. **Zhirenkina, N.V.** A new approach for the synthesis of monodisperse zirconia powders with controlled particle size / S. Buinachev, M.A. Mashkovtsev, **N. Zhirenkina**, D. Aleshin, A. Dankova // International Journal of Hydrogen Energy. – 2021. – V. 46, Is. 32. – P. 16878-16887. (0,85 п.л./0,17 п.л.) (Scopus, WoS)

5. **Zhirenkina, N.V.** Effect of anion nature and precipitation pH value on size and morphology of partially stabilized zirconium dioxide particles / A.S. Kosykh, S.V. Buinachev, M.A. Mashkovtsev, **N.V. Zhirenkina** // AIP Conference Proceedings. – 2020. – V. 2313. – P. 050043. (0,2 п.л./0,05 п.л.) (Scopus, WoS)

6. **Zhirenkina, N.V.** The effect of the SOL hydrolysis conditions on the properties of  $ZrO_2$ –7%  $Y_2O_3$  powders / **N.V. Zhirenkina**, M.A. Mashkovtsev, V.V. Kartashov, S.V. Buynachev, E.V. Gordeev, A.S. Kosykh // AIP Conference Proceedings. – 2020. – V. 2313. – P. 050040. (0,2 п.л./0,08 п.л.) (Scopus, WoS)

7. **Zhirenkina, N.V.** Evolution of layered yttrium hydroxide nitrate particles during controlled double-jet precipitation / D.K. Aleshin, M.A. Mashkovtsev, V.N. Rychkov, G.M. Bunkov, E.O. Baksheev, **N.V. Zhirenkina** // Powder Technology. – 2020. – V. 376. – P. 12-21. (1,05 п.л./0,17 п.л.) (Scopus, WoS)

8. **Zhirenkina, N.V.** Investigation of the effect of preliminary modification of solutions on the properties of precipitated hydrated zirconium oxides / **N.V. Zhirenkina**, M.A. Mashkovtsev, N.V.

Obabkov, S.V. Buynachev, A.S. Kosykh, D.K. Aleshin, A.O. Vereshchagin, A.S. Kononenko // Journal of Physics: Conference Series. – 2019. – V. 1347, Is. – P. 012010. (0,35 п.л./0,11 п.л.) (Scopus)

9. **Zhirenkina, N.V.** Investigation of yttrium deposition on hydrated zirconium dioxide / S.V. Buynachev, M.A. Mashkovtsev, D.K. Aleshin, E.V. Gordeev, **N.V. Zhirenkina**, E.O. Baksheev // AIP Conference Proceedings. – 2019. – V. 2174. – P. 020014. (0,25 п.л./0,04 п.л.) (Scopus, WoS)

10. **Zhirenkina, N.V.** The effect of addition of  $\text{SO}_4^{2-}$  ions on the properties of  $\text{ZrO}_2$ –7%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  powders obtained by hydroxide precipitation / **N.V. Zhirenkina**, M.A. Mashkovtsev, N.V. Obabkov, E.V. Gordeev, S.V. Bujnachev, E.O. Baksheev, A.O. Vereshchagin // AIP Conference Proceedings. – 2018. – V. 2015. – P. 020125. (0,3 п.л./0,1 п.л.) (Scopus, WoS)

11. **Zhirenkina, N.V.** The effect of preliminary hydrolysis on the properties of  $\text{ZrO}_2$ –7%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  powders prepared by hydroxide precipitation / **N.V. Zhirenkina**, M.A. Mashkovtsev, P.A. Bereskina, I.F. Zakirov, E.O. Baksheev, S.V. Bujnachev, A.O. Vereshchagin // AIP Conference Proceedings. – 2017. – V. 1886. – P. 020047. (0,2 п.л./0,05 п.л.) (Scopus, WoS)

12. **Zhirenkina, N.V.** Production of thick-layered heat-resistant  $\text{ZrO}_2$ – $\text{Y}_2\text{O}_3$  coatings for the protection of structural alloys / I.F. Zakirov, **N.V. Zhirenkina**, I.A. Mustaeva, N.V. Obabkov, L.S. Pashkov, D.V. Yurin // AIP Conference Proceedings. – 2017. – V. 1886. – P. 020046. (0,25 п.л./0,04 п.л.) (Scopus, WoS)

#### Патент РФ:

13. **Жиренкина, Н.В.** Патент № 2765924 Российская Федерация : МПК C01G 25/02, B01J 20/06, B01J 37/03. 129. Способ получения порошков гидратированного циркония, обладающих высокой удельной поверхностью : опубликовано 04.02.2022 / **Н.В. Жиренкина**, М.А. Машковцев, С.В. Буйначев, К.А. Харисова, Д.О. Поливода ; № 2021109100; заявл. 02.04.2021.

#### Другие публикации:

14. **Жиренкина, Н.В.** Изучение влияния сульфатирования оксида циркония на свойства керамики / **Н.В. Жиренкина**, К.А. Харисова, Д.О. Поливода, В.В. Карташов // IX Международная молодежная научная конференция, посвященная 100-летию со дня рождения профессора С. П. Распопина. Физика. Технология. Инновации. ФТИ-2022, 16-20 мая 2022, Екатеринбург. – С. 664-665. (0,09 п.л./0,03 п.л.)

15. **Жиренкина, Н.В.** Изучение влияния исходного раствора оксонитрата циркония на свойства гидратированного оксида циркония / А.Н. Жестева, **Н.В. Жиренкина**, М.А. Машковцев, В.В. Карташов // VIII Международная молодежная научная конференция. Физика. Технология. Инновации. ФТИ-2021. 17-21 мая 2021, Екатеринбург. – С. 700-701. (0,09 п.л./0,03 п.л.)

16. **Жиренкина, Н.В.** Изучение влияния pH осаждения в присутствии сульфат-ионов, стадий промывки и обжига на свойства порошков  $\text{ZrO}_2$  – 7%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  / **Н.В. Жиренкина**, М.А.

Машковцев, В.В. Карташов // VII Международная молодежная научная конференция, посвященная 100-летию Уральского федерального университета. Физика. Технология. Инновации. ФТИ-2020. 18-22 мая 2020, Екатеринбург. – С. 696-697. (0,10 п.л./0,05 п.л.)

17. **Жиренкина, Н.В.** Изучение влияния свойств исходных порошков  $ZrO_2$ -(7%)  $Y_2O_3$  на свойства керамических изделий / **Н.В. Жиренкина**, М.А. Машковцев, Н.В. Обабков, И.Ф. Закиров // Вестник Концерна ВКО Алмаз-Антей. – 2019. – 1 (28). – С. 44-50. (0,42 п.л./0,12 п.л.)

18. **Zhirenkina, N.V.** Изучение влияния pH осаждения и термогидролиза на свойства порошков  $ZrO_2$ -7%  $Y_2O_3$  / **Н.В. Жиренкина**, М.А. Машковцев, Н.В. Обабков // Тезисы докладов XXI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. 9-13 сентября 2019, г. Санкт-Петербург. Том 26. – С. 197. (0,04 п.л./0,02 п.л.)

19. **Жиренкина, Н.В.** Изучение влияния температуры обжига порошков на плотность керамических изделий из диоксида циркония / **Н.В. Жиренкина**, М.А. Машковцев, Н.В. Обабков, И.Ф. Закиров // Тезисы докладов V Международной молодежной научной конференции, посвященной памяти Почетного профессора УрФУ В.С. Кортова (Секция 3): Физика. Технологии. Инновации ФТИ-2018. 14–18 мая 2018, Екатеринбург. – С. 84-85. (0,08 п.л./0,03 п.л.)