

На правах рукописи

БУГАЕВА Анна Юлиановна

**ВЛИЯНИЕ ОКСИДА ИТТРИЯ
НА СВОЙСТВА ДВОЙНЫХ
АЛЮМИНИЙСОДЕРЖАЩИХ ОКСИДОВ
И КЕРАМИКИ НА ИХ ОСНОВЕ**

02.00.21 – Химия твердого тела

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Челябинск 2003

Работа выполнена в лаборатории коллоидно-химического
материаловедения Института химии Коми научного центра УрО РАН.

Научный руководитель кандидат химических наук,
старший научный сотрудник
ДУДКИН Борис Николаевич

Официальные оппоненты доктор химических наук, профессор
ТЮМЕНЦЕВ Василий Александрович

кандидат технических наук
СОЛОДКИЙ Николай Федорович

Ведущее предприятие: Сыктывкарский
государственный университет

Защита диссертации состоится 26 декабря __ часов на заседании
диссертационного совета К 212.295.02 при Челябинском
государственном педагогическом университете по адресу: г. Челябинск,
проспект Ленина, 69.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Челябинского
государственного педагогического университета

Автореферат разослан «__» _____ 2003 г

Ученый секретарь диссертационного
совета К 212.295.02

 Л.М. Свирская

Актуальность темы. Задача снижения температуры спекания керамических материалов является весьма актуальной для такой энергоемкой отрасли, как керамическое производство. Исследования в этой области показали, что введение в состав керамической шихты оксида иттрия, как правило, приводит к значительному снижению температуры спекания керамики различных составов, в том числе и содержащих оксид алюминия. Очевидно, что снижение температуры спекания обусловлено физико-химическими процессами, инициируемыми оксидом иттрия при термообработке. В большинстве случаев, снижение температуры спекания керамики сложного состава связывают с двумя конкурирующими процессами – с образованием в системе твердых растворов или с сегрегацией иттрия на поверхность керамических зерен. Керамические материалы на основе моноалюмината, гексаалюмината лантана и муллита, в которых содержание оксида алюминия изменяется в довольно широких пределах, используют при производстве катализаторов, радиоэлектроники, люминофоров, технической керамики и композитов, получают при высоких (порядка 1500-1700°C) температурах спекания, в связи с чем, актуальность проведенных в работе исследований по снижению температуры спекания, очевидна.

Работа выполнена в соответствии с тематическими планами НИР Института химии КНЦ УрО РАН по теме "Характер зависимости изменения свойств керамических и композиционных материалов с субмикроструктурной структурой от размера и вида модификации поверхности ультрадисперсных частиц оксидов" и при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований - грант 01-03-96401.

Цель работы: изучение влияния фазового состава и физико-химических процессов, протекающих при термообработке систем тройных оксидных составов, полученных золь-гель способом, $(1-x)\text{La}_2\text{O}_3-x\text{Y}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$, $(1-x)\text{La}_2\text{O}_3-x\text{Y}_2\text{O}_3-11\text{Al}_2\text{O}_3$ и $(3-x)\text{Al}_2\text{O}_3-x\text{Y}_2\text{O}_3-2\text{SiO}_2$, где $(0 < x < 0,3)$, на свойства керамики на их основе.

Для достижения поставленной цели были поставлены следующие задачи:

1. синтезировать золь-гель способом ультрадисперсные порошки, отвечающие по соотношению оксидов составам $(1-x)\text{La}_2\text{O}_3-x\text{Y}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$, $(1-x)\text{La}_2\text{O}_3-x\text{Y}_2\text{O}_3-11\text{Al}_2\text{O}_3$ и $(3-x)\text{Al}_2\text{O}_3-x\text{Y}_2\text{O}_3-2\text{SiO}_2$, где $(0 < x < 0,3)$;
2. изучить фазовый состав продуктов синтеза алюминатов лантана и муллита, проведенного керамическим методом с использованием синтезированных ультрадисперсных порошков;
3. определить область существования твердых растворов замещения лантана на иттрий в кристаллических решетках моно- и гексаалюминатов лантана составов $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{AlO}_3$ и $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{Al}_{11}\text{O}_{18}$, $(0 \leq x \leq 0,3)$.
4. изучить распределение оксида иттрия в керамике на основе синтезированных моно- и гексаалюминатов лантана и муллита;
5. установить влияние оксида иттрия на спекание и прочностные свойства керамики лантаналюминатного и муллитового составов.

Научная новизна. В литературе сведений по тройной системе состава $\text{La}_2\text{O}_3-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ не обнаружено, таким образом, в работе

впервые проведен синтез и изучен фазовый состав систем тройного оксидного состава $(1-x)\text{La}_2\text{O}_3-x\text{Y}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ и $(1-x)\text{La}_2\text{O}_3-x\text{Y}_2\text{O}_3-11\text{Al}_2\text{O}_3$, синтезированных по золь-гель способу, методом однофазного золья, что привело к получению частиц со структурой "ядро-оболочка".

Установлено существование твердых растворов замещения состава $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{AlO}_3$ со структурой перовскита, в области значений индекса $(0 < x \leq 0,01)$ и $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{Al}_{11}\text{O}_{18}$ со структурой β -глинозема в области значений индекса $(0 < x \leq 0,02)$. В системе состава $(3-x)\text{Al}_2\text{O}_3-x\text{Y}_2\text{O}_3-2\text{SiO}_2$, $(0 < x \leq 0,3)$ образования твердых растворов не установлено.

Показано, что оксид иттрия распределяется в образцах синтезированных алюминатов двумя путями: с образованием твердых растворов замещения в узкой области концентраций и посредством сегрегации иттрия на поверхность частиц, синтезированных алюминатов. В системе $(3-x)\text{Al}_2\text{O}_3-x\text{Y}_2\text{O}_3-2\text{SiO}_2$, во всех изученных составах, распределение иттрия протекает только по механизму сегрегации.

Установлено, что использование порошков, в которых оксид иттрия распределен в тонком слое на поверхности частиц, приводит к значительному повышению прочности и вязкого характера разрушения керамики.

Практическая значимость работы. Разработка метода синтеза и установление оптимальных условий получения зольей тройных оксидных составов позволяет заметно снизить температуру и время спекания керамики, способствует формированию материалов с микроструктурной структурой, приводит к повышению прочности и вязкому характеру их разрушения.

Результаты, полученные по спеканию муллитовой, и гексаалюминатлантановой керамики, могут быть использованы в производственных условиях.

Поскольку в литературе сведения по системе $\text{La}_2\text{O}_3-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ отсутствуют, результаты работы могут быть полезны в научных и технологических исследованиях.

На защиту выносятся:

1. результаты синтеза коллоидных систем с частицами дисперсных фаз тройных оксидных составов $(1-x)\text{La}_2\text{O}_3-x\text{Y}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ и $(1-x)\text{La}_2\text{O}_3-x\text{Y}_2\text{O}_3-11\text{Al}_2\text{O}_3$ и получения наночастиц дисперсной фазы со структурой "ядро-оболочка";
2. результаты изучения процесса фазообразования и фазового состава поликристаллических алюминатов лантана и муллита, содержащих оксид иттрия, синтезированных с использованием ультрадисперсных порошков, полученных по золь-гель способу;
3. результаты определения границ области существования твердых растворов замещения лантана на иттрий в кристаллической решетке перовскита состава $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{AlO}_3$ (в пределах $0 < x \leq 0,01$) и в решетке β -глинозема $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{Al}_{11}\text{O}_{18}$ (в пределах $0 < x \leq 0,02$);
4. результаты изучения распределения оксида иттрия в керамике на основе моно- и гексаалюминатов лантана и муллита;
5. результаты изучения влияния оксида иттрия на спекание и прочностные свойства керамики муллитового и лантаналюминатного состава.

Апробация работы. Материалы диссертации докладывались и обсуждались на XVI Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (г. Москва, 1998 г.), на конференции "Проблемы ультрадисперсного состояния" (г. С.-Петербург, 1999г.), на конференции "Химия твердого тела и новые материалы" (г. Екатеринбург, 2000 г.), на IV Всероссийской конференции "Физико-химические проблемы создания новых конструкционных керамических материалов. Сырье, синтез, свойства." (г. Сыктывкар, 2001 г.), на втором семинаре СО РАН - УрО РАН "Новые неорганические материалы и химическая термодинамика" (г. Екатеринбург, 2002 г.), на Всероссийском совещании по высокотемпературной химии силикатов и оксидов (г. С.-Петербург, 2002 г.), на V Всероссийской научно-практической конференции "Керамические материалы: производство и применение" (Москва, 2003г.).

Публикации. По результатам проведенных исследований опубликовано 16 работ, в том числе 8 статей и 8 тезисов докладов.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, выводов, списка литературы. Материал изложен на 126 страницах текста и содержит 31 рисунок, 17 таблиц; список литературы включает 155 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы исследования, определены цель и задачи работы, показана научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

В первой главе рассмотрены и обобщены результаты исследований по вопросам использования золь-гель состояния для получения ультрадисперсных оксидных порошков различного состава. Приводятся диаграммы "состав-свойство" двойных и тройных систем используемых в работе оксидов, структуры муллита, моно- и гексаалюминатов лантана. Рассмотрены различные методы синтеза и основные физико-химические свойства муллита, моно- и гексаалюминатов лантана. Проведен анализ работ по влиянию спекающих добавок на свойства муллита и алюминатов лантана.

Вторая глава посвящена описанию методик синтеза золей с дисперсной фазой тройного оксидного состава методами однофазного и двухфазного золя. Приведены результаты определения размеров частиц дисперсных фаз золей, полученных по результатам измерения мутности золя методом турбидиметрии, и оценка размеров частиц ультрадисперсных порошков (УДП) по результатам определения величины удельной поверхности УДП методом низкотемпературной адсорбции азота. Приведены методики и результаты синтеза алюминатов лантана и муллита с использованием синтезированных УДП. Приведена методика определения фазового состава (РФА) синтезированных образцов (дифрактометр ДРОН-3.0 с $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ излучением). Идентификация фаз проведена с использованием картотеки JCPDS ICDD и компьютерной программы RAPID. Приведены результаты расчета параметров элементарных ячеек, синтезированных соединений, по программе CSD Фундаментского В.С., Гриня Ю.Н. с компьютерной обработкой межплоскостных расстояний для ряда однозначно индцированных максимумов. Дана оценка погрешности определения параметров

элементарных ячеек, которая не превышает 1% от полученной величины. Указаны методы изучения микроструктуры керамики: сканирующая электронная микроскопия (SEM) (прибор "JSM 6400") и метод микрозондового элементного анализа (EPXMA) при изучении распределения оксида иттрия в образцах керамики на основе муллита и алюминатах лантана (рентгеновский спектрометр фирмы Link – ISIS – 300). Указан метод трехточечного нагружения (ГОСТ 5458-75) определения прочности керамики на изгиб, приведена методика определения коэффициента интенсивности напряжения (коэффициент трещиностойкости) методом изгиба призматических образцов с надрезом. Указано соответствие методик определения водопоглощения, кажущейся плотности, пористости требованиям (ГОСТ 2409-80).

В первой части третьей главы обсуждаются результаты исследования синтеза ультрадисперсных частиц и ультрадисперсных порошков, отвечающих составам $(1-x)\text{La}_2\text{O}_3-x\text{Y}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$, $(1-x)\text{La}_2\text{O}_3-x\text{Y}_2\text{O}_3-11\text{Al}_2\text{O}_3$, $(3-x)\text{Al}_2\text{O}_3-x\text{Y}_2\text{O}_3-2\text{SiO}_2$, $(0 \leq x \leq 0,3)$ золь-гель методом, и их характеристики.

Сопоставление оценки размеров частиц в коллоидном растворе и в порошках (таблица 1) показывает, что размеры частиц сохраняют порядок величины при переходе из жидкой фазы в твердую.

Таблица 1. Размеры частиц дисперсной фазы золей и полученных порошков

Состав	Золь	Ультрадисперсный порошок	
	Средний диаметр, d, нм	Удельная поверхность, $S_{\text{уд}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	Средний диаметр, d, нм
$\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$	30±5	155±10	20±4
$\text{Al}_{5,975}\text{Y}_{0,025}\text{Si}_2\text{O}_{13}$	30±5	200±20	20±4
$\text{Al}_{5,95}\text{Y}_{0,05}\text{Si}_2\text{O}_{13}$	30±5	250±20	18±4
$\text{Al}_{5,925}\text{Y}_{0,075}\text{Si}_2\text{O}_{13}$	30±5	260±20	16±4
$\text{Al}_{5,9}\text{Y}_{0,1}\text{Si}_2\text{O}_{13}$	35±5	120±10	40±5
$\text{Al}_{5,85}\text{Y}_{0,15}\text{Si}_2\text{O}_{13}$	49±7	100±10	45±5
LaAlO_3	150±10	10±2	200±20
$\text{La}_{0,995}\text{Y}_{0,005}\text{AlO}_3$	150±10	16±2	120±20
$\text{La}_{0,99}\text{Y}_{0,01}\text{AlO}_3$	125±10	16±2	115±20
$\text{La}_{0,97}\text{Y}_{0,03}\text{AlO}_3$	120±10	18±2	110±20
$\text{La}_{0,95}\text{Y}_{0,05}\text{AlO}_3$	114±10	22 ± 4	110± 20
$\text{La}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{AlO}_3$	100±10	25±4	100±20
$\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$	24±5	100±20	20±4
$\text{La}_{0,995}\text{Y}_{0,005}\text{Al}_{11}\text{O}_{18}$	12±2	202±20	10±3
$\text{La}_{0,99}\text{Y}_{0,01}\text{Al}_{11}\text{O}_{18}$	12±2	202±20	10±3

Анализ размеров частиц дисперсной фазы золей (таблица 1) приводит к заключению, что размеры частиц коррелируют с содержанием в них оксида алюминия. Размер частиц дисперсной фазы золя тройного оксидного состава обратно пропорционален величине

отношения vAl/vMe (где $Me = La, Y$), то есть, высокое относительное содержание оксида редкоземельного элемента в системе приводит к увеличению размера частиц.

Объяснение наблюдаемому эффекту можно получить, проведя формальное рассмотрение процесса формирования частиц дисперсной фазы золь двойного $(n-x)Al_2O_3 \cdot xY_2O_3$ и тройного $nAl_2O_3 \cdot (1-x)La_2O_3 \cdot xY_2O_3$ составов. Основой синтеза частиц дисперсной фазы золь при гидролизе смешанного раствора солей нитратов данных элементов является малая величина растворимости гидроксидов металлов, образующихся в процессе гидролиза. Сопоставление величин произведения растворимости гидроксидов металлов ($pPP_{Al(OH)_3} = 31$, $pPP_{Y(OH)_3} = 24$, $pPP_{La(OH)_3} = 22$) показывает, что первыми в процессе гидролиза будут формироваться частицы гидроксида алюминия по механизму гомогенной конденсации, как наименее растворимого соединения. Зародыши частиц гидроксидов иттрия и лантана образуются по механизму гетерогенной конденсации, практически одновременно, и растут на поверхности уже сформированных частиц гидроксида алюминия. Катионы иттрия и лантана в растворе можно рассматривать как потенциалобразующие. Равенство величины и одноименность их заряда с ионом алюминия, а также подобие гидратированных форм в растворе приводит к специфической адсорбции этих форм на поверхности частиц гидроксида алюминия. В рамках такой схемы становится понятным закономерность роста размера частиц с увеличением относительного содержания редкоземельного элемента. Рост частиц дисперсной фазы золь двойного или тройного оксидного состава обусловлен хемосорбцией оксидных форм редкоземельных элементов на поверхности уже сформировавшихся частиц оксида алюминия.

Такая последовательность процессов формирования частиц тройного оксидного состава приводит к образованию особой структуры частицы, в которой существует "ядро" и "оболочка", различающиеся по элементному составу.

Проведение электронно-микроскопического изучения спеченной при температуре $800^\circ C$ запрессовки порошка гексаалюминатного состава $La_{1-x}Y_xAl_{11}O_{18}$ с индексом $x=0,05$ экспериментально подтверждает существование в порошках частиц со структурой "ядро - оболочка" (рис.1).

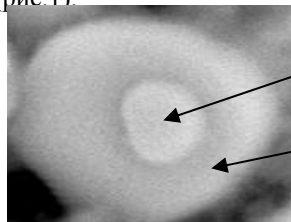


Рис.1. Электронная микрофотография (SEM) спеченной при температуре $800^\circ C$ запрессовки порошка гексаалюминатного состава $La_{1-x}Y_xAl_{11}O_{18}$ с индексом $x=0,05$, частица которой имеет структуру "ядро₁ - оболочка₂". Полированный шлиф, отраженный свет: ($\times 19\ 000$).

Примечание: Микронзондовый анализ микроструктуры образцов проведен в режиме неупругого рассеяния электронов.

Методом микронзондового анализа (EPXMA) установлено, что исходные нанопорошки, отвечающие составам алюминатов лантана, характеризуются неоднородностью элементного состава в пределах

отдельного зерна, большая часть оксидов лантана и иттрия концентрируется в "оболочке" частицы, в то время как "ядро" частицы имеет преимущественно алюмооксидный состав.

Ядро содержит 76,06% Al_2O_3 , 23,85% La_2O_3 и 0,09% Y_2O_3 , в оболочке содержание Al_2O_3 - 45,71%, La_2O_3 - 46,54%, Y_2O_3 - 7,75%. В процессе синтеза и спекания гексаалюмината лантана элементный состав керамического зерна выравнивается, но, как правило, поверхностные слои зерен обогащены оксидом иттрия.

В качестве косвенного подтверждения образования оболочки из оксидов иттрия и лантана на поверхности алюмооксидного ядра можно рассматривать результаты оценки размеров частиц по величине удельной поверхности порошков в алюминатах лантана. Величина удельной поверхности ($S_{уд}$) нанопорошка чистого оксида алюминия, синтезированного в аналогичных условиях, составляет $250-260\ m^2/g$, нанопорошок алюмината лантана со структурой β -глинозема, в котором мольное отношение ($v(La+Y)/vAl$) составляет (1:11) имеет величину $S_{уд}$ $100-200\ m^2/g$.

Величина удельной поверхности порошка моноалюмината лантана, для которого мольное отношение равно 1:1, измеряется не в сотнях, а в десятках квадратных метров на грамм: $10-25\ m^2/g$, вследствие большей толщины лантаниттриевой оболочки на частицах оксида алюминия.

Полученный результат можно интерпретировать следующим образом, образование оболочки на частицах гидроксида алюминия приводит к увеличению размеров частиц дисперсной фазы золь и полученных нанопорошков.

Оценка размера частиц ультрадисперсных порошков муллитового состава по величине удельной поверхности, рассчитанной по теории БЭТ, показала, что порошки состоят из более мелких частиц по отношению к частицам дисперсной фазы золь тройного оксидного состава. Результат обусловлен присутствием в порошках нанопор, что приводит к капиллярной конденсации адсорбата в таких ультрамелких порах, то есть, пористая структура данных порошков не отвечает некоторым условиям теории БЭТ (мезо- и макропористые объекты), в результате чего величина удельной поверхности завышена.

Во второй части третьей главы приведены и обсуждены результаты синтеза алюминатов лантана и муллита в присутствии оксида иттрия, изменения фазового состава препаратов в процессе синтеза, и рассмотрена возможность образования твердых растворов в изучаемых системах.

Результаты дифференциального термического анализа нанопорошков лантаналюминатного и муллитового состава позволили установить температурные области синтеза алюминатов лантана и муллита в присутствии оксида иттрия.

Порошки моноалюминатного состава в процессе термообработки трансформировались от оксидных форм алюминия и лантана в моноалюминат, без образования промежуточных форм. Синтез гексаалюмината лантана протекал с образованием моноалюмината при температуре $\sim 950^\circ C$, который в дальнейшем взаимодействуя с оксидом алюминия, переходил в гексаалюминат при температуре $1100^\circ C$. Для

сравнения, синтез по обычной керамической технологии протекает при 1500-1800°C, соответственно, за 24 часа. Снижение температуры синтеза достигается за счет использования нанопорошков лантаналюминатного состава со структурой "ядро-оболочка", вследствие чего, синтез алюминатов протекает в объеме каждой частицы (в зерне) порошка за счет диффузии алюминия из ядра в оболочку частицы. Таким образом, структура "ядро-оболочка" снижает значение диффузионного массопереноса через межзеренные границы, который уже не играет роль лимитирующей стадии твердофазной реакции синтеза.

Синтез муллита с использованием полученных порошков, обладающих структурой "ядро- оболочка", протекал с образованием на первом этапе при 900°C за 1-2 часа тетрагонального муллита, переходящего при более высоких температурах (1300°C) в орторомбический.

По результатам РФА образцы, содержащие оксид иттрия в пределах изменения величины "x" от 0 и не более 0,1 являются однофазными (рис.2, 3, 4). Для однофазных образцов изучаемых соединений рассчитаны параметры элементарных ячеек. В образцах алюминатов лантана, содержащих большее количества оксида иттрия присутствует вторая фаза, идентифицированная как алюмоиттриевый гранат состава $Y_3Al_5O_{12}$. В образцах муллита наблюдается аналогичная картина, и в качестве второй фазы присутствует фаза оксиортосиликата иттрия.

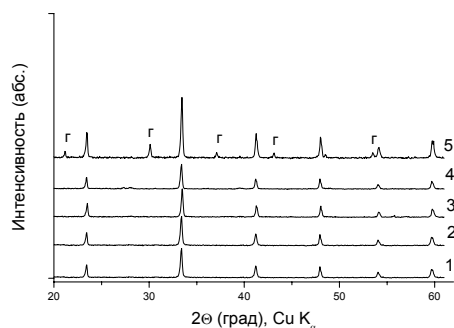


Рис.2 Рентгенограммы образцов, синтезированных при температуре 1000°C, отвечающие составам моноалюминатов:

- 1 - $LaAlO_3$;
- 2 - $La_{0.99}Y_{0.01}AlO_3$;
- 3 - $La_{0.97}Y_{0.03}AlO_3$;
- 4 - $La_{0.95}Y_{0.05}AlO_3$;
- 5 - $La_{0.9}Y_{0.1}AlO_3$;

Примечание:

γ – алюмоиттриевый гранат состава $Y_3Al_5O_{12}$.

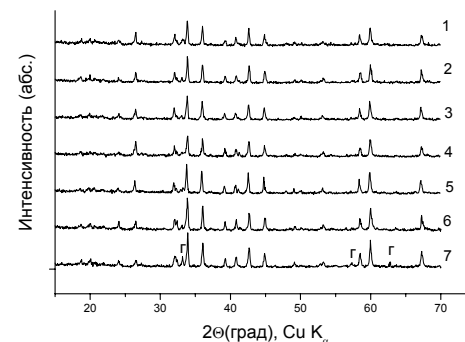


Рис. 3. Рентгенограммы образцов, синтезированных при температуре 1100°C, отвечающие составам гексаалюминатов состава:

- 1 - $LaAl_{11}O_{18}$,
- 2 - $La_{0.98}Y_{0.02}Al_{11}O_{18}$,
- 3 - $La_{0.96}Y_{0.04}Al_{11}O_{18}$,
- 4 - $La_{0.94}Y_{0.06}Al_{11}O_{18}$,
- 5 - $La_{0.92}Y_{0.08}Al_{11}O_{18}$,
- 6 - $La_{0.9}Y_{0.1}Al_{11}O_{18}$,
- 7 - $La_{0.8}Y_{0.2}Al_{11}O_{18}$.

Примечание:

γ – алюмоиттриевый гранат состава $Y_3Al_5O_{12}$.

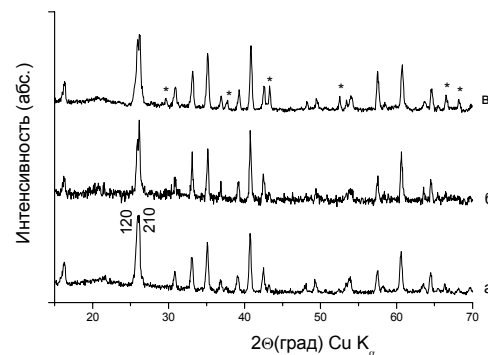


Рис.4. Рентгенограммы образцов, синтезированных при температуре 1300°C, отвечающих составам:

- а) $Al_6Si_2O_{13}$,
- б) $Al_{5.95}Y_{0.05}Si_2O_{13}$,
- в) $Al_{5.9}Y_{0.1}Si_2O_{13}$

*Примечание: * - оксиортосиликат иттрия состава Y_2SiO_5 .*

Зависимость параметров *a* (а) и *c* (б) элементарной ячейки алюмината состава $La_{1-x}Y_xAlO_3$ от количества вводимой добавки Y_2O_3 (рис.5) показывают, что, в пределах ошибки измерений, параметры элементарной ячейки моноалюмината лантана, синтезированного в присутствии оксида иттрия, уменьшаются в узком интервале значений. При увеличении содержания оксида иттрия в синтезируемом образце параметры элементарной ячейки моноалюмината лантана остаются неизменными. Уменьшение параметров элементарной ячейки доказывает образование твердых растворов изоморфно-изовалентного замещения $La_{1-x}Y_xAlO_3$ в системе $(1-x)La_2O_3-xY_2O_3-Al_2O_3$ в узком интервале значений "x".

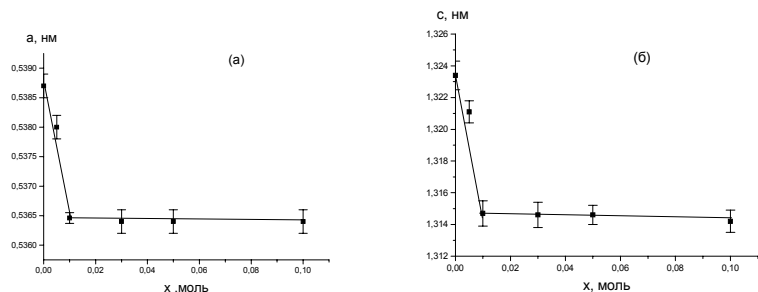


Рис. 5. Зависимость параметров a (а) и c (б) элементарной ячейки алюмината состава $La_{1-x}Y_xAlO_3$ от количества вводимой добавки Y_2O_3 .

Результаты расчета параметров элементарных ячеек для синтезированных однофазных образцов гексаалюмината лантана, представленные на рис.6, указывают на увеличение параметров a и c элементарной ячейки для гексаалюминатов лантана составов $La_{1-x}Y_xAl_{11}O_{18}$, в пределах величины индекса "x" ($0 < x \leq 0,02$), что свидетельствует об образовании твердых растворов составов $La_{1-x}Y_xAl_{11}O_{18}$ в системе $(1-x)La_2O_3-xY_2O_3-11Al_2O_3$, в результате изовалентного замещения иона лантана на иона иттрия в решетке β -глинозема.

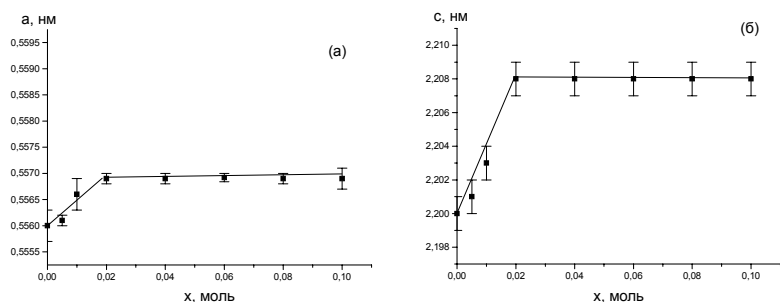


Рис. 6. Зависимость параметров a (а) и c (б) элементарной ячейки алюмината состава $La_{1-x}Y_xAl_{11}O_{18}$ от количества вводимой добавки Y_2O_3 .

Полученный результат требует более подробного рассмотрения по следующим причинам:

- на диаграмме состояния $Al_2O_3 - Y_2O_3$ соединение типа β -глинозема отсутствует;
- в работе [1] изучены системы $Al_2O_3 - Ln_2O_3$ и показано, что гексаалюминаты редкоземельных элементов могут быть получены только для элементов начала ряда (La – Pm) и для более тяжелых элементов этого ряда, в силу неустойчивости решеток, они не существуют. Это

означает, что небольшой относительно лантана размер атома иттрия, не способен стабилизировать решетку типа β -глинозема.

Структура β -глинозема может рассматриваться в гексагональной установке как родственная структура $\alpha - Al_2O_3$, либо как структура, родственная шпинели [2]. Большие ионы лантана в структуре β -глинозема расположены между четырехслойными кубическими фрагментами плотнейшей упаковки атомов кислорода в шпинели и очень мобильны за счет неполного заполнения данного кислородного слоя. Частично заполненные слои удалены друг от друга на 1.13 нм. Последовательность этих слоев может изменяться в зависимости от величины атома в межслоевой позиции. Замена крупного иона лантана на ион иттрия меньшего размера приводит к орторомбическому искажению всей решетки. При этом увеличиваются параметры a и c .

Замещение крупного иона лантана на подобный ему по размеру будет мало влиять на параметры решетки, угол при мостиковом ионе кислорода изменится мало. Замена иона лантана ($r = 0,122$ нм) на ион иттрия ($r = 0,106$ нм) приводит к увеличению угла при мостиковом ионе кислорода (в пределах до 180°), что должно приводить к увеличению параметров ячейки, как это наблюдается на графике зависимости параметров элементарной ячейки от содержания оксида иттрия в образце (рис. 6). В структуре перовскита замена иона лантана на ион иттрия приводит к уменьшению угла мостиковых ионов кислорода, что соответствует уменьшению параметров элементарной ячейки (рис.5)

Таким образом, оксид иттрия в гексаалюминате лантана образует твердые растворы изовалентного замещения состава $La_{1-x}Y_xAl_{11}O_{18}$ в узкой области концентраций по величине индекса "x" $0 < x \leq 0,02$.

Результаты расчета параметров элементарной ячейки в образцах чистого муллита и образцах муллита, синтезированного в присутствии иттрия, которые по результатам рентгенофазового анализа являются однофазными, приведены на рисунке 7.

Параметры a , b и c элементарной ячейки орторомбического муллита во всех изученных образцах имеют постоянную величину и не зависят от температуры синтеза в интервале $1300-1500^\circ C$.

Совокупность полученных результатов приводит к выводу, что в синтезированных образцах муллита оксид иттрия не образует твердых растворов. При содержании оксида иттрия в образцах в пределах величины «x» $0,075 < x \leq 0,3$ образуется фаза оксиортосиликата иттрия.

Рассмотрение распределения иттрия в образцах алюминатов, содержащих итрий, в количестве превышающем область образования твердых растворов, но отвечающих однофазному составу по рентгенофазовому анализу, требует дополнительного изучения методом электронной микроскопии.

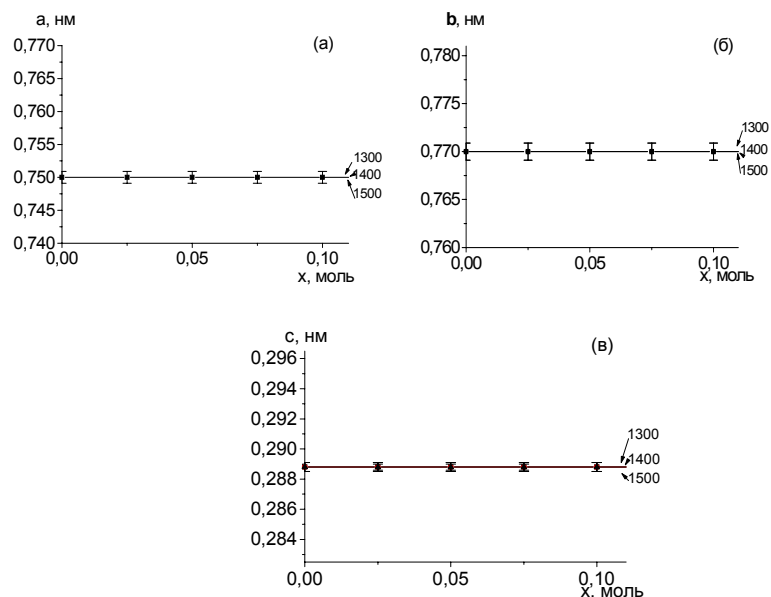


Рис.7. Зависимость параметров *a* (а), *b*(б) и *c*(в) элементарной ячейки муллита от содержания Y_2O_3 (*x*, моль) при различных температурах синтеза.

В третьей части третьей главы рассмотрены результаты исследования фазового состава и микроструктуры керамики, полученной спеканием, синтезированных из гексаалюминатов лантана и муллита, методом электронной микроскопии и микрозонда.

Особо отметим, что получить беспористую керамику на основе моноалюмината лантана не удалось. Спекание при температурах ниже $1550^\circ C$ приводит к заметной пористости керамики (5-10%). Обжиг при более высоких температурах приводит к плавлению образцов. Данный эффект трудно было предсказать, так как тройной диаграммы состояния La_2O_3 - Y_2O_3 - Al_2O_3 в литературе не обнаружено. На диаграмме состояния «состав – свойство» La_2O_3 - Al_2O_3 существуют три эвтектических состава с температурами плавления $1830^\circ C$ и выше. В системе Al_2O_3 - Y_2O_3 также существуют три эвтектических состава, минимальная температура плавления эвтектики (40% Y_2O_3 – 60% Al_2O_3) лежит выше $1700^\circ C$. В системе La_2O_3 - Y_2O_3 эвтектический состав (22% Y_2O_3 - 78% La_2O_3) имеет температуру плавления близкую $1550^\circ C$. Вероятно, в моноалюминате лантана, в присутствии оксида иттрия, такому составу отвечают поверхностные слои частиц.

Результаты показали, что керамика муллитового состава спекается до беспористого состояния при температуре $1350^\circ C$ за 2 часа. Керамика на основе муллита, не содержащего оксид иттрия, достигает беспористого состояния при температуре спекания $1500^\circ C$ и времени 10

часов. Беспористая керамика на основе гексаалюмината лантана может быть получена при температурах 1400 - $1500^\circ C$ и времени спекания 1-3 часа, время спекания определяется содержанием оксида иттрия. Керамика гексаалюминатного состава, не содержащая оксида иттрия, спекается при температуре $1750^\circ C$ при прокаливании более 2 часов.

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что спекающее действие оксида иттрия в изученных образцах керамики имеет общие черты, которые мало зависят от состава, и обусловлены одним и тем же фактором, который выявляется при сопоставлении результатов рентгенофазового анализа, электронной микроскопии и элементного анализа образцов методом микрозонда.

Результаты рентгенофазового анализа образцов керамики полностью совпадают с результатами, полученными в процессе синтеза алюминатов и муллита, содержащих различное количество оксида иттрия. Однофазным составом по рентгенофазовому анализу обладают образцы, в которых величина индекса *x* при атоме иттрия $\leq 0,1$. Твердые растворы состава $La_{1-x}Y_xAl_{11}O_{18}$ со структурой β - глинозема, образуются в интервалах значений *x* $0 < x \leq 0,02$. Следовательно, псевдооднофазность этих систем при значениях $0,02 \leq x \leq 0,1$ обусловлена чувствительностью метода рентгенофазного метода.

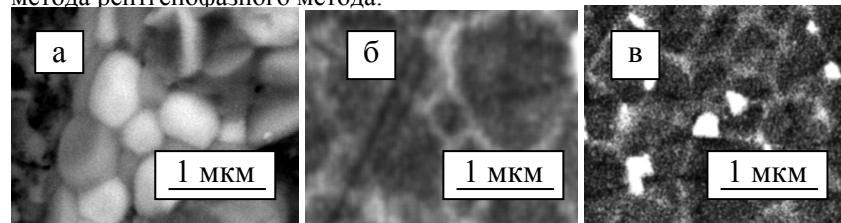


Рис. 8. Электронные микрофотографии (SEM) керамики лантаналюминатного состава. Полированный шлиф, отраженный свет:

а – Микроструктура керамики состава $La_{0,9}Y_{0,1}Al_{11}O_{18}$ с моноразмерными зёрнами. Режим неупругого рассеяния электронов, увеличение $\times 8\ 000$; *б* – Межзеренные границы в керамике состава $La_{0,96}Y_{0,04}Al_{11}O_{18}$, обогащенные оксидом иттрия. Режим упругого рассеяния электронов, увеличение $\times 4\ 000$; *в* – Между зёрнами керамики состава $La_{0,8}Y_{0,2}Al_{11}O_{18}$, локализована фаза алюмоитриевого граната состава $Y_3Al_5O_{12}$. Режим упругого рассеяния, увеличение $\times 4\ 000$.

Анализ микрофотографий микроструктуры керамики, полученных сканирующей электронной микроскопией (рис.8), позволяет установить, что микроструктура керамики гексаалюминатного состава (рис.8, а) состоит из моноразмерных зёрен. На поверхности керамических зёрен (светлый тон) имеет место концентрация оксида иттрия, в виде тонкого слоя или пленки. В образце керамики (рис.8, б), однофазном по результатам РФА, содержание оксида иттрия по «*x*» отвечает 0,04, то есть превышает интервал образования растворов, избыточный оксид иттрия локализован на границах зёрен (светлые прожилки на микрофотографии). Увеличение содержания оксида иттрия в керамике до значения "*x*" равному 0,2 (рис.8, в) приводит к появлению на

микрофотографиях отдельных вкраплений фазы алюмоиттриевого граната (светлые участки на фотографии), локализованной на участке стыка границ нескольких зерен, при этом тонкие пленки оксида иттрия в межзеренном пространстве сохраняются. Результаты электронной микроскопии согласуются с результатами рентгенофазового анализа керамики на основе гексаалюмината лантана для составов с содержанием оксида иттрия по $x \geq 0,1$. В образцах керамики с меньшим содержанием оксида иттрия ($x \leq 0,1$) электронная микроскопия позволяет установить микрогетерофазность структуры керамики, что является важным для установления спекающего действия оксида иттрия.

Результаты РФА керамики муллитового состава, содержащего оксид иттрия, по существу аналогичны результатам, полученным для керамики на основе гексаалюмината лантана. Образцы, содержание оксида иттрия в которых не превышает значения $x \leq 0,1$, однофазны, при более высоком содержании оксида иттрия в керамике присутствует фаза оксиортосиликата иттрия состава Y_2SiO_5 . Результаты расчета параметров решетки муллита в однофазных образцах показали неизменность параметров решетки не только в однофазных по РФА образцах, но и в образцах, которые содержат фазу оксиортосиликата иттрия, что позволило сделать вывод: в системе $Al_6Si_2O_{13} - Y_2O_3$ компоненты системы не образуют твердых растворов.

Анализ микроструктуры керамики муллитового состава, содержащей оксид иттрия, методом электронной микроскопии (рис.9) позволил установить, что присутствие оксида иттрия оказывает на нее заметное влияние.

В чистом муллите микроструктура керамики (рис.9, а) складывается из кристаллитов различных габитусов, удлиненных призматических и округло изометрических, поперечный размер которых сопоставим с длиной ребра призмы. Кристаллиты имеют размеры в пределах 1 мкм.

Микроструктура керамики с содержанием иттрия ($x = 0,05$) состоит из изометрических кристаллитов, средний размер которых не превышает 0,5 мкм (рис.9, б). Повышение содержания иттрия до величины ($x = 0,1$) приводит к преобладанию в структуре керамики удлиненных призматических кристаллитов, размер которых укладывается до 1 мкм (рис.9, в). В структуре этих образцов появляются области, состоящие из очень мелких частиц с размерами в пределах до 200 нм.

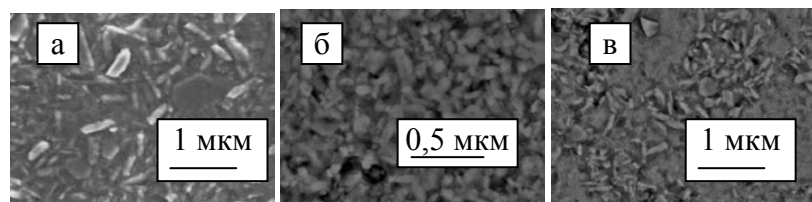


Рис.9. Электронные микрофотографии (SEM) керамики муллитового состава. Режим упругого рассеяния электронов. Полированный шлиф, отраженный свет: а - $3 Al_2O_3 - 2SiO_2$ (увеличение $\times 2300$), б - $2,95 Al_2O_3 - 0,05 Y_2O_3 - 2SiO_2$ (увеличение $\times 3500$), в - $2,9 Al_2O_3 - 0,1 Y_2O_3 - 2SiO_2$ (увеличение $\times 1900$).

По результатам анализа микроструктуры керамики муллитового состава не удается выделить фазу оксиортосиликата иттрия. Устранить возникшую неопределенность в отношении фазы оксиортосиликата иттрия позволило проведение анализа элементного состава образцов керамики методом микрозонда.

На рисунке 10 приведены электронные микрофотографии микрозондового анализа. Общий вид получен в режиме упруго рассеянных электронов. Микроструктура керамического образца состава $2,95 Al_2O_3 - 0,05 Y_2O_3 - 2SiO_2$, который по РФА однофазен, представлена субмикроструктурными элементами (Рис. 10, а).

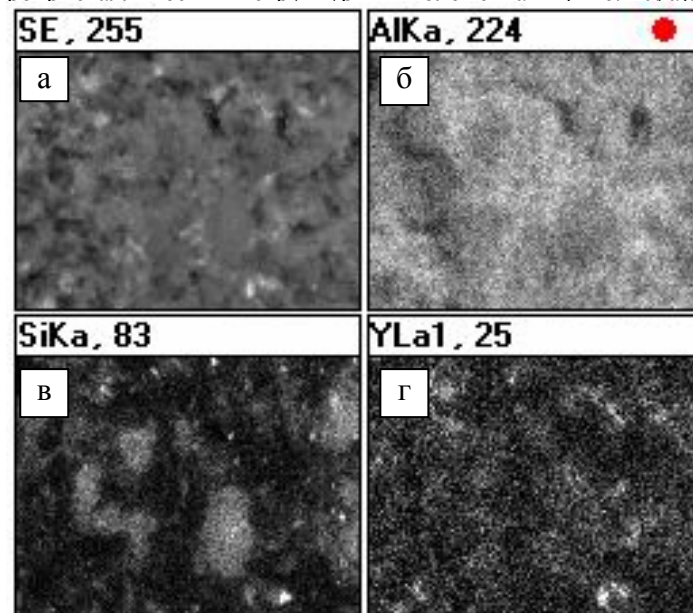


Рис. 10. Электронные микрофотографии микрозондового анализа (EPXMA) анализа керамики состава $2,95 Al_2O_3 - 0,05 Y_2O_3 - 2SiO_2$: а - общий вид, б - распределение алюминия, в - распределение кремния, г - распределение иттрия. Полированный шлиф, отраженный свет: ($\times 4000$). Размер зерна 1 мкм.

Распределение алюминия и иттрия в муллитовой керамике (рис.10,б,г) имеет одинаковый характер, что указывает на равномерное распределение иттрия в образце. В поверхностных слоях наблюдается концентрация оксида иттрия, содержание которого в образце незначительно. Такое распределение иттрия возможно при его локализации на поверхности частиц, так как твердый раствор в системе не образуется. При больших содержаниях иттрия входит в состав оксиортосиликата. Следовательно, равномерность распределения иттрия по всему анализируемому участку, свидетельствует о его присутствии на

всех зерна керамики в виде тонкой пленки, образовавшейся в результате сегрегации иттрия на поверхности зерна.

Распределение кремния в микроструктуре керамики (рис.10, в) имеет более сложный характер, одной из причин которого может быть близость энергий и длин волн вторичных электронов алюминия и кремния, вследствие чего часть кремния идентифицируется как алюминий. Если это так, то можно считать, что распределение кремния и алюминия в микроструктуре керамики идентично, а иттрий, в основном, локализован на поверхности керамического зерна.

Результаты элементного анализа методом микрозонда керамики лантаналюминатного состава, содержащей иттрий (рис.11) подтверждают правильность вывода. Частица гексаалюмината лантана, содержащего иттрий, характеризуется равномерным распределением алюминия и лантана (рис.11, б, г) в анализируемом образце, и локальной концентрацией иттрия в поверхностных слоях частицы, что обуславливает наблюдаемую картину (рис.11, в).

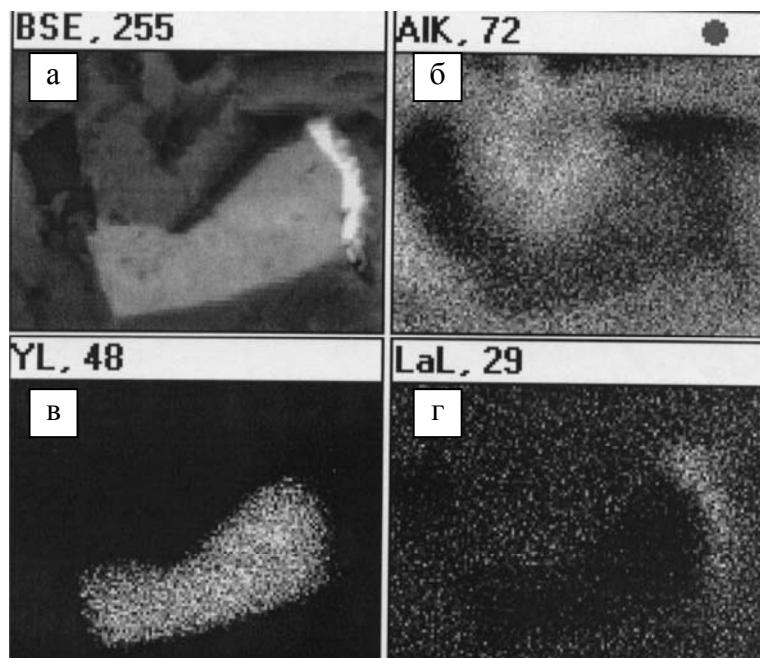


Рис. 11. Электронные микрофотографии микрозондового анализа (EPXMA) анализа керамики состава $0,9\text{La}_2\text{O}_3-0,1\text{Y}_2\text{O}_3-11\text{Al}_2\text{O}_3$: а – общий вид, б – распределение алюминия, в- распределение иттрия и г – распределение лантана. Полированный шлиф, отраженный свет: ($\times 9\ 000$). Размер зерна 1 мкм.

Таким образом, изучение распределения иттрия в керамиках гексаалюминатлантанового и муллитового составов указывает, что тенденция концентрации иттрия на поверхности частиц не только в

процессе синтеза двойных оксидов, но и в процессе обжига керамики является общей чертой для изучаемых керамик. Стремление иттрия к концентрированию в поверхностных слоях, которое не исчезает даже в случае образования им соединений иттрия, обусловлено процессом сегрегации.

В четвертой части третьей главы представлены результаты изучения влияния оксида иттрия на прочность на изгиб и коэффициент интенсивного напряжения керамики гексаалюминатлантанового и муллитового составов.

В таблице 2 представлены результаты проведенных определений, относящихся к типу испытываемого образца из данного материала.

Коэффициент интенсивности напряжений (K_{Ic}) характеризует сопротивление керамики хрупкому разрушению и является характеристикой, позволяющей оценить размер критического дефекта для данного материала. Чем выше значение K_{Ic} , тем более вязким характером разрушения он обладает.

Таблица 2. Влияние оксида иттрия на прочность и вязкость разрушения образцов керамики

Состав	Пористость, П, %	Прочность на изгиб, $\sigma_{изг}$, МПа	Коэффициент интенсивности напряжения, K_{Ic} , МПа $m^{0,5}$
$\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$	$0,30\pm 0,05$	470 ± 30	$9,0\pm 0,2$
$\text{La}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{Al}_{11}\text{O}_{18}$	0	660 ± 30	$12,0\pm 0,2$
$\text{La}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{Al}_{11}\text{O}_{18}$	$0,70\pm 0,05$	600 ± 30	$10,0\pm 0,2$
$\text{La}_{0,7}\text{Y}_{0,3}\text{Al}_{11}\text{O}_{18}$	$0,80\pm 0,05$	450 ± 30	$7,0\pm 0,2$
$\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$	$18,00\pm 0,05$	75 ± 10	$1,4\pm 0,2$
$\text{Al}_{5,975}\text{Y}_{0,025}\text{Si}_2\text{O}_{13}$	$6,00\pm 0,05$	200 ± 10	$1,9\pm 0,2$
$\text{Al}_{5,925}\text{Y}_{0,075}\text{Si}_2\text{O}_{13}$	$2,00\pm 0,05$	285 ± 10	$5,4\pm 0,2$
$\text{Al}_{5,9}\text{Y}_{0,1}\text{Si}_2\text{O}_{13}$	0	75 ± 10	$1,4\pm 0,2$
$\text{Al}_{5,85}\text{Y}_{0,15}\text{Si}_2\text{O}_{13}$	$1,30\pm 0,05$	65 ± 10	$1,2\pm 0,2$
$\text{Al}_{5,8}\text{Y}_{0,2}\text{Si}_2\text{O}_{13}$	$16,00\pm 0,05$	40 ± 10	$0,8\pm 0,2$

Анализируя результаты таблицы 2 можно сказать: прочность на изгиб и коэффициент интенсивного напряжения гексаалюминатлантановой и муллитовой керамики в присутствии оксида иттрия возрастает. Увеличение прочности на изгиб и коэффициент интенсивного напряжения керамики наблюдается при небольших содержаниях оксида иттрия: в гексаалюминатной керамике до 0,1-0,2 по

величине "x", в муллитовой керамике в пределах величины "x" от 0,025 до 0,075.

Обобщая полученные результаты, можно сделать следующее заключение. Микроструктура керамики на основе гексаалюмината лантана, содержащего оксид иттрия в пределах величины индекса "x" до 0,1 состоит из микрочастиц, характерной особенностью которых является наличие тонкого слоя оксида иттрия, сегрегированного на поверхности данных частиц. Наличие такого слоя улучшает спекание керамики и не приводит к появлению локальных микрофаз алюмоиттриевого граната в образцах.

Подобная зависимость характера и для образцов керамики муллитового состава при низком содержании ($x \leq 0,075$) оксида иттрия. Образцы керамики именно в пределах указанных составов имеют максимальные значения как прочности, так и коэффициента интенсивности напряжения. При большем содержании оксида иттрия в керамике образуются локальные микро или макрофазы алюмоиттриевого граната (гексаалюминатлантановая керамика), или оксиортосиликата иттрия (муллитовая керамика) прочность керамики при этом заметно падает.

Повышение прочности керамики при низком содержании оксида иттрия, можно связать со следующими факторами, работающими одновременно.

Во-первых, образование тонкого слоя оксида иттрия на поверхности керамического зерна обеспечивает сохранение микрокристаллических размеров зерен и ускоряет спекание до беспористого состояния, за счет блокирования подвижности межзеренных границ.

Во-вторых, исчезновение в микроструктуре керамики пор, являющихся источником дислокационных дефектов, протекает за счет их перемещения на межзеренные границы, выступающие в роли аккумулятора данных дефектов, высокая, избыточная энергонасыщенность границ зерен обеспечивает возрастание прочности и вязкого характера разрушения керамики [3, 4].

Цитируемая литература

1. Торопов Н.А., Бондарь И.А., Лазарев А.Н., Смолин Ю.И. Силикаты редкоземельных элементов и их аналоги. - Л.: Наука, 1971. - С.1-230.
2. Уэллс А. Структурная неорганическая химия. - М.: Мир, 1987. - Т.2. -696с.
3. Гегузин Я.Е. Физика спекания. -М.: Наука. - 1984, 312с.
4. Ивенсен В.А. Феменология спекания. – М.: Металлургия. - 1985, 246с.

Выводы:

1. Впервые, "методом однофазного золя" синтезированы золи, с дисперсной фазой тройного оксидного состава $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, частицы которой обладают структурой "алюминооксидное ядро – лантаниттриевая оксидная оболочка".

2. Показано, что использование порошков, полученных методом однофазного золя составов $(1-x)\text{La}_2\text{O}_3\text{-xY}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $(1-x)\text{La}_2\text{O}_3\text{-xY}_2\text{O}_3\text{-11Al}_2\text{O}_3$ снижает

температуру синтеза моно- и гексаалюминатов лантана на 400 и 600°C соответственно, и сокращает время синтеза на 20 часов. Порошки муллитового состава $(3-x)\text{Al}_2\text{O}_3\text{-xY}_2\text{O}_3\text{-2SiO}_2$, полученные методом "двухфазного золя", снижают температуру синтеза муллита на 300°C, сокращая время синтеза до двух-трех часов.

3. Установлено образование твердых растворов состава $(0 < x \leq 0,01)$ со структурой перовскита, и состава $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{Al}_{11}\text{O}_{18}$ $(0 < x \leq 0,02)$ со структурой β -глинозема в тройной системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$. В системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ образования твердых растворов состава $\text{Al}_{6-x}\text{Y}_x\text{Si}_2\text{O}_{13}$ не установлено. Твердые растворы $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{AlO}_3$ со структурой перовскита выше температуры 1500°C распадаются с образованием моноалюмината лантана и алюмоиттриевого граната.

4. Показано, что оксид иттрия способствует снижению температуры и времени спекания керамик на основе гексаалюмината лантана и муллита, и установлено, что универсальность спекающего действия оксида иттрия, которое реализуется в керамиках различного состава, заключается в образовании на зернах керамики тонких слоев оксида иттрия, блокирующих массоперенос через межфазные поверхности, в результате чего данный процесс не является лимитирующим.

5. Установлено, что повышение прочности и вязкого характера разрушения керамики гексаалюминатного и муллитового составов, наблюдается для составов, обеспечивающих образование тонких слоев оксида иттрия на поверхности керамических зерен, в результате его сегрегации.

6. Результаты работы, полученные по спеканию муллитовой и гексаалюминатлантановой керамики могут быть использованы в производственных условиях для снижения температуры спекания и улучшения микроструктуры керамики.

Список опубликованных работ по теме диссертации

1. Дудкин Б.Н., Бугаева А.Ю., Капустина С.В., Канева С.И., Сталюгин В.В., Мельничук Д.Г. Влияние природы реагента на механизм формирования дисперсной фазы в золь-гель процессах. //Тез. докл. 16 Менделеевского съезда по общей и прикладной химии.-С.- Петербург, 1998.- С.288.
2. Дудкин Б.Н., Бугаева А.Ю. Микрокристаллическая керамика состава "корунд-алюминат лантана", полученная по золь-гель способу" //Тез. докл. конф. "Проблемы ультрадисперсного состояния" С.- Петербург: Янус, 2000.- С.29.
3. Дудкин Б.Н., Бугаева А.Ю. Микрокристаллическая керамика состава "корунд-алюминат лантана", полученная по золь-гель способу" //Тр. Ин-та Химии Коми науч. центра УрО Рос. АН. Вып. 161. Перспективные исследования в области новых неметаллических материалов – Сыктывкар, 1999. – С.4-11.
4. Дудкин Б.Н., Бугаева А.Ю., Зайнуллин Г.Г. Получение керамики с микрокристаллической структурой на основе сложных оксидов состава

$La_{1-x}Y_xAl_{11}O_{18}$ с применением золь-гель метода / Тез. докл. Всеросс. конф. "Химия твердого тела и новые материалы".- Екатеринбург, 2000.-С.123.

5. Дудкин Б.Н., Бугаева А.Ю., Зайнуллин Г.Г. Керамика с микрокристаллической структурой на основе сложных оксидов состава $La_{1-x}Y_xAl_{11}O_{18}$ с применением золь-гель метода / Тез. докл. IV Всеросс. конф. "Физико-химические проблемы создания новых конструкционных керамических материалов. Сырье, синтез, свойства."- Сыктывкар, 2001.- С.116.

6. Дудкин Б.Н., Бугаева А.Ю., Зайнуллин Г.Г. Получение иттрий содержащей муллитовой керамики с применением золь-гель метода /Тез. докл. IV Всероссийской конференции "Физико-химические проблемы создания новых конструкционных керамических материалов. Сырье, синтез, свойства."- Сыктывкар, 2001.- С.117.

7. Дудкин Б.Н., Бугаева А.Ю., Зайнуллин Г.Г. Муллитовая керамика, содержащая небольшие добавки оксида иттрия, полученная по золь-гель способу./Тез. докл. VIII Всеросс. совещания по высоко-температурной химии силикатов и оксидов. -С.-Петербург:Янус, 2002.- С.50

8. Дудкин Б.Н., Бугаева А.Ю., Зайнуллин Г.Г. Керамические материалы на основе иттрийсодержащих алюминатов лантана /Тез. докл. второго семинара СО РАН-УрО РАН "Новые неорганические материалы и химическая термодинамика".-Екатеринбург, 2002.- С.65.

9. Дудкин Б.Н., Бугаева А.Ю., Зайнуллин Г.Г. В.Н Филиппов В.Н. Влияние добавок Y_2O_3 на прочность керамики на основе муллита // Неорганические материалы. -2003. - Т.39. №12.- С.1532-1535.

10. Бугаева А.Ю., Дудкин Б.Н., Зайнуллин Г.Г., В.Н Филиппов В.Н. Получение керамики с микрокристаллической структурой на основе сложных оксидов состава $La_{1-x}Y_xAl_{11}O_{18}$ с применением золь-гель метода: Физико-химические проблемы создания новых конструкционных керамических материалов. Сырье, синтез, свойства: Сб. докладов IV Всеросс. конф.- Сыктывкар.- 2002. -С.126-135.

11. Зайнуллин Г.Г., Бугаева А.Ю., Дудкин Б.Н. Получение иттрий содержащей муллитовой керамики с применением золь-гель метода. Физико-химические проблемы создания новых конструкционных керамических материалов. Сырье, синтез, свойства: Сб. докладов IV Всеросс. конф.- Сыктывкар.- 2002. - С.159-165.

12. Дудкин Б.Н., Бугаева А.Ю., Зайнуллин Г.Г. Влияние небольших добавок оксида иттрия на свойства муллитовой керамики, полученной по золь-гель способу. Керамические материалы: производство и применение. Материалы докладов V Всеросс. научно-практич. конф. – Москва. - 2003. - С.83-84.

13. Дудкин Б.Н., Бугаева А.Ю., Зайнуллин Г.Г. Исследование влияния малых добавок оксида иттрия на микроструктуру и свойства лантаналюминатной керамики со структурой β -глинозема: Керамические материалы: производство и применение. Материалы докл. V Всеросс. научно-практич. конф.- Москва. - 2003. - С.85-88..

14. Дудкин Б.Н., Бугаева А.Ю., Зайнуллин Г.Г. В.Н Филиппов В.Н. Микроструктура и свойства керамики состава $Al_6-xY_xSi_2O_{13}$, полученной золь-гель способом// Конструкции из композиционных материалов. -2003. №4. - С.30-36

15. Дудкин Б.Н., Бугаева А.Ю., Зайнуллин Г.Г. В.Н Филиппов В.Н. Исследование влияния оксида иттрия на микроструктуру и свойства керамики на основе гексаалюмината лантана// Огнеупоры и техническая керамика.- 2003. №9. - С.2-8.

16. Дудкин Б.Н., Бугаева А.Ю., Зайнуллин Г.Г. Влияние небольших добавок оксида иттрия на свойства муллитовой керамики, полученной по золь-гель способу.//Новые огнеупоры. -2003. №9. -С.70.

Заказ №73

Объем 1,25 п.л.

Тираж 100 экз.

Участок оперативной полиграфии Коми научного центра УрО РАН
167982, г.Сыктывкар, ул.Первомайская,48