

PACS numbers: 61.43.Gt, 61.46.Hk, 68.37.Hk, 81.07.Wx, 81.20.Ev, 81.70.Pg, 82.33.Pt

**Синтез і властивості нанокристалічних порошків  
складу 90 ваг. %  $ZrO_2$  ( $3Y_2O_3$ ,  $2CeO_2$ )–10 ваг. %  $Al_2O_3$ ,  
легованих  $CoAl_2O_4$**

М. С. Глабай, В. П. Редько, В. В. Цукренко, О. К. Рубан, О. В. Дуднік

*Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України,  
вул. Кржижановського, 3,  
03142 Київ, Україна*

Представлено результати вивчення властивостей нанокристалічних порошків системи  $ZrO_2$ – $Y_2O_3$ – $CeO_2$ – $Al_2O_3$ – $CoO$ . Вихідні порошки складу 90 ваг. %  $ZrO_2$  ( $3Y_2O_3$ ,  $2CeO_2$ )–10 ваг. %  $Al_2O_3$ , леговані  $CoAl_2O_4$ , одержано комбінованим методом гідротермального синтезу у лужному середовищі/механічного змішування. Склад твердого розчину на основі  $ZrO_2$  (моль %) — 95%  $ZrO_2$ –3%  $Y_2O_3$ –2%  $CeO_2$ ; вміст  $CoAl_2O_4$  становить 5 та 30 ваг. %. Дослідження властивостей нанокристалічних порошків проведено методами рентгенофазового аналізу, електронної мікроскопії, диференційно-термічного аналізу та методом БЕТ. Одержані результати буде використано при цілеспрямованому виборі вихідних нанокристалічних порошків для мікроструктурного проектування забарвлених композитів системи  $ZrO_2$ – $Y_2O_3$ – $CeO_2$ – $Al_2O_3$ – $CoO$ .

The results of the nanocrystalline-powder  $ZrO_2$ – $Y_2O_3$ – $CeO_2$ – $Al_2O_3$ – $CoO$ -system properties' investigation are presented. Starting powders of the 90 wt. %  $ZrO_2$  ( $3Y_2O_3$ ,  $2CeO_2$ )–10 wt. %  $Al_2O_3$  composition doped with  $CoAl_2O_4$  are fabricated by means of the combined method of both hydrothermal synthesis in an alkaline environment and mechanical mixing. The composition of the  $ZrO_2$ -based solid solution is as follows (mol. %): 95%  $ZrO_2$ –3%  $Y_2O_3$ –2%  $CeO_2$ . The amount of  $CoAl_2O_4$  is of 5 and 30 wt. %. The nanocrystalline-powders' properties are investigated by X-ray phase analysis, electron microscopy, differential-thermal analysis and BET methods. The investigation results will be used under directed choice of the starting nanocrystalline powders for microstructure design of coloured composite of the  $ZrO_2$ – $Y_2O_3$ – $CeO_2$ – $Al_2O_3$ – $CoO$  system.

Представлены результаты изучения свойств нанокристаллических порошков системы  $ZrO_2$ – $Y_2O_3$ – $CeO_2$ – $Al_2O_3$ – $CoO$ . Исходные порошки состава 90 масс. %  $ZrO_2$  ( $3Y_2O_3$ ,  $2CeO_2$ )–10 масс. %  $Al_2O_3$ , легированные

$\text{CoAl}_2\text{O}_4$ , отримані комбінованим методом гідротермального синтезу в щелочній середі/механічного змішування. Склад твердого розчину на основі  $\text{ZrO}_2$  (моль%) — 95%  $\text{ZrO}_2$ –3%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ –2%  $\text{CeO}_2$ ; вміст  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  становить 5 і 30 мас.%. Дослідження властивостей нанокристалічних порошків виконано методами рентгенофазового аналізу, електронної мікроскопії, диференціально-термічного аналізу і методом БЕТ. Отримані результати будуть використані при цільовому виборі вихідних нанокристалічних порошків для мікроструктурного проектування фарбованих композитів системи  $\text{ZrO}_2$ – $\text{Y}_2\text{O}_3$ – $\text{CeO}_2$ – $\text{Al}_2\text{O}_3$ – $\text{CoO}$ .

**Ключові слова:** алюмінат кобальту, гідротермальний синтез, лужне середовище, оксид кобальту, діоксид цирконію.

**Key words:** cobalt aluminate, hydrothermal synthesis, alkaline, cobalt oxide, zirconia.

**Ключевые слова:** алюминат кобальта, гидротермальный синтез, щелочная среда, оксид кобальта, диоксид циркония.

*(Отримано 30 листопада 2016 р.; після доопрацювання — 8 грудня 2016 р.)*

## 1. ВСТУП

Система  $\text{ZrO}_2$ – $\text{Y}_2\text{O}_3$ – $\text{CeO}_2$ – $\text{Al}_2\text{O}_3$ – $\text{CoO}$  перспективна для створення композитів різноманітного призначення: конструкційного, функціонального, медичного та ін. Оксид кобальту, який присутній у складі композитів вказаної системи сприяє утворенню в процесі термічної обробки алюмінату кобальту ( $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ) за твердофазною реакцією, що, у відповідності до ефекту Хедвала, підвищує активність одержаних порошків. Мікроструктура і властивості композитів при створенні трансформаційно-зміцнених матеріалів на основі  $\text{ZrO}_2$  значною мірою визначаються характеристиками вихідних порошків, які в свою чергу, залежать від методу їх одержання [1].

Гідротермальний синтез у лужному середовищі — ефективний метод одержання нанокристалічних порошків системи  $\text{ZrO}_2$ – $\text{Y}_2\text{O}_3$ – $\text{CeO}_2$ – $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Метод є простим, безпечним, супроводжується мінімальною кількістю стадій підготовки прекурсорів, не потребує складного хімічного обладнання та дорогих реактивів. Синтез нанокристалічних порошків вказаної системи при гідротермальних умовах проводять при температурах 220–225°C протягом 7 годин [2, 3, 4]. Нанокристалічні порошки  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  у гідротермальних умовах одержують при 250°C [5–7, 8]. Таким чином, у системі  $\text{ZrO}_2$ – $\text{Y}_2\text{O}_3$ – $\text{CeO}_2$ – $\text{Al}_2\text{O}_3$  умови гідротермального синтезу порошків не відповідають умовам одержання нанокристалічного порошку  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ . Тому для одержання вихідних нанокристаліч-

них порошків системи  $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2-Al_2O_3-CoO$  ефективно застосувати комбінований метод гідротермального синтезу/механічного змішування [9]. Крім того, активність вихідних нанокристалічних порошків можна варіювати в широких межах завдяки механічному впливу [10].

Нанокристалічні порошки складного хімічного складу системи  $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2-Al_2O_3$  — це термодинамічні нерівноважні системи, властивості яких визначаються сумісною дією всіх компонентів. Порошки метастабільні. У процесі термічної обробки відбуваються фазові переходи твердих розчинів на основі  $ZrO_2$  у послідовності кубічний твердий розчин (F- $ZrO_2$ ) → тетрагональний твердий розчин (T- $ZrO_2$ ) → моноклінний твердий розчин (M- $ZrO_2$ ) і сполук алюмінію у послідовності  $\gamma-AlOH(OH) \rightarrow \theta-Al_2O_3 \rightarrow \alpha-Al_2O_3$  [4]. Для зниження кількості факторів, що впливають на властивості нанодисперсної системи комплексного складу при термічній обробці необхідно знизити ймовірність кількості шляхів її розвитку. Тому, для запобігання впливів переходів оксиду алюмінію на фазові переходи твердого розчину на основі  $ZrO_2$  та процес утворення  $CoAl_2O_4$  ефективно використовувати готовий нанокристалічний порошок  $\alpha-Al_2O_3$ .

Мета роботи: одержати комбінованим методом нанокристалічні порошки складу 90 ваг.%  $ZrO_2$  ( $3Y_2O_3, 2CeO_2$ ) — 10 ваг.%  $Al_2O_3$ , леговані  $CoAl_2O_4$ . Склад твердого розчину на основі  $ZrO_2$  (моль %): 95%  $ZrO_2$ —3%  $Y_2O_3$ —2%  $CeO_2$ ; вміст  $CoAl_2O_4$  становить 5 та 30 ваг.%.

Позначимо порошок твердого розчину на основі  $ZrO_2$  — (Z), композит, що вміщує  $\alpha-Al_2O_3$ , — (ZA), а композити з  $CoAl_2O_4$  — ZA-5 $CoAl_2O_4$ , ZA-30  $CoAl_2O_4$ .

## 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Процес одержання порошку ZA розділено на два етапи: гідротермальний синтез твердого розчину на основі  $ZrO_2$ ; механічне змішування твердого розчину на основі  $ZrO_2$  з порошком  $\alpha-Al_2O_3$ . Для одержання порошків композитного складу суміш для синтезу  $CoAl_2O_4$  було одержано окремо хімічним методом, потім вказаний синтезований порошок змішано механічним методом з порошком ZA.

Вихідними речовинами обрано оксихлорид цирконію ( $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ ), нітрати ітрію ( $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ), церію ( $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ), кобальту ( $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ) та порошок  $\alpha-Al_2O_3$  марки Baikaloх 23810-1 (виробництва Universal Photonics Incorporated, USA) з питомою поверхнею 5,25 м<sup>2</sup>/г. Всі реактиви кваліфікації «х.ч.». При гідротермальном синтезу нанокристалічного порошку твердого розчину на основі  $ZrO_2$  (Z) вихідні суміші розчинів оксихло-

риду цирконію і нітратів ітрію та церію осаджено водним розчином  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Використано оборотний метод осадження. Процес здійснено в магнітній мішалці з подальшим кип'ятінням суспензії протягом 2 годин. Після кип'ятіння утворилася матова напівпрозора гелеподібна суміш гідроксидів, яку багаторазово декантували в дистильованій воді.

Гідротермальне оброблення суміші проведено в лабораторному автоклаві при температурі  $225^\circ\text{C}$  протягом 8 год. Після дегідратації в гідротермальних умовах утворилася чітка межа поміж маточним розчином та осадам. Осад відокремили і багаторазово декантували в дистильованій воді, відфільтрували та висушили при кімнатній температурі до 15–20% вологості.

Одержаний порошок Z механічним методом змішали з порошком  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  в середовищі ізопропілового спирту протягом 6 годин. Використано шаровий млин з молотильними тілами з діоксиду цирконію. Суміш висушено при  $80^\circ\text{C}$  протягом 8 годин.

Для виготовлення сумішей  $\text{ZA-5CoAl}_2\text{O}_4$  та  $\text{ZA-30CoAl}_2\text{O}_4$  також використано шаровий млин. Змішування тривало в середовищі ізопропілового спирту протягом 6 годин. Одержані суміші висушено при  $80^\circ\text{C}$  протягом 8 годин.

Термічну обробку одержаних нанокристалічних порошоків при температурах 400, 550, 700, 850, 1000, 1150 та  $1300^\circ\text{C}$  здійснено у лабораторній муфельній печі. Витримка 2 години при кожній температурі.

Дослідження властивостей нанокристалічних порошоків проведено методами рентгенофазового аналізу (ДРОН-1,5,  $\text{CuK}_\alpha$ -випромінення, Ni-фільтр, швидкість сканування 1–4 град/хв в інтервалі кутів  $2\theta$  від 15 до 90 град); електронної мікроскопії (прилад Camebax SX-50); диференційно-термічного аналізу (Derivatograph Q-1500 D, швидкість нагрівання зразків становила  $10^\circ\text{C}/\text{хв}$ . В інтервалі 20– $1000^\circ\text{C}$ ). Питому поверхню порошоків визначено за метод БЕТ;

### 3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Морфологія порошоків після одержання представлено на рис. 1. У порошок для синтезу  $\text{ZA-5CoAl}_2\text{O}_4$  утворилися агломерати неправильної багатокутової форми з округлими кутами розміром від 1–2 мкм до 20 мкм. Переважає фракція розміром від 1–2 до 10 мкм (рис. 1, а). У порошок для синтезу в  $\text{ZA-30CoAl}_2\text{O}_4$  також утворилися агломерати неправильної багатокутової форми розміром до 30 мкм. Переважають фракції розміром від 1–2 мкм та 5–10 мкм (рис. 1, б).

Фазовий склад сумішей за даними РФА — низькотемпературний метастабільний кубічний твердий розчин на основі  $\text{ZrO}_2$  (F-

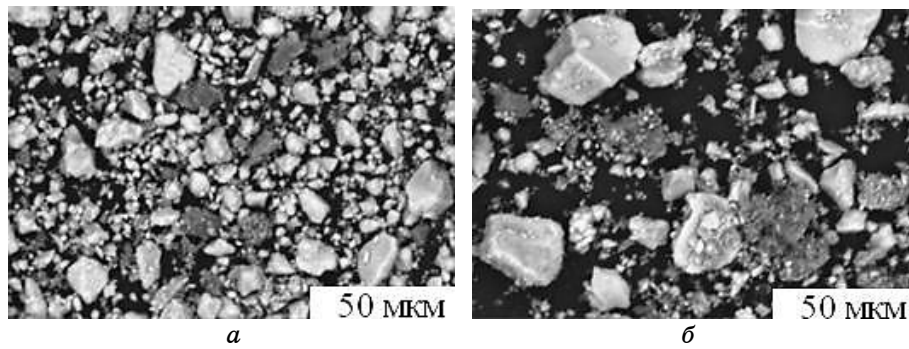


Рис. 1. Морфологія порошків складів: *a* —  $ZA-5CoAl_2O_4$ ; *б* —  $ZA-30CoAl_2O_4$ .<sup>1</sup>

$ZrO_2$ ) та  $\alpha-Al_2O_3$ .  $Co_3O_4$  на рентгенограмах сумішей  $ZA-5CoAl_2O_4$  та  $ZA-30CoAl_2O_4$  не ідентифіковано.

Дериватограми вихідної суміші для синтезу  $CoAl_2O_4$  та порошку  $ZA$  з різним вмістом  $CoAl_2O_4$  представлено на рис. 2.

На дериватограмі вихідної суміші для синтезу  $CoAl_2O_4$  (рис. 2, *a*) на кривій ДТА існує два екзотермічних ефекти з максимумами

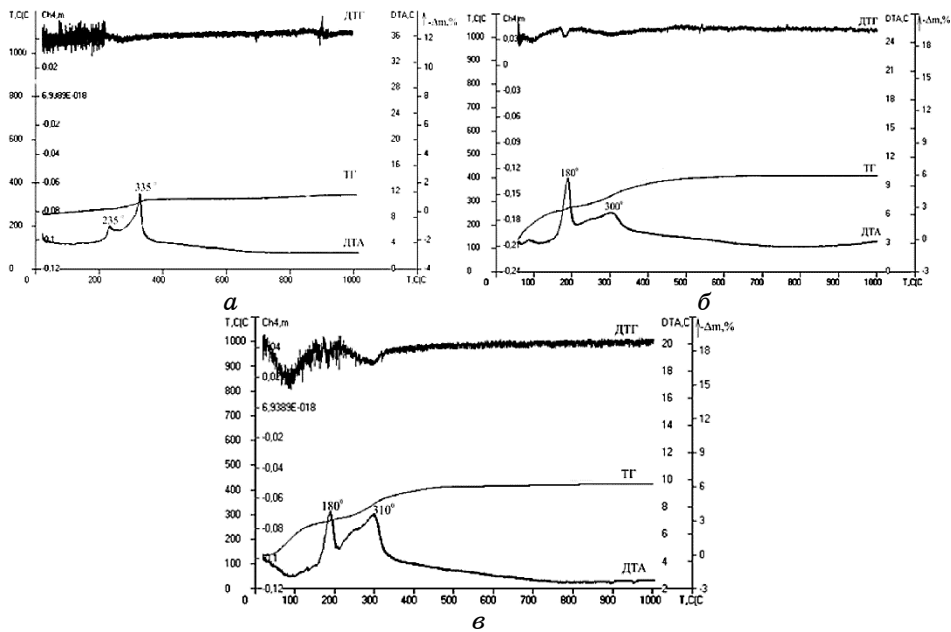


Рис. 2. Дериватограми вихідної суміші для синтезу  $CoAl_2O_4$  та порошку  $ZA$  з різним вмістом  $CoAl_2O_4$ : *a* — суміш для синтезу  $CoAl_2O_4$ , відпалена при  $800^\circ C$ ; *б* —  $ZA-5CoAl_2O_4$ ; *в* —  $ZA-30CoAl_2O_4$ .<sup>2</sup>

при 235°C та 335°C та ендотермічний ефект з мінімумом при 920–970°C. Вказані ефекти супроводжуються мінімумами на кривій ДТГ. За результатами рентгенофазового аналізу визначено, що після термічного оброблення при 800°C вихідної суміші утворився  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , який здатний розчиняти надмірну кількість кисню, яка виділяється при нагріванні суміші. Тому можна припустити, що екзотермічні ефекти на кривій ДТА пов'язані зі структурними перетвореннями  $\text{Co}_3\text{O}_4$  та виділенням кисню, а ендотермічний ефект — з розкладанням  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , утворенням  $\text{CoO}$  та також видаленням кисню [11]. Протягом нагріву в інтервалі 20–1000°C сумарна втрата ваги проби вихідної суміші для синтезу  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  становить 2% (рис. 2, а).

На кривих ДТА дериватогам сумішей ZA-5 $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  (рис. 2, б), ZA-30 $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  (рис. 2, в) в інтервалі температур до 200°C існують широкі ендотермічні ефекти, на які при 180°C накладаються гострі екзотермічні ефекти. Процеси супроводжуються мінімумами на кривих ДТГ. Ендотермічні ефекти у цьому випадку пов'язані з втратою адсорбованої вологи (сумарна втрата ваги обох зразків наближується до 3%). Екзотермічні ефекти пов'язані, ймовірно, з кристалізацією аморфної фази у порошок Z, що залишилася після гідротермального синтезу (сумарна втрата ваги обох зразків збільшується до 4%).

На кривих ДТА при 335°C для ZA-5 $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  (рис. 2, б) та 310°C для ZA-30 $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  (рис. 2, в), утворились широкі екзотермічні ефекти різної інтенсивності. Інтенсивність вказаного ефекту для порошку ZA-5 $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  нижча, ніж для порошку ZA-30 $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ . Можна допустити, що вказані ефекти пов'язані з процесами, що перебігають у вихідній суміші, для синтезу  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  (рис. 2, а), а зниження температури їхніх максимумів пов'язане з тим, що вміст  $\text{Al}_2\text{O}_3$  у композитах ZA-5 $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  та ZA-30 $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ , ймовірно, перевищує кількість, необхідну для утворення  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ . Сумарна втрата ваги в обох зразках досягає 6%.

На рисунках 3 та 4 представлено рентгенограми порошоків ZA-5 $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  та ZA-30 $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ , відпалених при 400°C (рис. 3) та при 1300°C (рис. 4).

Після відпалу сумішей при 400°C (рис. 3, а, б) їх фазовий склад не змінився: ідентифіковано F- $\text{ZrO}_2$  та  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Сполук кордальту не виявлено. Широкі дифракційні піки на рентгенограмах відповідають нанокристалічності одержаних порошоків. Як визначено за формулою Шеррера, розмір первинних частинок F- $\text{ZrO}_2$  не перевищує 10–15 нм.

Після відпалу сумішей ZA-5 $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  та ZA-30 $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  при 1300°C (рис. 4, а, б) в них утворився T- $\text{ZrO}_2$ -тетрагональний твердий розчин на основі  $\text{ZrO}_2$ . Крім того, ідентифіковано  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  та  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ . Інтенсивність піків, характерних для  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ , на рент-

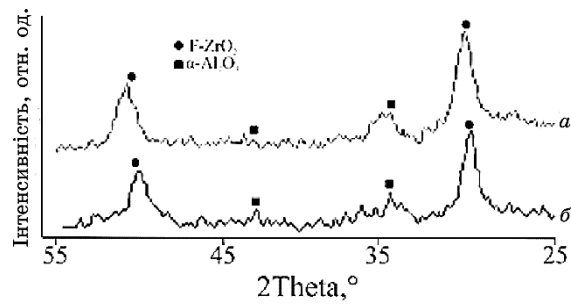


Рис. 3. Рентгенограми порошків, відпалених при температурі 400°C: *a* — ZA-5CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; *б* — ZA-30CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.<sup>3</sup>

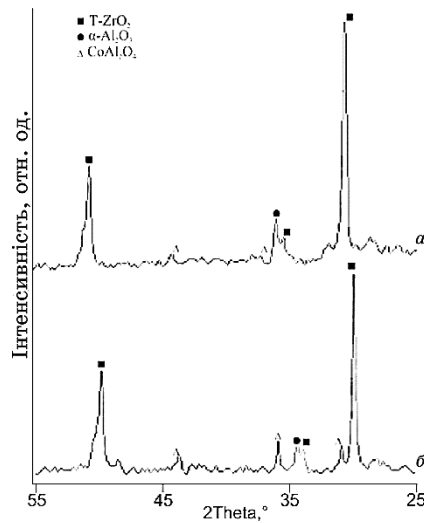


Рис. 4. Рентгенограми порошків, відпалених при температурі 1300°C: *a* — ZA-5CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; *б* — ZA-30CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.<sup>4</sup>

генограмах відрізняється у зв'язку з різною кількістю CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> у порошках ZA-5CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> та ZA-30CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Зміна питомої поверхні порошків ZA-5CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> та ZA-30CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> в залежності від температури відпалу представлено на рис. 5. Видно, що характер хода залежностей подібний, але при збільшенні вмісту CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> питома поверхня зменшується: у ZA-30CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> значення нижчі, ніж у порошку ZA-5CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> у всьому дослідженому температурному інтервалі.

На величину питомої поверхні порошків впливає ряд факторів: зміна фазового складу, спікання та морфології порошків у процесі термічної обробки. До температури 850°C на питому поверхню порошків головним чином впливає фазове перетворення F-

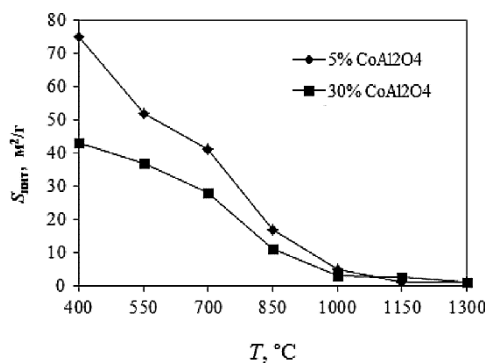


Рис. 5. Питома поверхня вихідних порошків складів ZA-5CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> та ZA-30CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.<sup>5</sup>

ZrO<sub>2</sub> → Т-ZrO<sub>2</sub>, в інтервалі 850–1000 $^{\circ}\text{C}$  Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> переходить у CoO та починається утворення CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> та спікання порошків. Проведений рентгенофазовий аналіз суміші для синтезу CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> показав, що цей процес утворення CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> завершується при 1200 $^{\circ}\text{C}$ . Таким чином, зниження питомої поверхні порошків в інтервалі температур 100–1150 $^{\circ}\text{C}$  можна пояснити спіканням та утворенням CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, а в інтервалі 1150–1300 $^{\circ}\text{C}$  — спіканням порошків композитного складу.

Дослідження морфології порошків ZA-5CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> та ZA-30CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> в процесі термічного оброблення в інтервалі 400–1300 $^{\circ}\text{C}$  показало, що форма агломератів змінюється топологічно безперервно, а розмір агломератів в обох порошках внаслідок процесу спікання, зменшився до 1–10 мкм.

#### 4. ВИСНОВКИ

Нанокристалічні порошки складу 90 ваг.% ZrO<sub>2</sub> (3Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2CeO<sub>2</sub>)–10 ваг.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, леговані CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, одержано комбінованим методом гідротермального синтезу/механічного змішування.

Проведене дослідження показує складність і неоднозначність процесів, що відбуваються при термічній обробці (спіканні) одержаних порошків.

Визначено, що при використанні готового порошку  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> властивості порошків визначаються фазовими перетвореннями твердих розчинів на основі ZrO<sub>2</sub> (F-ZrO<sub>2</sub> → Т-ZrO<sub>2</sub>), процесами утворення CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> та спіканням.

Одержані результати буде використано при спрямованому виборі вихідних нанокристалічних порошків системи ZrO<sub>2</sub>–Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–CeO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–CoO для мікроструктурного проектування оксидних композитів різноманітного призначення.



## ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Е. В. Дудник, А. В. Шевченко, А. К. Рубан, *Порошковая металлургия*, № 9/10: 43 (2010).
2. Ф. Ю. Шариков, О. В. Альмяшева, В. В. Гусаров, *Журн. неорган. химии*, 51, № 10: 1538 (2010).
3. О. В. Альмяшева, В. В. Гусаров, *Альтернативная энергетика и экология*, 1, № 45: 113 (2007).
4. О. В. Дудник, О. В. Шевченко, О. К. Рубан, *Доповіди Національної академії наук України*, № 3: 90 (2008).
5. Zhizhan Chen, Erwei Shi, and Wenjun Li, *Materials Letters*, 55: 281 (2002).
6. Zhi-Zhan Chen, Er-Wei Shi, and Wen-Jun Li, *Materials Science and Engineering*, B107: 217 (2004).
7. Fangli Yu, Jianfeng Yang, and Jingyun Mab, *Journal of Alloys and Compounds*, 468: 443 (2009).
8. В. В. Цукренко, *Современные проблемы физического материаловедения*, 23: 34 (2014).
9. В. В. Цукренко, А. К. Рубан, В. П. Редько, Е. В. Дудник, *Порошковая металлургия*, № 1/2: 41 (2016).
10. Ю. Д. Третьяков, В. И. Путляев, *Введение в химию твердофазных материалов: Учеб. пособие* (Москва: Изд-во Моск. ун-та–Наука: 2006).
11. В. С. Корзанов, А. А. Кетов, *Вестник Пермского Университета*, 2, № 6: 48 (2012).

## REFERENCES

1. E. V. Dudnik, A. V. Shevchenko, and A. K. Ruban, *Poroshkovaya Metallurgiya*, Nos. 9/10: 43 (2010) (in Russian).
2. F. Yu. Sharikov, O. V. Al'myasheva, and V. V. Gusarov, *Zhurn. Neorgan. Khimii*, 51, No. 10: 1538 (2010) (in Russian).
3. O. V. Al'myasheva and V. V. Gusarov, *Al'ternativnaya Ehnergetika i Ehkologiya*, 1: No. 45: 113 (2007) (in Russian).
4. O. V. Dudnik, O. V. Shevchenko, and O. K. Ruban, *Dopovidi Natsional'noyi Akademii Nauk Ukrayiny*, No. 3: 90 (2008) (in Ukrainian).
5. Zhizhan Chen, Erwei Shi, and Wenjun Li, *Materials Letters*, 55: 281 (2002).
6. Zhi-Zhan Chen, Er-Wei Shi, and Wen-Jun Li, *Materials Science and Engineering*, B107: 217 (2004).
7. Fangli Yu, Jianfeng Yang, and Jingyun Mab, *Journal of Alloys and Compounds*, 468: 443 (2009).
8. V. V. Tsukrenko, *Sovremennyye Problemy Fizicheskogo Materialovedeniya*, 23: 34 (2014) (in Russian).
9. V. V. Tsukrenko, A. K. Ruban, V. P. Red'ko, and E. V. Dudnik, *Poroshkovaya Metallurgiya*, Nos. 1/2: 41 (2016).
10. Yu. D. Tretyakov and V. I. Putlyaev, *Vvedenie v Khimiyu Tvyordofaznykh Materialov: Ucheb. Posobie* (Moscow: Izd-vo Mosk. Un-ta–Nauka: 2006).
11. V. S. Korzanov and A. A. Ketov, *Vestnik Permskogo Universiteta*, 2, No. 6: 48 (2012).

---

*I. M. Institute for Problems in Materials Science, N.A.S. of Ukraine,  
Krzhizhanovsky Str., 3,  
03142 Kyiv, Ukraine*

<sup>1</sup> Fig. 1. The powder morphology of compositions as follow: *a*—ZA-5CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; *б*—ZA-30CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

<sup>2</sup> Fig. 2. Derivatograms of initial mixture for the CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> synthesis and ZA powder with different CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> contents: *a*—mixture for synthesis CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> after heat treatment at 800°C; *б*—ZA-5CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; *в*—ZA-30CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

<sup>3</sup> Fig. 3. XRD patterns of powders after heat treatment at 400°C: *a*—ZA-5CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; *б*—ZA-30CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

<sup>4</sup> Fig. 4. XRD patterns of powders after heat treatment at 1300°C: *a*—ZA-5CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; *б*—ZA-30CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

<sup>5</sup> Fig. 5. Specific surface area of initial powders with the ZA-5CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and ZA-30CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> compositions.