

Федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего образования  
«Новосибирский государственный технический университет»

На правах рукописи



Черкасова Нина Юрьевна

**ФАЗОВЫЙ СОСТАВ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА  
КОМПОЗИЦИОННЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ  
НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ И ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ С  
ВКЛЮЧЕНИЯМИ ГЕКСААЛЮМИНАТА СТРОНЦИЯ**

Специальность 05.16.09 – материаловедение (в машиностроении)

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель  
доктор технических наук, профессор  
Батаев Анатолий Андреевич

Новосибирск – 2019

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	6
1 КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ $Al_2O_3$ И $ZrO_2$ С ВЫСОКИМ КОМПЛЕКСОМ МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК (литературный обзор).....	18
1.1 Области применения керамических материалов системы $Al_2O_3$ - $ZrO_2$ ...	18
1.2 Роль структурных и технологических факторов в получении высокопрочной керамики.....	21
1.3 Трещиностойкость керамических материалов.....	26
1.3.1 Методы оценки трещиностойкости.....	27
1.3.2 Механизмы повышения трещиностойкости материалов.....	31
1.4 Роль соединений с удлиненным и уплощенным обликом кристаллов в повышении трещиностойкости оксидной керамики .....	33
1.4.1 Применение углеродных трубок или волокон .....	34
1.4.2 Эффективность применения гексаалюминатов в качестве добавок, способствующих повышению трещиностойкости керамических материалов .....	36
1.5 Кристаллическое строение гексаалюминатов.....	40
1.6 Выводы .....	41
2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ.....	43
2.1 Материалы, используемые для проведения исследований.....	43
2.2 Подготовка экспериментальных образцов .....	45
2.2.1 Диспергирование.....	47
2.2.2 Гранулирование и прессование компактов .....	49
2.2.3 Спекание.....	51
2.2.4 Шлифование и полирование экспериментальных образцов .....	53
2.3 Оценка плотности материалов путем измерения линейных размеров образцов.....	54

2.4	Определение кажущейся плотности, открытой и общей пористости, водопоглощения спеченных материалов .....	54
2.5	Измерение усадки спеченных образцов.....	56
2.6	Механические испытания материалов .....	56
2.6.1	Прочностные испытания по схеме трехточечного изгиба балочных образцов .....	56
2.6.2	Определение трещиностойкости материалов по стандарту <i>SEVNB</i> .....	57
2.6.3	Определение трещиностойкости материалов методом индентирования .....	59
2.6.4	ДюрOMETрические исследования .....	59
2.7	Подготовка микрошлифов для проведения структурных исследований .....	60
2.8	Электронная микроскопия .....	61
2.9	Рентгенофазовый анализ .....	62
2.10	Дилатометрический анализ .....	62
3	ФОРМИРОВАНИЕ ГЕКСААЛЮМИНАТА СТРОНЦИЯ В АЛЮМООКСИДНОЙ И АЛЮМОЦИРКОНИЕВОЙ МАТРИЧНЫХ КОМПОЗИЦИЯХ ПРИ НАГРЕВЕ В ВОЗДУШНОЙ СРЕДЕ.....	63
3.1	Исследование процессов взаимодействия порошковых смесей системы $Al_2O_3-SrO$ и $Al_2O_3-ZrO_2-SrO$ .....	65
3.1.1	Исследование порошковых материалов системы $Al_2O_3-SrO$ .....	65
3.1.2	Исследование порошковых материалов системы $Al_2O_3-ZrO_2-SrO$ ....	71
3.2	Структура и свойства компактов систем $Al_2O_3-SrO$ и $Al_2O_3-ZrO_2-SrO$ , нагретых до различных температур .....	76
3.2.1	Дилатометрические исследования, плотность и пористость компактных материалов систем $Al_2O_3-SrO$ и $Al_2O_3-ZrO_2-SrO$ .....	76
3.2.2	Микроструктурные исследования материалов, спеченных при различных температурах .....	81
3.3	Механизм образования гексаалюмината стронция в смеси оксидов $Al_2O_3$ и $SrO$ .....	87

3.4 Выводы .....	89
4 СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ .....	93
4.1 Рентгенофазовый анализ исследуемых материалов .....	93
4.2 Плотность и пористость спеченных материалов .....	94
4.3 Структурные исследования керамических композиционных материалов .....	101
4.3.1 Структура композиционных материалов системы $Al_2O_3-ZrO_2$ с различным соотношением компонентов .....	101
4.3.2 Формирование структуры композиционных материалов системы $Al_2O_3-ZrO_2$ с пластинчатыми кристаллами гексаалюмината стронция .....	106
4.4. Механические свойства многокомпонентной оксидной керамики .....	114
4.4.1 ДюрOMETрические исследования .....	114
4.4.2 Прочностные свойства керамических материалов при испытаниях на трехточечный изгиб .....	115
4.4.3 Определение трещиностойкости керамических материалов методом <i>SEVNB</i> .....	121
4.4.4 Определение трещиностойкости керамических материалов методом индентирования .....	124
4.5 Выводы .....	136
5 АПРОБАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ.....	139
5.1 Применение керамических композиционных материалов системы $Al_2O_3-ZrO_2$ с включениями гексаалюмината стронция для изготовления эндопротезов тазобедренного и коленного суставов .....	139
5.2 Применение разработанных материалов в конструкции жидкостного хроматографа «Милихром А-02» .....	144
5.3 Применение результатов исследований для повышения твердости и износостойкости рабочих поверхностей изделий.....	145

5.4 Разработка режущих пластин из керамических композиционных материалов системы $Al_2O_3-ZrO_2$ с включениями гексаалюмината стронция	146
5.5 Применение результатов работы в учебном процессе .....	150
5.6 Выводы .....	151
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	153
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	157
Приложение А. Патент на изобретение «Способ получения керамики» .....	174
Приложение Б. Патент на полезную модель «Керамический композиционный материал» .....	176
Приложение В. Информационное письмо о результатах совместной работы с ООО ИХ «ЭкоНова» .....	178
Приложение Г. Акт промышленных испытаний результатов научно-исследовательской работы в ООО «Гло-Бел лаб» .....	179
Приложение Д. Акт использования результатов диссертационной работы в учебном процессе .....	181

## ВВЕДЕНИЕ

### Актуальность темы исследования

Одно из перспективных направлений развития современного материаловедения связано с разработкой высокопрочных керамических материалов. Эффективные подходы к проблеме улучшения комплекса механических свойств керамик основаны на формировании их рациональной структуры и использовании современных технологических решений в производстве керамических изделий. Результаты исследований, проведенных в последние годы, позволили найти подходы, обеспечивающие возможность получения мелкокристаллических высокоплотных керамических материалов с уровнем прочности, достаточным для производства изделий ответственного назначения.

Особый интерес специалистов вызывают керамические материалы системы  $Al_2O_3-ZrO_2$ , что объясняется сочетанием высоких показателей твердости и износостойкости оксида алюминия с прочностью и трещиностойкостью диоксида циркония. Керамические материалы такого рода нашли применение при изготовлении режущего инструмента, элементов запорной арматуры, эндопротезов суставов и других изделий.

В то же время важнейшей проблемой, характерной для различных типов керамик и ограничивающей применение их в качестве конструкционных материалов, является низкий уровень трещиностойкости. Значения критического коэффициента интенсивности напряжений керамических материалов на основе оксида алюминия и диоксида циркония более чем на порядок ниже аналогичного показателя, характеризующего свойства конструкционных сталей. Это обстоятельство объясняет актуальность исследований, связанных с повышением трещиностойкости керамических материалов системы  $Al_2O_3-ZrO_2$ .

Известны различные механизмы повышения трещиностойкости, в основе которых лежат структурные преобразования керамических материалов на основе ок-

сида алюминия и диоксида циркония. Эти механизмы широко используются отечественными и зарубежными специалистами для объяснения характера разрушения материалов в условиях внешнего нагружения. Анализ литературных данных свидетельствует о том, что наиболее эффективный механизм торможения трещины, объясняющий повышение трещиностойкости керамических материалов, связан с полиморфным превращением диоксида циркония. Другие механизмы повышения надежности основаны на переориентации направления трещин по границам раздела фаз или на огибании ими препятствий, которыми могут быть различные структурные составляющие материалов.

Возможность проявления механизмов разрушения, сопровождающихся изменением траектории распространяющихся трещин, преимущественно обусловлена присутствием в спеченных материалах кристаллов с удлинённым или уплощённым обликом, к которым относятся пластины, нити, усы, волокна. Так, для керамических материалов системы  $Al_2O_3-ZrO_2$  эффективным является введение оксидов щелочноземельных металлов, таких как  $Sr^{2+}$ ,  $La^{3+}$ ,  $Ca^{2+}$ . Введение в порошковые смеси этих компонентов обеспечивает возможность образования в системах  $Al_2O_3-SrO$ ,  $Al_2O_3-La_2O_3$ ,  $Al_2O_3-CaO$  сложных оксидов состава  $MeAl_{11}O_{18}$  и  $MeAl_{12}O_{19}$  (пространственная группа симметрии  $P63/mmc$ ). Образующиеся гексагональные алюминаты имеют четко выраженное пластинчатое строение. Для них характерны слабые межфазные границы с зёрнами матрицы, что позволяет эффективно воздействовать на траекторию распространяющейся трещины.

Специалистами подробно изучены особенности получения гексаалюминатов различного химического состава, описан их вклад в формирование механических свойств керамических материалов системы  $Al_2O_3-ZrO_2$ . В то же время в современной литературе можно обнаружить весьма ограниченное количество данных о строении кристаллов гексаалюмината стронция ( $SrAl_{12}O_{19}$ ). Практически не отражены особенности формирования этого соединения как в виде порошков, так и в составе композиционных материалов.

Формирование кристаллов  $SrAl_{12}O_{19}$  возможно путем введения в исходные порошковые смеси соединений на основе стронция, выполняющих функцию пластинообразующих добавок, например, порошка  $SrO$ . Полагают, что для сохранения высокого комплекса механических свойств количество такого рода добавок не должно превышать 1–2 вес. %. В то же время в литературе не сформулированы общепринятые представления о влиянии малых количеств оксида стронция (до 0,5 вес. %, что соответствует содержанию в спеченном материале 3 вес. %  $SrAl_{12}O_{19}$ ) на геометрические параметры образующихся пластин и механические свойства керамических материалов системы  $Al_2O_3-ZrO_2$ .

При выполнении данной работы были проведены исследования, направленные на изучение закономерностей формирования фазового состава, структуры и свойств керамических материалов на основе  $Al_2O_3$  и  $ZrO_2$  с включениями гексаалюмината стронция  $SrAl_{12}O_{19}$ . Актуальность диссертационной работы обусловлена важностью расширения представлений о механизмах образования гексаалюмината стронция в структуре субмикронных композиционных керамических материалов, что позволит эффективно управлять их свойствами.

Исследования выполнены в Новосибирском государственном техническом университете в рамках проектов по Постановлению Правительства РФ № 218 от 09.04.2010 г. «Разработка технологии производства керамики и керамических композитов для нового поколения изделий медицинского назначения, замещающих металлоимплантаты» (договор № 02.G25.31.0060) и «Разработка технологии импортозамещающего производства эндопротеза коленного сустава с суставными поверхностями, выполненными на основе биостабильного керамического матрикса»; проекта РФФИ № 18-33-01239 мол\_а «Исследование образования пластинчатых структур  $SrAl_{12}O_{19}$  и их влияние на механические свойства керамических композиционных материалов системы  $Al_2O_3-ZrO_2$ »; а также проекта «Разработка передовых керамических материалов для импортозамещающего производства сменных многогранных режущих пластин», поддержанного национальной программой «Наци-

ональная технологическая инициатива». Данные прикладные научные исследования проведены при финансовой поддержке государства в лице Минобрнауки России, уникальный идентификатор проекта *RFMEFI57417X0179*.

### Степень разработанности темы исследования

На протяжении последних десятилетий исследования керамических материалов системы  $Al_2O_3-ZrO_2$  с различными добавками проводятся как отечественными, так и зарубежными коллективами специалистов. В частности, следует отметить работы, выполненные научными группами Томского политехнического университета, Института физики прочности и материаловедения СО РАН, Пермского национального исследовательского политехнического университета, Российского химико-технологического университета имени Д. И. Менделеева, Института химии твердого тела и механохимии СО РАН, Института металлургии и материаловедения имени А. А. Байкова РАН и др. Глубокие исследования по созданию алюминатов различного состава и оценке их влияния на механические свойства керамики на основе оксида алюминия проводили Л. И. Подзорова, *Pei-Lin Chen, R. Guo, A. Arab, R. Ahmad, T. Oungkulsolmongkol, F. Zhang* и др. Важные особенности разрушения керамических материалов отражены в работах С. М. Барина, В. Я. Шевченко, О. Н. Каныгиной, *J. B. Wachtman, A. G. Evans, T. G. Langdon, R. W. Rice*.

В ряде работ отмечается, что присутствие пластинчатых кристаллов  $SrAl_{12}O_{19}$  оказывает благоприятное воздействие на трещиностойкость керамики из  $Al_2O_3-ZrO_2$ . Следует при этом отметить, что структурные исследования соединения  $SrAl_{12}O_{19}$  носят несистемный характер. Практически не отражена последовательность фазовых превращений и структурных преобразований на стадии нагрева субмикронных порошковых смесей систем  $Al_2O_3-SrO$  и  $Al_2O_3-ZrO_2-SrO$ , результатом которого является формирование кристаллов  $SrAl_{12}O_{19}$ .

Несмотря на большой объем экспериментальных работ, связанных с изучением керамических материалов на основе  $Al_2O_3$  и  $ZrO_2$ , в технической литературе представлено ограниченное количество данных о влиянии соотношения объемных

долей этих оксидов на комплекс механических характеристик материалов. Слабо освещены исследования керамик на основе смесей  $Al_2O_3-ZrO_2$  с включениями гексаалюминатов. Практический интерес представляют слабо отраженные в современной литературе данные об уровне критического коэффициента интенсивности напряжений для анализируемых в работе материалов, полученных разными методами. Не сформулированы общепринятые представления о влиянии размеров и морфологии субмикронных пластинчатых кристаллов  $SrAl_{12}O_{19}$  на траекторию трещин, распространяющихся в условиях контактного нагружения керамических материалов.

### Цель и задачи исследования

Цель диссертационной работы заключается в выявлении закономерностей формирования фазового состава и структуры композиционной керамики на основе  $Al_2O_3$  и  $ZrO_2$  с включениями гексаалюмината стронция и изучении их влияния на твердость, прочность и трещиностойкость материалов.

Для достижения обозначенной цели были сформулированы следующие задачи:

1. Методами растровой электронной микроскопии и рентгенофазового анализа выявить закономерности формирования структуры композиционной керамики с включениями гексаалюмината стронция при различном весовом соотношении оксидов  $Al_2O_3$  и  $ZrO_2$ .
2. Методами структурного анализа изучить зеренное строение и фазовый состав материалов, получаемых при нагреве порошковых композиций  $Al_2O_3-SrO$  и  $Al_2O_3-SrO-ZrO_2$ .
3. Оценить влияние содержания компонентов исходных порошковых смесей на комплекс механических характеристик композиционной керамики.

4. Выявить влияние пластинчатых кристаллов гексаалюмината стронция  $SrAl_{12}O_{19}$  на уровень критического коэффициента интенсивности напряжений керамических материалов с различным соотношением оксидов  $Al_2O_3$  и  $ZrO_2$  при использовании различных методов оценки трещиностойкости.

5. Оценить влияние геометрических параметров кристаллов  $SrAl_{12}O_{19}$  и межфазных границ раздела в композиционных керамических материалах на траекторию распространения трещин в условиях контактного нагружения.

6. Разработать технологические рекомендации по формированию структуры композиционной керамики с высоким комплексом механических свойств.

### Научная новизна

1. Методами рентгенофазового анализа и растровой электронной микроскопии выявлен двухступенчатый механизм формирования гексаалюмината стронция  $SrAl_{12}O_{19}$  в субмикронной оксидной матрице. При нагреве в температурном диапазоне между 900 и 1200 °C оксиды  $\alpha-Al_2O_3$  и  $SrO$  взаимодействуют между собой с образованием промежуточного соединения  $SrAl_2O_4$ . Начало формирования кристаллов  $SrAl_{12}O_{19}$  соответствует температуре 1200 °C. Введение диоксида циркония в количестве 50 вес. % в порошковую смесь  $Al_2O_3-SrO$  влияния на последовательность химических реакций при твердофазном синтезе не оказывает, однако приводит к смещению температурного диапазона интенсивного образования гексаалюмината стронция в область более высоких температур (1400–1500 °C).

2. Установлено, что размеры кристаллов оксида алюминия в композиционной керамике  $Al_2O_3-SrAl_{12}O_{19}$  меньше, чем в алюмооксидной керамике без каких-либо добавок, спеченной в одинаковых температурно-временных условиях. Показано, что с увеличением количества оксида стронция, вводимого в порошковую смесь, а, следовательно, с увеличением объемной доли включений  $SrAl_{12}O_{19}$  эффект измельчения зерен  $Al_2O_3$  возрастает. Экспериментально зафиксировано измельчение зеренной структуры более чем на 30 %.

3. Доказана эффективность малых добавок оксида стронция с позиции формирования гексаалюмината стронция в керамических материалах системы  $Al_2O_3-ZrO_2$  при свободном спекании и повышения их трещиностойкости. Присутствие гексаалюмината стронция в малых количествах позволяет сохранить высокий уровень плотности и твердости керамики. Образование в анализируемых керамических материалах кристаллов гексаалюмината стронция пластинчатой формы сопровождается ростом их трещиностойкости. Наиболее высокие значения критического коэффициента интенсивности напряжений, зафиксированные при испытании по методу *SEVNB* образцов, содержащих 47 вес. %  $Al_2O_3$ , 3 вес. %  $SrAl_{12}O_{19}$  и 50 вес. %  $ZrO_2$ , достигают  $9 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ , что в три раза превышает аналогичный показатель, соответствующий образцам из алюмооксидной керамики. Предел прочности при изгибе разработанного материала достигает 800 МПа, твердость – 1800 HV.

4. Экспериментально зафиксирован механизм разрушения пластинчатых кристаллов по границам блоков и расположенных внутри них фрагментов. Установлено влияние тонкого строения гексаалюмината стронция на траекторию распространения трещин, возникающих при индентировании субмикронных керамических материалов системы  $Al_2O_3-ZrO_2$ , содержание пластинчатых кристаллов  $SrAl_{12}O_{19}$  в которых не превышает 3 вес. %, а их продольный размер составляет не более 3 мкм. Механизмы торможения трещин в анализируемых материалах связаны с отклонением траектории их распространения и продвижением вдоль ослабленных межфазных границ, формированием трещин-сателлитов, разрушением пластин гексаалюмината стронция  $SrAl_{12}O_{19}$ .

### **Теоретическая и практическая значимость работы**

1. Зафиксированные в работе последовательность фазовых превращений и особенности образования пластинчатых кристаллов гексаалюмината стронция расширяют представления о механизме формирования структуры при спекании субмикронных керамических материалов.

2. Выявленные закономерности формирования структуры и особенности влияния ее на механические свойства керамических материалов системы  $Al_2O_3-ZrO_2$  с включениями  $SrAl_{12}O_{19}$  позволяют расширить область применения композиционной керамики как материала для изготовления изделий, работающих в тяжелых условиях внешнего нагружения.

3. Выявлены закономерности изменения траектории распространяющихся трещин при взаимодействии их как с пластинами гексаалюмината стронция, так и с зернами матричных фаз в композиционных керамических материалах. Полученные данные могут быть использованы для разработки керамических изделий с повышенным уровнем трещиностойкости.

4. Разработан и запатентован способ получения плотных керамических материалов на основе оксида алюминия, обладающих высокими физико-механическими характеристиками, удовлетворяющих медицинским требованиям и пригодных для производства имплантатов (патент *RU2571876C1*).

5. Обоснованы технологические решения по получению керамических материалов на основе системы  $Al_2O_3-ZrO_2$  с включениями  $SrAl_{12}O_{19}$ , отличающихся высокой прочностью на изгиб, высокими значениями твердости и трещиностойкости. Результаты диссертационного исследования используются в производственных условиях АО «НЭВЗ-КЕРАМИКС» при изготовлении эндопротезов тазобедренного и коленного суставов, а также апробированы в ООО ИХ «ЭкоНова» и ООО «Гло-Бел лаб».

6. Результаты проведенных исследований используются в учебном процессе Новосибирского государственного технического университета при выполнении лабораторных работ и в лекционных курсах по дисциплинам «Основы технической керамики», «Наноструктурированные керамические материалы», «Прогрессивные материалы и технологии».

## Методология и методы исследования

Для исследования закономерностей формирования зеренной структуры керамических композиционных материалов были использованы высокочистые субмикронные порошки. Технология получения экспериментальных материалов была реализована на современном высокотехнологичном оборудовании, имеющемся в лабораториях НГТУ и на предприятии АО «НЭВЗ-КЕРАМИКС». Диспергирование водных суспензий проводили с использованием горизонтальной бисерной мельницы *NETZCH MiniFer*. Сферический гранулированный порошок был получен на распылительном сушиле *MobileMinor 0,8 (GEA Niro)*. Холодное изостатическое прессование осуществляли на установке *AIP4-16-60 CPA*. Спекание образцов проводили в высокотемпературной печи *LHT 02/17* производства *Nabertherm*.

Исследования выполнены на оборудовании, уровень которого соответствует современным отечественным и зарубежным материаловедческим лабораториям. Определение кажущейся плотности методом гидростатического взвешивания осуществляли при помощи комплекта для определения плотности *AD-1653*, установленного на аналитических весах *AND GR-300*. Прочностные испытания на трехточечный изгиб и трещиностойкость по методу *SEVNB* проводили на универсальном испытательном комплексе «*Instron 3369*». Микротвердость материалов по Виккерсу оценивали на установке *402MVD (Wolpert Group)*. Определение трещиностойкости осуществляли методом индентирования полированных образцов при нагрузке 5 кг на алмазную четырехгранную пирамидку. Испытания проведены на твердомере ТП № 3534.

Фрактографические исследования керамических образцов после механических испытаний выполняли с использованием растрового электронного микроскопа *Carl Zeiss EVO 50* в режиме эмиссии вторичных электронов. Детальный анализ структурных особенностей керамических шлифов проводили с использованием автоэмиссионного растрового электронного микроскопа *Carl Zeiss Merlin* с внутрилинзовым детектором *InLess Duo*. Дифракционные картины образцов были зарегистрированы.

стрированы на  $\theta$ – $\theta$  дифрактометре *Thermoscientific ARL X'TRA* с применением в качестве источника рентгеновского излучения медной рентгеновской трубки. Определение уровня свойств полученных материалов проводили с использованием статистических методов оценки погрешности измерений.

### Положения, выносимые на защиту

1. Гексаалюминат стронция в субмикронной оксидной матрице формируется при нагреве порошковых смесей  $\alpha$ - $Al_2O_3$  и  $SrO$  в два этапа. В температурном диапазоне 900–1200 °C исходные оксиды взаимодействуют с образованием промежуточного соединения  $SrAl_2O_4$ , а в интервале 1200–1500 °C формируется гексаалюминат стронция  $SrAl_{12}O_{19}$ .

2. Присутствие пластинчатых кристаллов  $SrAl_{12}O_{19}$  в малых количествах (до 3 вес. %) в субмикронной оксидной керамике системы  $Al_2O_3$ - $ZrO_2$  является фактором, способствующим повышению трещиностойкости до 9 МПа\*м<sup>1/2</sup> при сохранении предела прочности при изгибе на уровне 800 МПа и микротвердости на уровне 1800 HV.

3. Блочное и фрагментарное строение пластин гексаалюмината стронция, синтезированных в субмикронных керамических материалах системы  $Al_2O_3$ - $ZrO_2$  в количестве, не превышающем 3 вес. % и с продольным размером до 3 мкм, приводит к реализации комплекса механизмов повышения трещиностойкости. Максимальный уровень трещиностойкости в анализируемых керамических материалах достигается при инициировании механизмов торможения трещин, связанных с отклонением траектории распространения трещины вдоль межфазных границ, формированием трещин-сателлитов, разрушением пластин  $SrAl_{12}O_{19}$ .

## Степень достоверности и апробация результатов работы

Результаты, полученные в ходе экспериментальных исследований, не противоречат сведениям, представленным в российской и зарубежной научно-технической литературе.

Основные результаты и положения работы были представлены на следующих конференциях: международная конференция «МНСК. Новые конструкционные материалы», г. Новосибирск, 2014, 2015 г.г.; международная научно-практическая конференция «Актуальные проблемы в машиностроении», г. Новосибирск, 2014 г.; международная научно-практическая конференция «Инновационные технологии и экономика в машиностроении», г. Юрга, 2014 г.; международная конференция с элементами научной школы для молодежи «Материалы и технологии новых поколений в современном материаловедении», г. Томск, 2015 г.; международная научно-техническая конференция «Высокие технологии в современной науке и технике», г. Томск, 2015 г.; всероссийская научная конференция «Наука. Технологии. Инновации», г. Новосибирск, 2016 г.; международная конференция с элементами научной школы «Современные технологии и материалы новых поколений», г. Томск, 2017 г.

По результатам исследований, проведенных в диссертационной работе, опубликовано 20 научных работ, из них: 8 в журналах, входящих в перечень изданий, рекомендованных ВАК, в том числе 3 статьи, входящих в базу цитирования *Scopus*; 12 – в сборниках трудов международных и всероссийских научно-технических конференций. Имеется 2 патента на полезную модель и способ получения материала.

**Личный вклад автора** заключался в формулировании задач диссертационной работы, разработке режимов изготовления керамических образцов, проведении структурных исследований и механических испытаний, анализе и обобщении экспериментальных данных, сопоставлении и обработке результатов исследований, формулировании выводов по полученным результатам.

## Соответствие паспорту заявленной специальности

Тема и содержание диссертационной работы соответствуют паспорту специальности 05.16.09. – Материаловедение (в машиностроении) в части пунктов:

- «теоретические и экспериментальные исследования фундаментальных связей состава и структуры материалов с комплексом физико-механических и эксплуатационных свойств с целью обеспечения надежности и долговечности материалов и изделий» (п.1);

- «установление закономерностей физико-химических и физико-механических процессов, происходящих на границах раздела в гетерогенных структурах» (п.2);

- «разработка научных основ выбора материалов с заданными свойствами применительно к конкретным условиям изготовления и эксплуатации изделий и конструкций» (п.3);

- «установление закономерностей и критериев оценки разрушения материалов от действия механических нагрузок и внешней среды» (п.5).

## Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, 5 разделов, заключения, списка литературы, 5 приложений. Текст работы изложен на 181 странице, включая 69 рисунков, 13 таблиц, библиографический список, состоящий из 159 наименований.

# 1 КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ $Al_2O_3$ И $ZrO_2$ С ВЫСОКИМ КОМПЛЕКСОМ МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК (литературный обзор)

## 1.1 Области применения керамических материалов системы $Al_2O_3$ - $ZrO_2$

Одно из эффективных решений задач, связанных с получением изделий с повышенным комплексом свойств, основано на создании новых материалов либо модифицировании известных. В этой связи особое внимание привлекают керамические материалы на основе соединений  $Al_2O_3$  и  $ZrO_2$ . Интерес исследователей к этому материалу обусловлен сочетанием высоких показателей твердости и износостойкости оксида алюминия, а также прочности и трещиностойкости диоксида циркония.

Высокая твердость, химическая и термическая стабильность оксида алюминия обусловлены сильной  $Al-O$  ионной связью, что приводит также к необходимости спекания материала при температурах в диапазоне 1600–1800 °C [1]. В зависимости от области применения керамических изделий возможно использование различных модификаций соединения  $Al_2O_3$ . Однако с точки зрения контроля характеристик материала в процессе термической обработки наиболее рационально применение стабильной  $\alpha$ -модификации. Плотность керамики  $\alpha-Al_2O_3$  составляет 3,99 г/см<sup>3</sup>, что в сочетании с высокой твердостью на уровне 20 ГПа позволяет применять данный материал при производстве элементов бронезащиты [2].

Другая важная область применения алюмооксидной керамики связана с производством подложек интегральных схем и изоляторов. Для данного вида изделий определяющими характеристиками являются диэлектрические свойства и высокая плотность материала. Решением различных технологических и научных задач в данной области занимаются многие отечественные и зарубежные группы исследователей [3, 4].

Разработка материалов на основе оксида алюминия для изготовления сменных режущих пластин также является актуальным направлением современного материаловедения [5–7]. Так, в работе Н.М. Прокопива и С.И. Джелялова сообщается об интенсивном росте объема мирового потребления режущей керамики [8]. Объясняется эта тенденция увеличением объемов производства деталей из труднообрабатываемых материалов, таких как высокотвердые стали и некоторые типы чугунов. Процесс резания указанных материалов сопровождается формированием высокотемпературных зон контакта с инструментом.

Кроме красностойкости к материалу режущих пластин предъявляются такие требования, как высокая твердость и трещиностойкость. Твердость режущей керамики обеспечивается природой соединения  $Al_2O_3$ . При этом для повышения его трещиностойкости могут быть использованы различные упрочняющие добавки, такие как  $ZrO_2$ ,  $TiC$ ,  $TiCN$ ,  $SiC$  и т.д.

В работах [6–8] отмечается актуальность и важность контроля процесса механической обработки изделий из технической керамики, отражена роль качества поверхности изделия в обеспечении механических свойств. Отмеченный критерий является важным с экономической точки зрения. Вследствие высокой твердости шлифование и полирование спеченной керамики проводят с использованием алмазного абразива, поэтому данная стадия производства керамических изделий является одной из наиболее дорогостоящих.

Инертность соединения  $Al_2O_3$  по отношению к клеткам живых организмов объясняет применение алюмооксидной керамики при изготовлении различных типов имплантатов [9–12]. В смеси с диоксидом циркония алюмооксидную керамику применяют для изготовления эндопротезов тяжело нагруженных суставов. В обзоре, выполненном *J. Chevalier* и *L. Gremillard* в 2009 году, представлены наиболее значимые достижения в направлениях, связанных с использованием алюмоциркониевой керамики для эндопротезирования, а также отражены перспективы дальнейшего применения данного материала [11].

Авторами работы [11] подчеркивается очевидный клинический успех использования керамических материалов. Начиная с 1990 года по всему миру для

проведения ответственных операций было изготовлено более 3,5 миллионов алюмооксидных имплантов и свыше 600 000 эндопротезов головок тазобедренного сустава из диоксида циркония. Следует подчеркнуть, что в первые годы было зафиксировано высокое количество разрушенных эндопротезов, которое доходило до 13 %. Однако к 2000 году, согласно данным компаний *Biolog* [13] и *Prozyr* [14], количество отказов составило менее 0,01 % для изделий как из оксида алюминия [15], так и диоксида циркония [16]. Тенденции к повышению качества продукции из керамики биомедицинского назначения связаны с улучшением технологии получения материалов и пониманием фундаментальных и практических основ управления структурой, что особенно важно для керамики на основе диоксида циркония.

Согласно литературным данным, эффективность применения соединения  $ZrO_2$  как конструкционного материала, обеспечивающего высокий уровень механических характеристик, в значительной степени обусловлена особенностями кристаллического строения данной керамики, а именно возможностью развития контролируемого полиморфного превращения. Диоксид циркония без стабилизирующих добавок может находиться в трех кристаллических модификациях: моноклинной (в интервале температур от комнатной до 1170 °C), тетрагональной (при 1170–2370 °C) и высокотемпературной кубической (2370–2680 °C). При охлаждении материала фазовое превращение сопровождается увеличением объема на 3–5 % [17].

С целью реализации контролируемого полиморфного превращения необходимо добиться существования тетрагональной фазы в диапазоне от 1170 °C до комнатной температуры. Для этого в первую очередь проводят частичную или полную (в зависимости от требований) стабилизацию тетрагональной или кубической фаз  $ZrO_2$ , которая может быть обеспечена путем легирования  $ZrO_2$  оксидами металлов. Наиболее распространенными стабилизаторами являются оксиды иттрия, церия, магния и кальция [18–21]. В случае применения соединения  $ZrO_2$  в качестве упрочняющей добавки к оксиду алюминия дополнительный эффект стабилизации может быть обеспечен за счет сжимающих напряжений матрицы.

Тетрагональный диоксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия (согласно общепринятой международной классификации *Y-TZP*), обладает высокой прочностью и относительно высокой трещиностойкостью. Однако данный материал склонен к низкотемпературной деградации во влажной среде (спонтанному тетрагонально-моноклинному превращению, способствующему выходу из эксплуатации керамических изделий) [22]. Тетрагональный диоксид циркония, стабилизированный оксидом церия (*Ce-TZP*), не подвержен низкотемпературной деградации, обладает более высокой трещиностойкостью, но при этом характеризуется низким уровнем прочности вследствие сложности получения плотного материала с размером зерна менее 0,5 мкм [23].

## **1.2 Роль структурных и технологических факторов в получении высокопрочной керамики**

Прочностные свойства являются одними из основных параметров, определяющих целесообразность применения материалов в качестве конструкционных. У большинства керамических материалов разрушение носит хрупкий характер, что связано с направленностью связей кристаллической решетки. По этой причине прочность керамики преимущественно определяется дефектами, формирующимися на стадии производства материала [24]. Химический состав и зеренное строение керамики также в значительной степени определяют уровень прочности материалов.

Снижение размеров зерен способствует повышению прочностных свойств алюмооксидной керамики. Как показано в статье [25], предел прочности  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -керамики возрастает от 280 до 420 МПа при замене микронного порошка на наноразмерный. Кроме того, ряд добавок образует с оксидом алюминия твердые растворы, что способствует интенсификации процессов консолидации порошка и росту плотности материала при более низкой температуре спекания. Отмеченные эффекты продемонстрированы, в частности, в работах [26, 27].

*M. Sathiyakumar* и *F.D. Gnanam* в своем исследовании [28] оценили влияние добавок  $MnO$  и  $TiO_2$  на плотность, структуру и механические свойства  $Al_2O_3$ -керамики. Добавление оксида марганца в количестве 0,5 вес. % способствовало интенсификации процессов объемной диффузии, протекающих на заключительной стадии спекания, что, в свою очередь, привело к формированию крупнозернистой структуры материала, спеченного при 1500–1600 °С. Увеличение содержания  $MnO$  до 1,5 вес. % приводит к проявлению процессов зернограничной диффузии, сопровождающейся выделением второй фазы на границах зерен оксида алюминия.

Авторами работы [28] зафиксирован рост размеров зерен алюмооксидной керамики с добавкой оксида титана в количестве 0–0,2 вес. %, спекание которой проводилось при 1400 °С. Как и для оксида марганца, данный эффект связан с интенсивно развивающейся объемной диффузией. Дальнейшее увеличение содержания оксида титана до 0,4 вес. % приводит к обратному эффекту – уменьшению размеров зерен спеченной керамики вследствие формирования фазы  $Al_2TiO_5$  на их границах. Присутствие данных добавок в различных концентрациях свидетельствует о нелинейном изменении показателей прочности материала.

Традиционной добавкой, сдерживающей рост зерен оксида алюминия в процессе спекания, является  $MgO$ . В статье [29] описана зависимость изменения микроструктуры и механических свойств алюмооксидной керамики, содержащей 0,05–0,70 вес. %  $MgO$ . Установлено, что размер зерен уменьшается с увеличением содержания оксида магния. Наиболее высокий уровень механических свойств соответствует керамике с 0,7 вес. %  $MgO$ . Аналогичные результаты получены в исследовании *P. J. Jorgensen* [30]. В работе [31] *M. N. Rahaman* связывает данный эффект с реализацией различных механизмов. В частности, сдерживание роста кристаллов оксида алюминия объясняется образованием субмикронных прослоек алюмомагнезиальной шпинели на поверхности его зерен.

Введение в алюмооксидную керамику добавки  $ZrO_2$  также способствует снижению размера зерен, что продемонстрировано в ряде работ [5, 32, 33]. В работе [5] *A. Z. A. Azhar* и др. зафиксировано благоприятное влияние диоксида циркония на структуру материала. Однако при содержании  $ZrO_2$  свыше 60 % авторы отмечают

появление трещин, наличие которых негативно сказывается на механических характеристиках материала. Рекомендованное содержание упрочняющей добавки составляет 20 вес. %.

В статье *A. Nevarez-Rascon* и др. исследована система «оксид алюминия – диоксид циркония», соотношение составляющих в которой варьируется в широком диапазоне величин [34]. Авторами отмеченной работы сообщается, что материал с преобладающим содержанием оксида алюминия обладает более высокой твердостью, но пониженной трещиностойкостью. Обратная зависимость зафиксирована при изучении композиционных материалов, основным компонентом которых является диоксид циркония. Следует отметить малое количество работ, в которых детально исследована система  $Al_2O_3-ZrO_2$  и обоснованы четкие зависимости изменения комплекса механических характеристик от содержания составляющих.

Анализ зеренного строения и кинетики спекания композиционного материала из диоксида циркония, упрочненного многослойными углеродными нанотрубками, представлен в работе [35]. Авторами установлено, что присутствие углеродных нанотрубок способствует формированию большого количества зародышей кристаллизации, что, в свою очередь, приводит к созданию более мелкозернистой структуры материала.

В статье [36] авторы оценили влияние добавки  $La_2O_3$  на структуру  $ZrO_2$ -керамики, полученной методом искрового плазменного спекания. Исследование проводили на образцах из кубического диоксида циркония, стабилизированного 13 вес. % оксида иттрия. Было показано, что оксид лантана эффективно сдерживает рост зерен диоксида циркония вследствие выделения на границах фазы  $La_{1,6}Y_{0,4}Zr_2O_7$ . В то же время присутствие крупных конгломератов неправильной формы размерами до 100 мкм, сформированных из-за недостаточно равномерного перемешивания исходных компонентов, свидетельствует о важности технологических стадий получения материала.

К технологическим требованиям, обеспечивающим получение керамических материалов с высокой прочностью, следует отнести необходимость тщательного

контроля каждой стадии производства материала. Размер зерен в спеченных керамических материалах определяется режимами предварительной обработки порошкового сырья (помол или диспергирование) и температурно-временными параметрами спекания. Керамические материалы весьма чувствительны к структурным дефектам, которые служат концентраторами напряжений и часто являются источниками разрушения. Получение полностью бездефектного порошкового керамического материала невозможно, поэтому необходимо минимизировать размер и объемную долю дефектов [37].

Процессы спекания, сопровождающиеся ростом размеров зерен, позволяют ликвидировать большую часть пор. Наличие сохранившихся в спеченном материале пор и трещин связано со стадией формования компактов. Влияние различных факторов и режимов подготовки материала на структуру и свойства оксидной керамики отражено во многих современных исследованиях, выполненных отечественными и зарубежными специалистами [38–47].

Тонкодисперсные порошки из-за высокой удельной поверхностной энергии склонны к агломерации, что существенно ограничивает их технологические свойства. По этой причине обязательной стадией производственного процесса получения керамического материала является диспергирование в жидкой (водной или органической) среде [38, 39]. Для повышения эффективности деагломерации на практике используют различные дефлокулянты, целесообразность применения которых подтверждена рядом исследований, в частности, [40, 41]. Такие факторы, как тип используемых мельниц, режимы диспергирования, размеры и количество мелющих тел в значительной степени определяют размер зерен, равномерность распределения составляющих и свойства керамических материалов [42].

Для получения бездефектной структуры в компактах необходимо регулировать режимы консолидации порошков. Существует большое количество методов формования, которые отличаются главным образом технологическими схемами уплотнения и характером приложения внешних сил [43]. Для получения порошковых материалов с высокими механическими характеристиками используют техно-

логии сухого и полусухого прессования. Вследствие простоты реализации и высокой производительности наиболее распространенным методом является одноосное прессование [44]. Недостатком его является неравномерное распределение плотности по сечению заготовки. Устранить данный недостаток позволяет технология холодного изостатического прессования, основной особенностью которой является всестороннее обжатие компакта [44, 45].

Опыт практического применения методов порошковой металлургии свидетельствует о том, что с целью улучшения технологических свойств, а именно текучести и сыпучести, высокодисперсные порошки рационально предварительно гранулировать. Получение сферического гранулированного пресс-порошка с контролируемыми свойствами достигается при использовании метода распылительной сушки [46]. Варьирование давления прессования и параметров пресс-порошка позволяет эффективно управлять конечной структурой и свойствами керамических материалов.

Конечный вид структура керамических материалов приобретает на стадии спекания [47]. Процессы, развивающиеся при термической обработке, приводят к снижению пористости, увеличению размеров зерен и, соответственно, росту плотности спрессованных керамических заготовок. Устранение открытой пористости в процессе спекания обеспечивается за счет протекания поверхностной, объемной и зернограничной диффузии. Аннигиляция закрытых пор, в свою очередь, связана с их расположением в структуре материала. Так, межзеренные поры устраняются по механизму вакансионного растворения [48, 49].

Снижение размеров внутризеренных пор за счет протекания диффузионных процессов возможно лишь при их расположении вблизи границ зерен, являющихся стоками вакансий. Полное устранение внутризеренной поры возможно, если ее размер значительно меньше размера самого зерна. В то же время для активации диффузионных механизмов снижения пористости необходима высокая температура. Однако повышение температуры спекания активизирует механизм миграции границ зерен, что способствует формированию крупнозернистой структуры матери-

ала [50]. Таким образом, определяющую роль в формировании структуры керамических материалов оказывают методы и температурно-временные параметры спекания.

Анализируя этот этап получения материалов, выделяют свободное спекание без приложения нагрузки, горячее (ГП) или горячее изостатическое прессование (ГИП) с различными технологическими вариациями. Возможно спекание в различных атмосферах, в том числе на воздухе, в водороде, аргоне, в вакууме. Применение технологии ГП и ГИП позволяет снизить время термической обработки, оставляя тем самым размеры зерен близкими к частицам исходного порошка, что позволяет, в свою очередь, получать материалы с высоким комплексом механических свойств. Так, например, при использовании анализируемых видов прессования предел прочности на изгиб алюмоциркониевой керамики может достигать 1500 МПа, в то время как технология свободного спекания ограничивает данный показатель на уровне 700–900 МПа.

Метод искрового плазменного спекания эффективен при получении материалов с наноразмерной структурой. Он позволяет также получать высокоплотные компакты материалов, спекание которых другими методами проблематично [47]. Фактором, сдерживающим широкое распространение этого метода в промышленном производстве, является ограничение по размерам и форме получаемых деталей.

### **1.3 Трещиностойкость керамических материалов**

Одним из главных недостатков, ограничивающих применение керамики в качестве конструкционных материалов, является низкий уровень ее надежности. Вязкость разрушения наиболее распространенной в промышленности алюмооксидной керамики более чем на порядок ниже аналогичного показателя для конструкционных сталей. По этой причине поиск решений, ориентированных на повышение трещиностойкости керамических материалов, является одной из наиболее актуальных проблем современного материаловедения.

Разработка керамических материалов с высоким уровнем трещиностойкости требует понимания природы их разрушения, выявления механизмов деформации на разных этапах нагружения, внимательного изучения влияния структуры материалов на их поведение в различных условиях внешнего воздействия. При механическом нагружении образцов с трещинами совершается работа внешних сил, которая включает в себя работу упругой обратимой деформации и необратимую компоненту. Последняя из отмеченных составляющих складывается из работы, которая расходуется на образование новых поверхностей при росте трещины, и работы, связанной с диссипативными процессами. В последнем случае речь идет о пластической деформации, микрорастрескивании материала, фазовых превращениях и др. [51]. Следует отметить, что диссипация энергии связана с приращением трещины и определяет характер изменения сопротивления развитию трещины при ее стабильном росте [52, 53].

### 1.3.1 Методы оценки трещиностойкости

Очевидно, что методика оценки трещиностойкости в значительной степени определяет достоверность полученных результатов. Анализ существующих на сегодняшний день подходов к определению склонности к зарождению и распространению трещин позволяет выбрать наиболее рациональные из них. Наиболее показательной характеристикой сопротивления разрушению является критический коэффициент интенсивности напряжений  $K_{IC}$  [54].

В работе С.М. Барина и В.Я. Шевченко показано, что критический коэффициент интенсивности напряжений определяет трещиностойкость керамических материалов непосредственно в момент разрушения образцов [51]. Количественная информация об уровне  $K_{IC}$  необходима для оптимизации структуры, состава и определения допустимых условий эксплуатации керамических материалов.

Существующие методы определения трещиностойкости керамических материалов можно разделить на две группы. В первую группу входят методы, основанные на испытании образцов с макротрещинами, во вторую – методы, связанные с

индентированием материалов. Реализация методов, относящихся к первой группе, включает две стадии: нанесение на образцы концентраторов напряжений и последующее их разрушение при изгибе. Методы индентирования характеризуют сопротивление разрушению на уровне отдельных элементов микроструктуры [51]. В работах Г.А. Гогоци подробно освещены современные методы определения трещиностойкости, предложены технические решения ряда проблем, возникающих в процессе испытаний, а также проанализирован большой объем экспериментальных исследований образцов керамических материалов различного состава [55–63]. Существующие схемы испытаний по определению трещиностойкости приведены на рисунках 1.1 и 1.2.

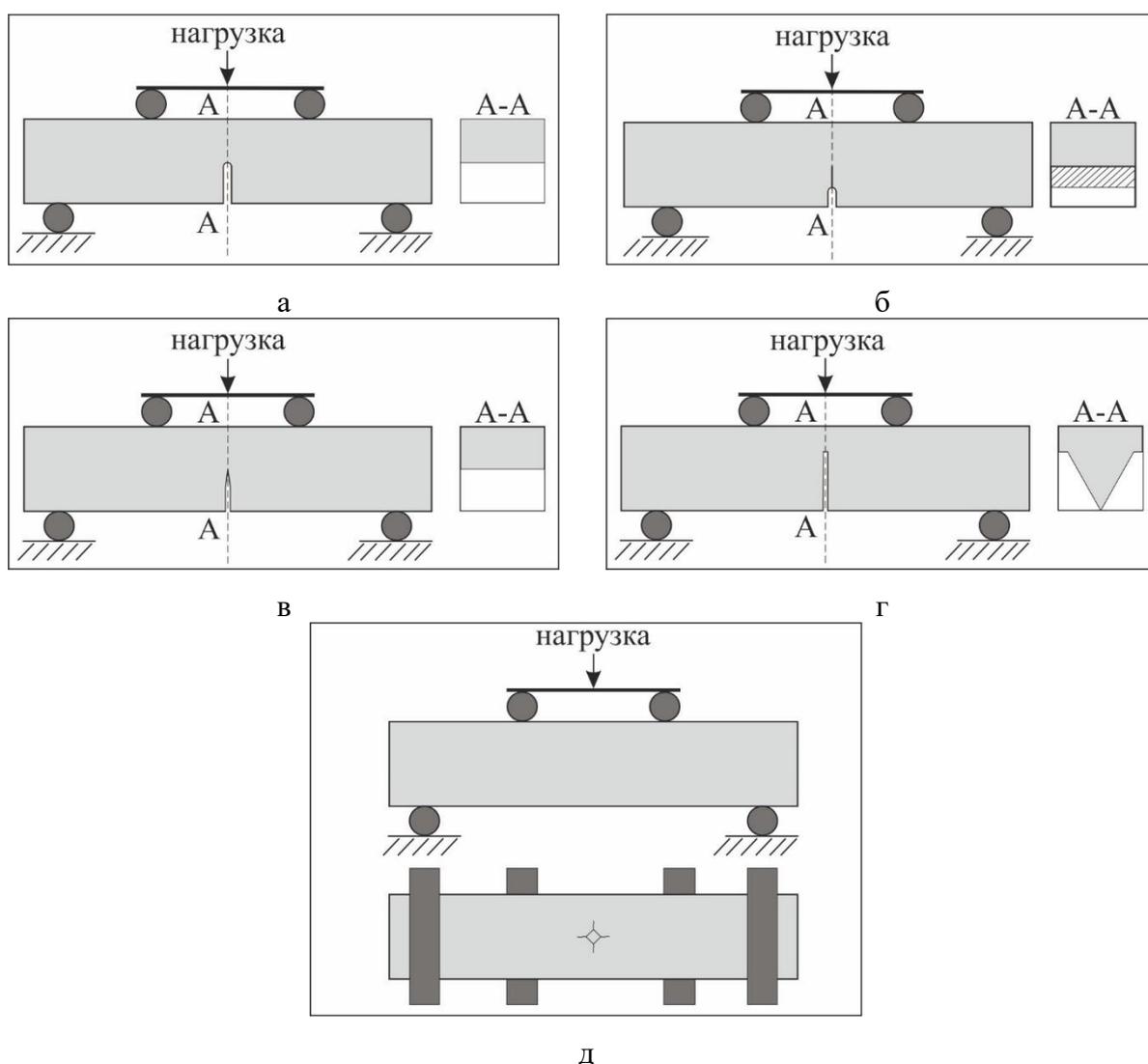


Рисунок 1.1 – Схемы испытаний керамических образцов с макротрещинами по определению трещиностойкости: а – метод *SENB*, б – метод *SEPB*, в – метод *SEVNB*, г – метод *CNB*, д – метод *SCF* [56]

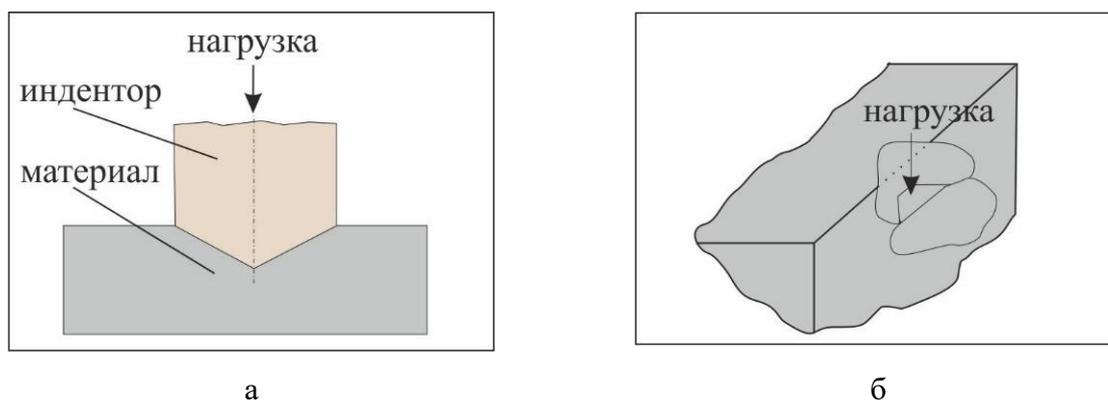


Рисунок 1.2 – Трехэтапные методы определения трещиностойкости керамических материалов: а – индентирование пирамидкой Виккерса, б – скалывание кромки образца при воздействии внешней нагрузки [56]

Как правило, для оценки трещиностойкости используют образцы балочного типа. К методам испытаний образцов в форме балок с заранее нанесенными трещинами относятся:

- испытание балок с односторонним надрезом (*SENB – Single Edge Notched Beam*), рисунок 1.1, а;
- испытания балок с надрезом на одной кромке (*SEPB – Single Edge Precracked Beam*), рисунок 1.1, б;
- испытания балок с односторонним V-образным боковым надрезом (*SEVNB – Single Edge V-Notched Beam*), рисунок 1.1, в;
- испытания балок с шевронным надрезом (*CNB – Chevron Notched Beam*), рисунок 1.1, г;
- испытания на изгиб балок с поверхностными трещинами (*SCF – Surface Crack in Flexure*), рисунок 1.1, д.

Во многих случаях выбор методов испытаний ограничен возможностями исследовательской лаборатории. Соответствующие ограничения по размерам и форме экспериментальных образцов может накладывать и технология получения материала. В настоящее время широко распространен метод индентирования, основанный на изучении трещин, возникающих при внедрении высокопрочного алмазного индентора в поверхностные слои образцов (рисунок 1.2, а). К его недостаткам относят часто завышенные значения  $K_{IC}$ , не коррелирующие с результатами

испытаний, которые проводятся по схемам, представленным на рисунке 1.1. Считается, что использование метода индентирования целесообразно при проведении сравнительных испытаний в пределах одной лаборатории.

При испытании образцов с заранее нанесенными надрезами обширная база экспериментальных данных была получена с использованием метода *SENB*, что обусловлено простотой нанесения концентраторов напряжений. В то же время острые V-образные надрезы, регламентированные методикой *SEVNB*, обеспечивают узкий диапазон разброса экспериментальных данных [56]. Появление методик испытаний, ориентированных на уменьшение радиуса надрезов, связано с разработкой керамических материалов, характеризующихся субмикроструктурной структурой. Известно, что радиус закругления вершины надреза играет важнейшую роль в формировании напряжений в вершине концентратора и, соответственно, оказывает влияние на значение критического коэффициента интенсивности напряжений. Недостаточная острота надреза является причиной завышения значений  $K_{IC}$ . Эффективность применения метода *SEVNB* проанализирована в работах *J. Kübler* [64,65], *R. Damani*, *R. Gstrein*, *R. Danzer* [66], Г.А. Гогоци [57, 61], *H. Fischer*, *A. Waindich*, *R. Telle* [67].

Один из перспективных подходов к определению трещиностойкости керамических материалов основан на использовании метода скалывания кромки образца (рисунок 1.2, б). Примеры его реализации рассмотрены в работах Г. А. Гогоци с соавторами [58, 62, 63], О. А. Батановой и Ю. Г. Матвиенко [68]. Однако несмотря на то, что данный метод характеризуется малой трудоемкостью, а полученные значения коррелируют с данными  $K_{IC}$ , определенными методом *SEVNB*, объем исследований, выполненных с его применением, относительно невелик. В ряде работ отмечается, что использование метода скалывания кромки позволяет проводить сравнительные испытания внутри одной исследовательской лаборатории, при этом проблематично сопоставление полученных результатов с литературными данными.

В статье [69] на примере наноструктурированной диоксидциркониевой керамики, содержащей многостенные углеродные нанотрубки, проведен сравнитель-

ный анализ значений  $K_{IC}$ , полученных методами наноиндентирования и *SEVNB*. Авторами отмеченной работы показано, что уровень трещиностойкости, измеренный методом индентирования, возрастает при увеличении содержания многослойных углеродных нанотрубок. В то же время истинная трещиностойкость, измеренная методом четырехточечного изгиба, практически не зависит от состава композиционного материала и находится на одном уровне. Аналогичные результаты получены авторами работы [70] при изучении алюмооксидной керамики с одностенными углеродными нанотрубками.

### 1.3.2 Механизмы повышения трещиностойкости материалов

Разработки, связанные с повышением вязкости разрушения керамических материалов, проводятся в различных направлениях. Результаты этих исследований отражены во многих работах, в частности *J. B. Wachtman* [37], А. Г. Эванса и Т. Г. Лэнгдона [71], И. А. Овидько [72], *R. O. Ritchie* [73, 74], *J. J. Kruzic* [75]. Однако единой теории, обобщающей все механизмы повышения трещиностойкости керамических материалов, не предложено. Объясняется это тем, что в реальных материалах различные механизмы разрушения проявляются в комбинации друг с другом и надежно выделить вклад каждого из них невозможно. Весьма подробно механизмы распространения трещин и способы их торможения проанализированы в работах [37, 71]. Ниже приведены наиболее значимые из них:

1. «Залечивание» трещины за счет введения в керамику второй фазы с большей хрупкостью либо пластичностью, чем матричный материал. Например, при введении оксида алюминия в керамику на основе диоксида циркония трещина развивается по границам зерен оксида алюминия [72]. Траектория распространения трещины при этом становится более сложной, вследствие чего трещиностойкость материала возрастает. Однако наиболее часто в литературе упоминается метод торможения трещины за счет контролируемого полиморфного превращения частично стабилизированного диоксида циркония.

2. Торможение распространяющейся трещины, обусловленное изменением энергии процесса разрушения. Анализируемый механизм проявляется в присутствии в материале дополнительных, локально возникших микротрещин. Он может быть реализован также за счет трансформационного упрочнения, происходящего в керамическом материале на этапе развития магистральной трещины. Распределенные в материале микротрещины представляют собой объемы, ограниченные дополнительными поверхностями. Магистральной трещине при объединении с ними энергетически более выгодно распространяться в направлении, которое может не совпадать с первоначальным. При таком развитии процесса длина траектории движущейся трещины возрастает, что в итоге приводит к увеличению вязкости разрушения материала [74, 75]. Однако наличие локализованных микротрещин сопровождается ростом степени несплошности материала, что допустимо не во всех случаях, поскольку является причиной снижения предела прочности и ограничения области применения керамики.

3. Отклонение трещины от прямолинейной траектории на границах раздела фаз [73–75]. При этом в качестве частиц второй фазы используют зерна диоксида циркония, карбонитрида титана, пластинчатые структуры гексаалюминатов, удлиненные зерна нитрида кремния, углеродные волокна. Наличие анизотропных элементов в структуре материалов усложняет траекторию распространения трещин, что приводит к их переориентации. Кроме того, на пути трещин могут располагаться так называемые «мостики связи», функцию которых выполняют удлиненные кристаллы керамики [51]. Авторами работы [52] был получен материал  $Al_2O_3/SiC$ -вискерсы с вязкостью разрушения  $\approx 6 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ . Рост трещиностойкости этой композиции обусловлен проявлением механизма, основанного на огибании препятствий движущейся трещиной. При формировании удлиненных кристаллов  $Si_3N_4$  в керамике на основе нитрида кремния с равноосными зернами, спекающейся под давлением в среде азота, вязкость разрушения материала достигала уровня  $10 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ .

Оценивалось влияние на трещиностойкость керамических материалов имеющих внутри них внутризеренных пор сферической формы. Структурные дефекты

такого типа могут задерживать распространение трещины по механизму ее локального затупления. Экспериментально положительный эффект, обусловленный присутствием пор, был зафиксирован при исследовании алюмооксидной керамики, однако по своей величине он весьма мал [71].

Отдельно следует отразить влияние на трещиностойкость керамических материалов размеров зерен. Полученные экспериментальные данные зачастую не совпадают. Так, в работе [76] *R. W. Rice* пишет о том, что с увеличением размеров зерен критический коэффициент интенсивности напряжений возрастает. В то же время *K.T. Faber* и *A.G. Evans* приводят результаты, свидетельствующие о росте уровня трещиностойкости при уменьшении размеров зерен [77]. Авторы указанных работ сходятся в одном: рост трещиностойкости материалов наблюдается при доминировании транскристаллитного разрушения над интеркристаллитным.

#### **1.4 Роль соединений с удлиненным и уплощенным обликом кристаллов в повышении трещиностойкости оксидной керамики**

Результаты анализа структуры оксидных керамических материалов и реализуемых в них механизмов повышения трещиностойкости позволяют сделать вывод о том, что наиболее значимое влияние на повышение надежности оказывает механизм торможения трещины за счет полиморфного превращения диоксида циркония. Эффективным является также механизм, связанный с переориентацией направления трещины или огибанием ею препятствий на границах раздела фаз, что характерно для зерен неравноосной формы. Полагают, что повышение вязкости разрушения при армировании керамики вытянутыми частицами обусловлено действием трех механизмов: «залечиванием» трещин, отклонением траектории трещины и огибанием трещиной препятствий. Структурные барьеры, оказывающие влияние на трещиностойкость керамических материалов, могут быть в форме усов, нитей, игл или пластин [37, 51]. В данном разделе приведены примеры применения наиболее эффективных включений, характеризующихся удлиненным или уплощенным обликом.

### 1.4.1 Применение углеродных трубок или волокон

Углеродные нанотрубки (УНТ) или нановолокна применяют в качестве добавок в керамические материалы с целью улучшения их электрических и механических характеристик, в частности, трещиностойкости [22, 78]. В ряде исследований, связанных с введением многослойных углеродных нанотрубок в матрицу диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, сообщается о росте значений критического коэффициента интенсивности напряжений, определенного методом наноиндентирования [79–82].

Так, например, в работе *J. H. Shin* и *S. H. Hong*, добавляя в керамику 1 % одностенных нанотрубок, удалось повысить трещиностойкость материала до  $13 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$  [83]. Аналогичный эффект зафиксирован авторами в работе [84] при введении в керамику 0,5 % одностенных УНТ. При этом в работах [84–87] наблюдали снижение уровня трещиностойкости материала, содержащего свыше 2 % одностенных УНТ. В последнем случае негативный эффект может быть объяснен, вероятно, слабой адгезией между нанотрубками и матричным материалом. В исследовании *L. Melk* и др. показана эффективность введения многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ) в диоксидциркониевую керамику [69]. Методом индентирования авторами зафиксирован рост трещиностойкости от  $3,57 \pm 0,09 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$  до  $4,97 \pm 0,06 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$  при содержании трубок в диапазоне значений от 0 до 2 вес. %.

Эффект модифицирования алюмооксидной керамики с 0,25 % *MgO* многослойными наноуглеродными трубками (от 0,1 до 8 вес. %) изучен в работе [88]. Увеличение трещиностойкости в 2,5 раза зафиксировано при испытаниях композиционного материала с максимальным содержанием МУНТ. Трещиностойкость алюмооксидной керамики с добавками различного количества одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ) оценивали *X. Wang*, *N. P. Padture* и *H. Tanaka* [70].

Композиционный материал, полученный по технологии искрового плазменного спекания, был исследован методами индентирования и изгиба балочных образцов с острыми V-образными надрезами. Авторы работы свидетельствуют об от-

существовании диагональных трещин после нагружения образцов индентором. На основании этого ими был сделан вывод о высокой стойкости полученного материала в условиях контактного нагружения вследствие эффективного перераспределения полей напряжений. Значения критического коэффициента интенсивности напряжений, зафиксированные методом *SEVNB*, находятся на одном уровне как у материала, содержащего ОУНТ, так и у оксида алюминия в отсутствие иных дополнительных фаз.

*G. Yamamoto, M. Omori, T. Hashida* и *H. Kimura* показали, что присутствие многослойных углеродных нанотрубок в количестве 0,9 %, равномерно распределенных в алюмооксидной матрице, способствует росту прочности на изгиб на 27 % (до  $\approx 690$  МПа) и трещиностойкости, определенной методом индентирования, на 25 % (до  $\approx 5,9$  МПа\* м<sup>1/2</sup>) [89]. Однако при дальнейшем увеличении содержания МУНТ механические характеристики материала снижаются практически в два раза.

Анализ результатов экспериментальных данных, представленных в современной литературе, позволяет сделать вывод о том, что дополнительное введение углеродных нанотрубок представляет собой эффективный подход, направленный на повышение трещиностойкости оксидной керамики. В то же время из-за появления дополнительной пористости добавки такого типа могут являться причиной существенного снижения твердости и прочностных свойств материалов. Другим негативным фактором, связанным с применением УНТ, является необходимость использования в производстве такого высокотехнологичного оборудования, как горячее прессование и искровое плазменное спекание, что существенно ограничивает размеры и форму керамических изделий.

### 1.4.2 Эффективность применения гексаалюминатов в качестве добавок, способствующих повышению трещиностойкости керамических материалов

Большое количество работ, опубликованных в последние годы, связано с изучением гексаалюминатов как в виде порошковых смесей, так и в составе сформованных керамических материалов. При этом наибольшее развитие получили исследования, в которых в качестве добавок был использован гексаалюминат кальция ( $CaAl_2O_9$ ). В работе [90] рассмотрено *in situ* формирование данного соединения при относительно низких температурах (от 500 °C). Были изучены механизмы образования пористой структуры гексаалюмината кальция, полученного из порошковой смеси  $\alpha-Al_2O_3$  и химически осажденного  $CaCO_3$ .

Особенности формирования пластинчатых кристаллов гексаалюминатов определяются следующими факторами: типом исходных реагентов, степенью уплотнения частиц, средним отношением размеров, наличием других соединений и примесей [90]. Некоторые из этих факторов далее рассмотрены более подробно.

При использовании в качестве исходных компонентов солей, карбонатов или гидроксидов в процессе нагрева происходит их термическое разложение. Процессы такого рода сопровождаются объемной усадкой и увеличением плотности из-за выгорания  $SO_4$ ,  $CO_2$ , устранения воды и т.д. Таким образом, возрастает среднее расстояние между частицами, уменьшается количество эффективных точек контакта в среде реагентов, что, в свою очередь, влияет на процессы развития твердофазной диффузии. В таких условиях формируются асимметричные кристаллы. Объектом исследований многих работ, направленных на изучение данных явлений, являлось соединение  $CaAl_2O_9$  [91–94].

Как показано в работе [95], использование в качестве исходного реагента соединения  $SrCO_3$  приводит к формированию кристаллов гексаалюмината стронция ( $SrAl_2O_9$ ) неизометричного облика, однако сопровождается образованием крупных пор, вследствие чего снижается уровень прочности керамического материала. По этой причине использование  $SrCO_3$  в качестве дополнительной добавки при

производстве оксидной керамики в ряде случаев считается нецелесообразным. Более рациональным является применение прекурсора  $SrO$ , при взаимодействии которого с водой образуется гидроксид. Данное соединение в виде низкоконцентрированного водного раствора более равномерно распределяется в суспензии. В процессе нагрева испарение  $(OH)^-$  группы обеспечивает пористость, т.е. свободное пространство, необходимое для формирования кристаллов уплощенной формы. Образующиеся при этом поры малых размеров не оказывают негативного воздействия на механические свойства спеченных композиционных материалов. Особенности формирования кристаллов гексаалюмината стронция ( $SrAl_{12}O_{19}$ ) как в виде порошков, так и в виде компактированных материалов, в современной литературе освещены слабо.

При образовании гексаалюминатов в керамических материалах формируются поля сжимающих напряжений, препятствующие их разрушению. По этой причине для зарождения и развития в материале трещины и преодоления ею благоприятных сжимающих напряжений необходимо затрачивать дополнительную энергию [90]. Кроме того, гексагональные алюминаты обладают пластинчатым строением и имеют относительно слабые межфазные границы с зернами матрицы, что позволяет эффективно управлять траекторией распространяющейся трещины. В зависимости от ориентации пластин относительно направления продвижения трещины возможно проявление двух механизмов повышения трещиностойкости: отклонение фронта трещины от прямолинейной траектории и ее закрытие вследствие сближения противоположных берегов трещины [96]. Образование слабых границ раздела между пластинами и зернами оксида алюминия или диоксида циркония является фактором, способствующим ветвлению трещины и дополнительному рассеиванию энергии в объеме материала.

Одним из первых глубокие исследования, ориентированные на создание пластинчатых кристаллов гексаалюминатов различного состава в алюмооксидной керамике и на оценку их влияния на механические свойства, провел *Pei-Lin Chen*. В своей работе [97] он пишет о нецелесообразности введения готовых пластинчатых

структур на начальных этапах подготовки материала, так как в процессе прессования плоские кристаллы склонны к разрушению. Решение этой проблемы возможно применением изостатического холодного либо горячего прессования. В то же время повредить пластинчатые соединения можно и при смешивании исходных компонентов. *Chen* предложил формировать пластинчатые структуры по принципу *in-situ*, т.е. непосредственно в процессе спекания прессованного компакта в отсутствии механического воздействия на керамику. Экспериментально было установлено, что введение в исходную суспензию нитратов и карбонатов различного состава приводит к формированию пластинчатых соединений  $LaAl_{11}O_{18}$ ,  $LaMgAl_{11}O_{19}$ ,  $SrAl_{12}O_{19}$ ,  $Mg_2NaAl_{15}O_{25}$ , необходимых для обеспечения надежности керамических материалов. Присутствие плоских кристаллов такого типа оказало благоприятное воздействие на трещиностойкость материалов, что автор объяснил низкой прочностью соединения гексаалюминатов с зёрнами матричного материала.

Одно из первых оксидных пластинчатых соединений, успешно примененных для упрочнения алюмоциркониевой керамики, является разработкой компании *CeramTec*. В материале под торговой маркой *Biolox delta* для повышения вязкости разрушения керамики использовали легированный хромом гексаалюминат стронция ( $SrAl_{12-x}Cr_xO_{19}$ ). Равномерно распределенные в структуре материала пластины гексаалюмината стронция позволяют в 1,5-2 раза повысить трещиностойкость алюмоциркониевой керамики при незначительном падении твердости [98]. Возможность улучшения свойств керамики в присутствии пластин  $SrAl_{12}O_{19}$  подтверждается многими исследователями [99–101].

Такого же рода эффекты были зафиксированы при использовании и других типов гексаалюминатов. При введении в систему  $2Y-TZP-Al_2O_3$  оксида лантана авторы работы [102] отмечали рост трещиностойкости композиционного материала и связывали этот факт с образованием соединения  $LaAl_{11}O_{18}$ . В работах [97, 103] была проведена оценка влияния объемной доли кристаллов пластинчатой формы на изменение механических свойств композиционной керамики. Экспериментально зафиксировано линейное снижение твердости с увеличением количества пластинча-

тых соединений, в то время как трещиностойкость материала изменяется нелинейно и зависит не только от объемной доли пластин, но также от их размеров и ориентации.

Результаты аналогичных исследований представлены в работе [104]. Ее авторы изучали изменение механических характеристик алюмоциркониевой керамики при формировании в ней фазы  $LaAl_{11}O_{18}$ . Установлено, что при содержании пластин свыше 24 % прочность материала значительно уменьшается, что объясняется снижением модуля Юнга и, как следствие, уменьшением сжимающих напряжений, действующих на частично стабилизированный  $ZrO_2$ . При увеличении температуры спекания снижается соотношение длины к ширине кристаллов, а их форма приближается к пластинчатой.

В работе [105] для формирования соединения  $SrAl_{12}O_{19}$  S.J. Lee, H. Lee и K. Cho использовали оксид стронция, что способствовало повышению прочности материала. По данным авторов работы [37] высокий комплекс механических свойств обеспечивают короткие волокна, равномерно распределенные в объеме материала и ориентированные случайным образом.

Независимо от химической природы, увеличение объемной доли гексаалюминатов в структуре материала свыше 20 об. % считается нецелесообразным, поскольку такие количества анализируемой фазы приводят к существенному падению трещиностойкости, твердости и прочности. Литературные данные свидетельствуют о том, что для повышения трещиностойкости и сохранения высокого комплекса механических свойств содержание пластинообразующей добавки не должно превышать 1–2 вес. % (приводит к образованию ~ 8–15 об. % соединения типа  $MeAl_{12}O_{19}$ ).

В то же время, несмотря на присутствие в современной технической литературе данных об эффективности использования гексаалюмината стронция для повышения трещиностойкости  $Al_2O_3$ - $ZrO_2$ -керамики, пока еще не сформулированы однозначные представления о влиянии малых количеств  $SrO$  (до 0,5 вес. %) как на размеры образующихся пластин, так и на характер распространения трещин в их присутствии. Анализ современного состояния проблемы, связанной с повышением трещиностойкости керамических материалов, показал, что работы, направленные

на структурные преобразования  $Al_2O_3$ - $ZrO_2$ -композитов путем формирования в спеченной керамике пластинчатых соединений, являются весьма актуальными.

### 1.5 Кристаллическое строение гексаалюминатов

Гексаалюминаты представляют собой алюминаты щелочноземельных металлов с формулой типа  $MeAl_{12}O_{19}$  (общепринятые варианты обозначений:  $Me \cdot 6Al_2O_3$ ,  $MeA_6$ ), где  $Me$  – щелочной или щелочноземельный металл. Одни из первых исследований, в которых приведены химическая формула и тип структуры данных соединений, были отражены в 1976 году в работе *A. L. N. Stevels, A. D. M. Schrama-de Rauw* [106]. Позднее были изучены различные свойства данных материалов. Однако лишь в 1990-х годах появились работы, связанные с изучением кристаллического строения гексаалюминатов [107].

Анализируемые в данном разделе соединения преимущественно относятся к магнетоплюмбитам и состоят из «блоков шпинели» и «слоев проводимости», которые чередуются друг с другом, образуя своего рода слоистую структуру (рисунок 1.3). В блоки шпинели входят лишь ионы  $Al^{3+}$  и  $O^{2-}$ . Большие катионы, такие как  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$  и  $La^{3+}$ , расположены в проводящем слое, являющемся зеркальной плоскостью симметрии. Основное различие между  $\beta$ -оксидом алюминия и магнетоплюмбитом заключается в содержании и расположении ионов внутри слоя проводимости [107]. Гексаалюминаты относятся к пространственной группе  $R\bar{6}3/mmc$ .

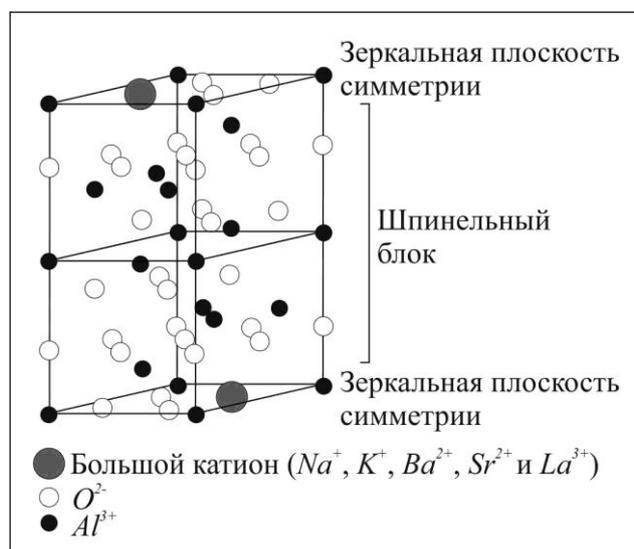


Рисунок 1.3 – Кристаллическая решетка гексаалюминатов [107]

Наиболее яркими примерами магнетоплюмбитов с точными стехиометрическими формулами являются соединения  $CaAl_{12}O_{19}$  и  $SrAl_{12}O_{19}$ . Нестехиометрический состав наблюдается почти для всех  $\beta$ -оксидов алюминия и трехвалентных лантаноид-ионсодержащих магнетоплюмбитов. Например,  $Na$ - $\beta$ -оксид алюминия содержит избыточные ионы  $Na^+$  на зеркальной плоскости симметрии и имеет формулу  $Na_{1+x}Al_{11}O_{17+x/2}$ , где  $x = 0,25$  [107].

## 1.6 Выводы

Анализ материалов по проблеме повышения прочностных свойств и трещиностойкости керамических материалов, представленных в современной технической литературе, позволил сделать ряд выводов.

1. Керамические материалы на основе оксидов  $Al_2O_3$  и  $ZrO_2$  широко востребованы при производстве изделий различного назначения. Особый интерес представляет прочная керамика системы  $Al_2O_3$ - $ZrO_2$ , высокий уровень трещиностойкости которой обеспечивается формированием кристаллов пластинчатой формы, например, гексаалюмината стронция ( $SrAl_{12}O_{19}$ ).

2. В современной литературе подробно описаны результаты исследований по созданию пластинчатых кристаллов гексаалюминатов различного состава и влиянию их на механические свойства керамических материалов на основе оксида алюминия и диоксида циркония. В то же время мало внимания уделяется детальным структурным исследованиям соединения  $SrAl_{12}O_{19}$ , слабо отражены особенности формирования кристаллов гексаалюмината стронция как в виде порошков, так и в составе композиционных материалов. В ограниченном виде представлены исследования фазовых превращений, развивающихся при нагреве композиций типа  $Al_2O_3$ - $SrO$  и  $Al_2O_3$ - $SrO$ - $ZrO_2$ .

3. Комплекс механических свойств и особенности поведения композиционных керамических материалов на основе соединений  $Al_2O_3$  и  $ZrO_2$  в различных условиях внешнего нагружения определяются долями входящих в них структур-

ных составляющих. Имеющиеся в литературе данные не дают однозначных ответов на вопросы о соотношениях, являющихся оптимальными и обеспечивающих максимальный уровень свойств в конкретных условиях эксплуатации изделий. Результаты исследований, ориентированных на решение отмеченной проблемы, имеют важное прикладное значение.

4. Присутствие кристаллов гексаалюмината стронция оказывает благоприятное влияние на трещиностойкость  $Al_2O_3$ - $ZrO_2$ -керамики. Практический интерес представляют слабо отраженные в современной литературе данные об уровне критического коэффициента интенсивности напряжений в алюмоциркониевой керамике, полученной разными методами. Целесообразно проведение дополнительных исследований, ориентированных на изучение влияния размеров и морфологии субмикронных кристаллов  $SrAl_{12}O_{19}$  на характер распространения трещин в условиях контактного нагружения.

5. Производство керамических материалов, характеризующихся высокими показателями физико-механических свойств, относится к области высоких технологий, при реализации которых предъявляются жесткие требования к элементному и гранулометрическому составу исходных материалов, последовательности технологических переходов, режимам формования и температурно-временным параметрам спекания изделий на каждой из стадий обработки. В наибольшей степени уникальные свойства керамических изделий формируются на стадиях предварительного гранулирования порошковых композиций, прессования заготовок и последующего их спекания. Даже малые отклонения от оптимальных режимов обработки на любой из этих стадий могут явиться причиной существенного снижения качества получаемых материалов.

## 2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Достоверность результатов исследований в значительной степени определяется особенностями используемого в диссертационной работе аналитического и испытательного оборудования. В этой связи выбору методов испытаний и оборудования, позволяющего их реализовать, уделялось повышенное внимание.

Большой объем исследований был выполнен с использованием методов рентгеноструктурного анализа и сканирующей электронной микроскопии, позволивших объяснить характер структурных преобразований керамических материалов на разных стадиях их получения. Эффективность предложенных в работе технологических решений оценивали на основании результатов прочностных испытаний по схеме нагружения трехточечным изгибом. Практически на всех полученных в работе материалах оценивали уровень микротвердости и трещиностойкости.

### 2.1 Материалы, используемые для проведения исследований

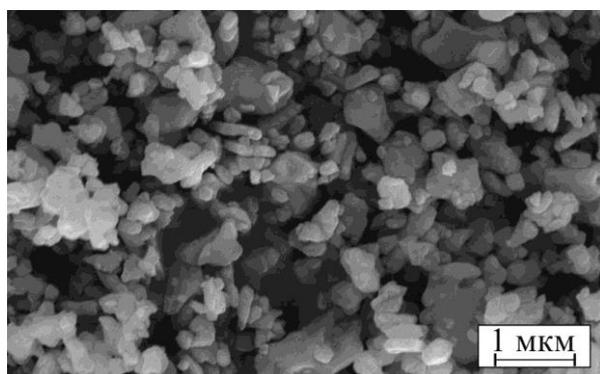
В качестве исходных материалов были использованы субмикронные порошки  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  производства компании *Almatis CT 3000 SG* (теоретическая плотность 3,99 г/см<sup>3</sup>) и  $3\text{Y-ZrO}_2$  (теоретическая плотность 6,12 г/см<sup>3</sup>) производства *Stanford Materials*. Второй из отмеченных порошков представляет собой диоксид циркония, стабилизированный тремя моль. %  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . В таблице 2.1 приведены основные физические характеристики порошкового сырья по данным производителей. На рисунке 2.1, а, б представлены микрофотографии частиц порошков в исходном состоянии.

Для формирования в спеченном материале соединения  $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$  на стадии диспергирования в суспензию вводили порошок  $\text{SrO}$ . При взаимодействии с водой при комнатной температуре этот реагент образует гидроксид стронция ( $\Delta G = -876$  кДж/моль). В процессе спекания разложение соединения  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  происходит при

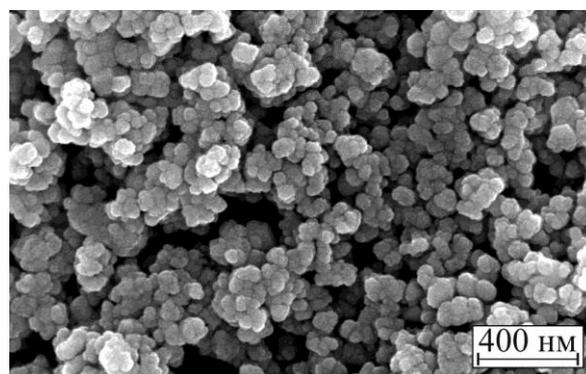
температуре  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ , которая находится в температурном диапазоне, соответствующем начальной стадии спекания алюмоциркониевой керамики и, таким образом, не оказывает влияния на формирование дополнительной пористости в материале. Порошок  $SrO$  получали путем разложения соединения  $SrCO_3$  (ТУ 6-09-416584) в течение 60 минут в воздушной среде при  $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Значения скорости нагрева и охлаждения материала составляли  $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ . На рисунке 2.1, в представлена микрофотография частиц полученного оксида стронция.

Таблица 2.1 – Физические характеристики исходных порошковых материалов

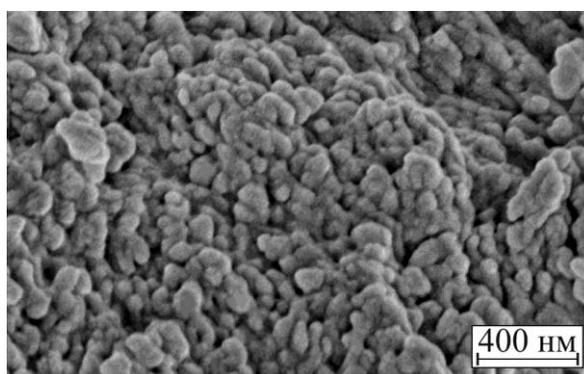
Марка порошка	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ( <i>Almatis CT 3000 SG</i> )	$3Y\text{-ZrO}_2$ ( <i>Stanford Materials</i> )
Химический состав	99,8 % – $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 0,08 % – $\text{Na}_2\text{O}$ , 0,03 % – $\text{SiO}_2$ , 0,02 % – $\text{CaO}$ , 0,07 % – $\text{MgO}$ , 0,02 % – $\text{Fe}_2\text{O}_3$	93,5 % – $\text{Zr(Hf)O}_2$ ; $5,5 \pm 0,2\%$ – $\text{Y}_2\text{O}_3$
$d_{50}^*$ , мкм	0,5	0,5
$d_{90}$ , мкм	2	–
* $d_{50}$ 0,5 мкм – диаметр 50 % частиц не превышает 0,5 мкм		



а



б



в

Рисунок 2.1 – Микрофотографии исходных порошков: а –  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , б –  $3Y\text{-ZrO}_2$ , в –  $SrO$

## 2.2 Подготовка экспериментальных образцов

Первый этап экспериментальных работ был связан с исследованием фазовых превращений, протекающих при нагреве порошковых композиций систем  $Al_2O_3$ - $SrO$  и  $Al_2O_3$ - $ZrO_2$ - $SrO$ . Для решения поставленных при этом задач были подготовлены исходные порошки, смешанные в различных соотношениях из расчета формирования в спеченном материале гексаалюмината стронция в количестве от 0 до 15 вес. %. Во всех экспериментах, связанных с анализом изменения фазового состава и морфологии частиц исследуемых композиций при их нагреве, количество оксида  $ZrO_2$  в трехкомпонентных смесях составляло 50 вес. %. В таблицах 2.2 и 2.3 отражены составы анализируемых материалов и представлена их маркировка. В работе были приняты следующие обозначения образцов: «с1, с2, с3 ... с6» – номер экспериментальной серии;  $A$ ,  $Z$  и  $SrA_6$  – сокращенные обозначения соединений  $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$  и  $SrAl_{12}O_{19}$ , соответственно. Перед обозначениями составляющих приведено их расчетное весовое содержание в материале.

Таблица 2.2 – Составы образцов экспериментальных серий системы  $Al_2O_3$ - $SrO$  и их маркировка

№	Расчетный состав материала после спекания, вес. %		Содержание исходных составляющих, вес. %		Маркировка серий образцов
			$Al_2O_3$	$SrO$	
	$Al_2O_3$	$SrAl_{12}O_{19}$	$Al_2O_3$	$SrO$	
1	100	0	100	0	с1_100A
2	97	3	99,57	0,43	с2_97A-3( $SrA_6$ )
3	94	6	99,14	0,86	с3_94A-6( $SrA_6$ )
4	91	9	98,71	1,29	с4_91A-9( $SrA_6$ )
5	88	12	98,27	1,73	с5_88A-12( $SrA_6$ )
6	85	15	97,83	2,17	с6_85A-15( $SrA_6$ )

Таблица 2.3 – Расчетный состав материалов системы  $Al_2O_3$ - $ZrO_2$ - $SrO$  после спекания и маркировка образцов соответствующих серий

№	Расчетный состав материала после спекания, вес. %			Маркировка серий образцов
	$Al_2O_3$	$SrAl_{12}O_{19}$	$ZrO_2$	
1	50	0	50	c1_50A-50Z
2	47	3		c2_50(A-3SrA <sub>6</sub> )-50Z
3	44	6		c3_50(A-6SrA <sub>6</sub> )-50Z
4	41	9		c4_50(A-9SrA <sub>6</sub> )-50Z
5	38	12		c5_50(A-12SrA <sub>6</sub> )-50Z
6	35	15		c6_50(A-15SrA <sub>6</sub> )-50Z

Второй раздел экспериментальных исследований связан с выявлением закономерностей формирования зеренной структуры в системе  $Al_2O_3$ - $ZrO_2$ - $SrAl_{12}O_{19}$  в зависимости от соотношения составляющих и оценкой их влияния на комплекс механических свойств материалов. Было подготовлено и проведено несколько серий экспериментов, при реализации которых содержание оксида алюминия и диоксида циркония варьировалось в широком диапазоне составов. Содержание гексаалюмината стронция во всех материалах составляло 1, 2 и 3 вес. %, что по литературным данным позволяет обеспечить наиболее высокий комплекс механических свойств. В таблице 2.4 представлены составы образцов анализируемых серий и их маркировка.

В настоящее время при производстве высокопрочных керамических изделий широкое распространение получила технология, основанная на сухом прессовании гранулированного порошка. Учитывая это обстоятельство, подготовку образцов в диссертационной работе выполняли в последовательности: диспергирование порошковых суспензий и их последующее смешивание, гранулирование, прессование, спекание. При этом компакты материалов, подготовленных с целью анализа структуры и фазовых превращений, развивающихся при нагреве смесей различного состава, были получены по упрощенной технологической схеме с использованием

лабораторного оборудования. Ниже подробно представлены стадии получения экспериментальных образцов.

Таблица 2.4 – Составы образцов экспериментальных серий системы  $Al_2O_3-ZrO_2-SrO$  и их маркировка

№	Химический состав материала, вес. %	Маркировка образцов
1	100% $Al_2O_3$	100A
2	97 % $Al_2O_3$ – 3 % $SrAl_{12}O_{19}$	100(A-3SrA <sub>6</sub> )
3	80 % $Al_2O_3$ – 20 % $ZrO_2$	80A-20Z
4	77% $Al_2O_3$ – 3% $SrAl_{12}O_{19}$ – 20% $ZrO_2$	80(A-3SrA <sub>6</sub> )-20Z
5	70 % $Al_2O_3$ – 30% $ZrO_2$	70A-30Z
6	67 % $Al_2O_3$ – 3 % $SrAl_{12}O_{19}$ – 30 % $ZrO_2$	70(A-3SrA <sub>6</sub> )-30Z
7	50% $Al_2O_3$ – 50% $ZrO_2$	50A-50Z
8	47% $Al_2O_3$ – 3 % $SrAl_{12}O_{19}$ – 50 % $ZrO_2$	50(A-3SrA <sub>6</sub> )-50Z
9	48% $Al_2O_3$ – 2% $SrAl_{12}O_{19}$ – 50% $ZrO_2$	50(A-2SrA <sub>6</sub> )-50Z
10	49% $Al_2O_3$ – 1% $SrAl_{12}O_{19}$ – 50% $ZrO_2$	50(A-1SrA <sub>6</sub> )-50Z
11	15% $Al_2O_3$ – 85% $ZrO_2$	15A-85Z
12	12 % $Al_2O_3$ – 3 % $SrAl_{12}O_{19}$ – 85 % $ZrO_2$	15(A-3SrA <sub>6</sub> )-85Z

### 2.2.1 Диспергирование

Диспергирование исходных порошков обеспечивало разрушение возникших ранее агломератов. Суспензии готовились следующим образом: в дистиллированную воду вводили дефлокулянт *Dolapix CE 64* и равномерно распределяли его в объеме жидкости путем перемешивания. В полученную таким образом смесь добавляли порошковое сырье. Соотношение жидкой и твердой фаз составляло 2:3 по массе. Взвешивание проводили на высокоточных аналитических весах *Pioneer PA 214C*. На следующем этапе в течение 3 минут суспензия подвергалась ультразвуковой обработке с частотой 20–25 кГц. С целью предотвращения изменения свойств дезагломерирующей добавки суспензия периодически охлаждалась до комнатной температуры.

Получение суспензии с размером частиц, близким к исходным, и гомогенное распределение всех составляющих обеспечивалось применением горизонтальной бисерной мельницы *NETZCH MiniFer* (рисунок 2.2), работающей в непрерывном (циркуляционном) режиме. Мельницу на 70–80 % объёма заполняли мелющими телами из диоксида циркония диаметром 0,8 мм. Скорость вращения атритора составляла 3000 об/мин, давление 6,2 бар, температура суспензии 28 °С. Диспергирование алюмооксидной и диоксидциркониевой суспензий проводили отдельно. Количество дефлокулянта и время диспергирования (таблица 2.5) были оптимизированы на стадии предварительных исследований, результаты которых представлены в работах [42, 108, 109]. После диспергирования значение  $d_{50}$  частиц порошков в суспензии  $Al_2O_3$  и  $ZrO_2$  составляло 0,64 мкм и 0,46 мкм, соответственно.

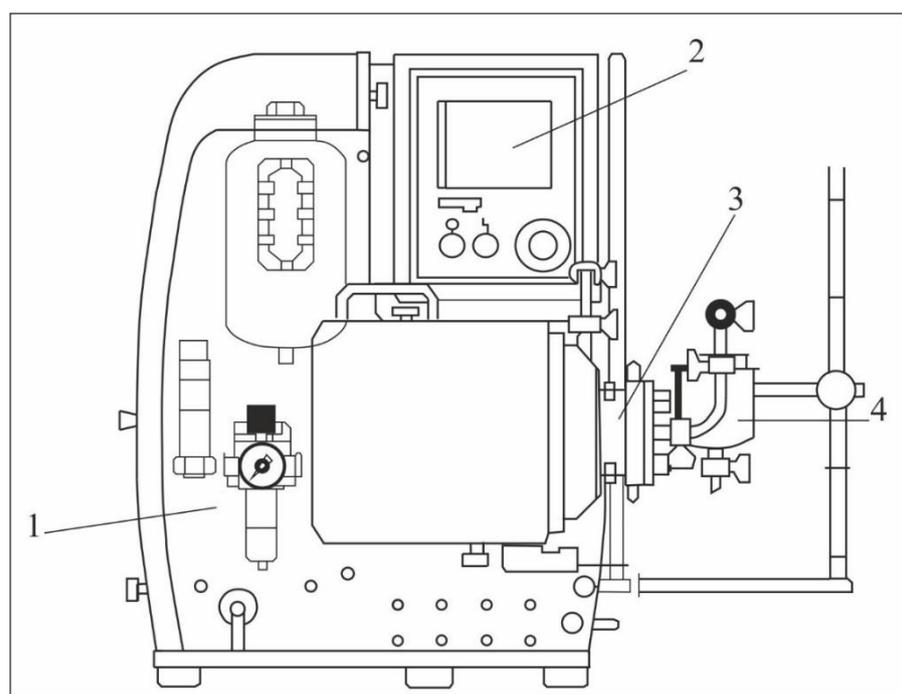


Рисунок 2.2 – Схема бисерной мельницы *NETZCH MiniFer*: 1 – станина, 2 – табло управления, 3 – размольная камера, 4 – стакан

Таблица 2.5 – Количество дефлокулянта и время диспергирования суспензии

Химический состав	$Al_2O_3$ -суспензия	$ZrO_2$ -суспензия
Количество дефлокулянта <i>Dolarix CE</i> 64, %	2	4
Время диспергирования, мин	30	120

Далее суспензии в течение 30 минут смешивали в различных соотношениях в зависимости от цели проводимого эксперимента. На этом же этапе в готовую смесь суспензий исходных материалов дополнительно вводили суспензию, содержащую равные количества дистиллированной воды и порошка  $SrO$ . Количество добавки определялось расчетом необходимого содержания  $SrAl_{12}O_{19}$  в спеченном керамическом материале.

При решении задач, связанных с получением керамики с высокими механическими характеристиками, смешивание ингредиентов проводили в бисерной мельнице. В то же время при проведении исследований, связанных с изменением фазового состава и структуры композиций, смешивание проводили в лабораторной горизонтальной валковой мельнице. Выбор данного оборудования обусловлен характером изменения реологических характеристик суспензий при высоком содержании оксида  $SrO$ . Стакан длиной 120 мм и диаметром 80 мм на 20 % заполняли алюмооксидными мелющими шарами диаметром 8 мм и на 40 % суспензией. Частота вращения стакана составляла 90 об/мин.

### 2.2.2 Гранулирование и прессование компактов

Перед гранулированием вне зависимости от используемого технологического подхода в суспензию добавляли связующие и пластифицирующие органические добавки. Во все материалы вводили 1 % поливинилового спирта (ПВС) марки 16/1 и 1 % полиэтиленгликоля (ПЭГ 400) (от массы порошка). ПВС готовили в виде 10 %-го раствора в соответствии с ГОСТ 10799–78 [110].

***Гранулирование и прессование композиций, подготовленных для анализа структурных и фазовых превращений, развивающихся при нагреве материалов***

Пресс-порошок экспериментальных серий, связанных с изучением фазовых и структурных превращений при нагреве материалов, был подготовлен путем выпаривания влаги из суспензии при температуре, не превышающей 110 °С. Полученную таким образом сухую массу дробили керамическим пестиком в керамической

ступке и просеивали на системе вибросит *Fritsch GmbH* до получения гранул размером 60–100 мкм. Компактирование гранулированных порошков осуществляли по технологии одноосного прессования. Образцы в форме брусков размерами 5,5x5,5x55 мм были получены в пресс-форме с подвижной матрицей и верхним пуансоном на испытательном комплексе *Instron 3369* при давлении формования 100 МПа.

***Гранулирование и прессование композиций, подготовленных для изучения влияния структуры на комплекс механических свойств материалов***

Механические свойства керамических материалов в значительной степени определяются объемной долей и размерами дефектов структуры. Наличие пор и трещин преимущественно зависит от технологии получения материала и, в частности, от формы и свойств пресс-порошка.

Использование такого высокотехнологичного распылительного оборудования как сушило *MobileMinor 0,8 (GEA Niro)* позволяет получать сферические гранулированные порошки. Обоснование количественного содержания органических добавок и режимы распыления описаны в работах [46, 111]. Микрофотография типичного пресс-порошка показана на рисунке 2.3. Размер гранул составляет 50–150 мкм.

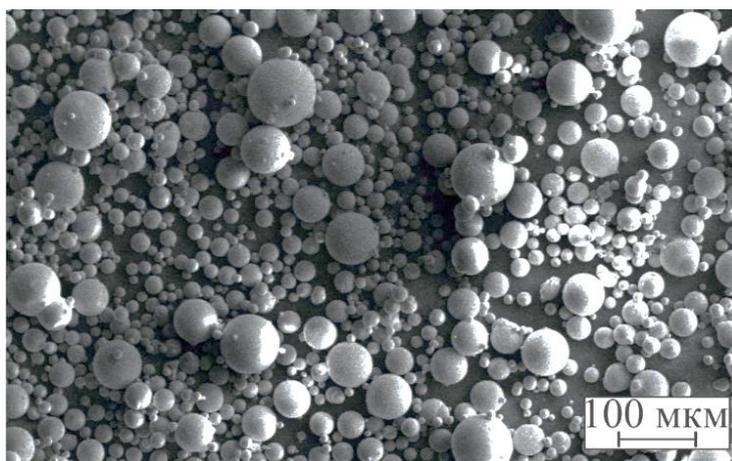


Рисунок 2.3 – Микрофотография пресс-порошка, полученного с использованием распылительного сушила

Для повышения пластифицирующих свойств связующего компонента (ПВС) пресс-порошок перед прессованием в течение 3–4 суток насыщали влагой в климатической камере до достижения уровня влажности на уровне  $1,5 \pm 0,1$  %. Контроль влажности осуществляли на установке ЭЛВИЗ-2С. Для проведения измерений использовали навески проб массой пять грамм. При температуре  $110$  °С навеску высушивали в камере анализатора до обеспечения постоянства массы. По значениям массы навески до и после сушки рассчитывали влажность пресс-порошка.

Технология изостатического прессования позволяет получать высоко- и равноплотные компакты. При выполнении диссертационной работы для придания компактам формы проводили предварительное двухосное прессование порошка в стальной пресс-форме на универсальной испытательной машине *Instron 3369* при давлении 50 МПа. Окончательное холодное изостатическое прессование осуществляли при давлении 250 МПа на установке *AIP4-16-60 CPA*. Размеры полученных образцов в виде брусков составляли 5,5x5,5x55 мм. Поверхность полученных заготовок выравнивали с помощью абразивных шкурок на основе карбида кремния марки 60С зернистостью Р800. Обоснование выбора режимов прессования описано в работах [112, 113].

### 2.2.3 Спекание

Спекание материалов проводили в течение 5 часов в воздушной атмосфере в высокотемпературной печи *LHT 02/17* производства *Nabertherm* при температуре  $1520$  °С. Обоснование выбранных режимов представлено в работе [114]. Скорость нагрева и охлаждения образцов составляла  $2-5$  °С/мин. В процессе спекания материалов на начальном этапе нагрева образцов осуществляли медленное выпаривание органических добавок. Выбор режима начального этапа спекания осуществляли на основании исследований, представленных в работе [115], и результатов хемосорбционного анализа.

Так как ПЭГ-400 при комнатной температуре представляет собой жидкость, которая испаряется при низких температурах, при разработке режима нагрева основное внимание было уделено характеру испарения поливинилового спирта. Температурно-программируемую окислительную деструкцию веществ проводили с использованием хемосорбционной установки проточного типа *ChemBET 3000 TPR/TPD* производства *Quantachrome*. С целью моделирования окислительных условий, соответствующих прокалке на воздухе, образцы анализировали в потоке смеси газов: 21 об. %  $O_2+He$ . Расход газа составлял 20 мл/мин, скорость нагрева – 7 °C/мин до 800 °C. Массу образцов для анализа подбирали, исходя из скорости выделения газов для обеспечения режима с наилучшей чувствительностью детектора.

Нагрев поливинилового спирта производили до 800 °C. Согласно полученным данным (рисунок 2.4) при некоторых температурах, например, 100 °C, 270 °C, 370 °C и др. на анализируемой диаграмме зафиксированы точки, соответствующие повышенным скоростям испарения поливинилового спирта. Полученные данные использовали при назначении режима спекания экспериментальных образцов (рисунок 2.5). Двухчасовые выдержки образцов при температурах, значения которых были на 20 °C ниже выделенных на диаграмме особых точек, обеспечивали равномерное выгорание органических компонентов из компактов и предотвращали, тем самым, образование дефектов в виде пор и микротрещин.

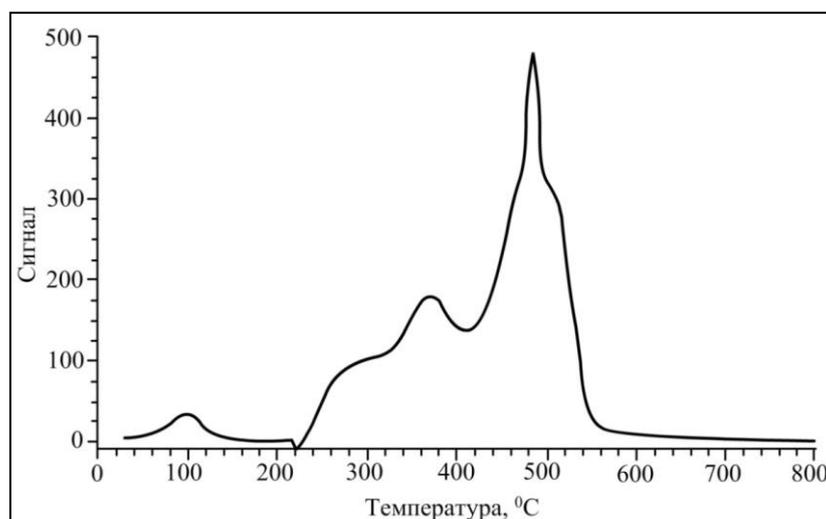


Рисунок 2.4 – Хемосорбционный анализ поливинилового спирта марки 16/1

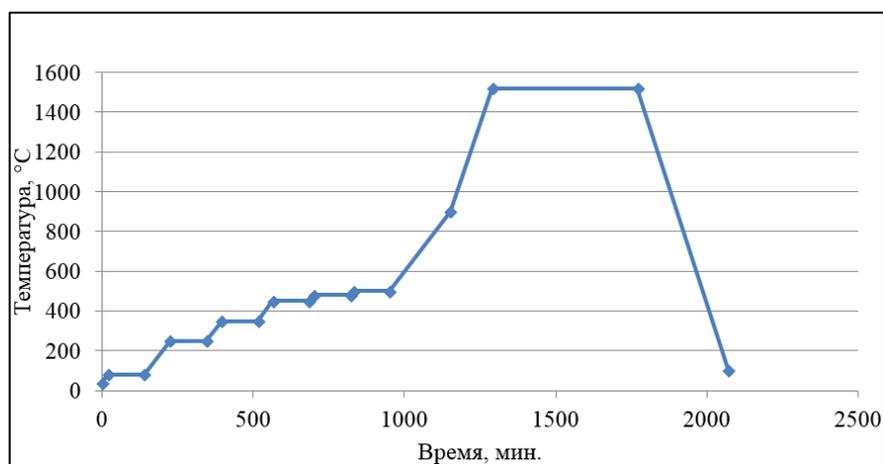


Рисунок 2.5 – Режим спекания экспериментальных образцов

#### 2.2.4 Шлифование и полирование экспериментальных образцов

Согласно используемым в работе методикам проведения механических испытаний к исследуемым образцам предъявляется ряд требований. Стадия механической обработки заготовок является обязательной, так как в процессе прессования и спекания происходит коробление образцов. В то же время неверно подобранные режимы шлифования приводят образованию трещин на поверхности образцов. Такого рода дефекты являются причиной искажения результатов о влиянии химического состава и структуры композиционных керамических материалов на их свойства. Учитывая эту особенность, в диссертационной работе стадии механической обработки экспериментальных образцов уделялось повышенное внимание.

На первом этапе кривизну образцов устраняли на плоскошлифовальном станке с движением инструмента в продольном направлении. Размеры образцов контролировали штангенциркулем ШСС-1. Далее с использованием абразивных шкурок с алмазными включениями зернистостью 120 и 70 мкм проводили шлифование образцов на автоматическом полировальном станке *Buhler*. Вдоль длины образцов под углом  $45^\circ$  наносили фаски (катетом 0,2 мм). При подготовке образцов к испытаниям на трещиностойкость методом четырехточечного изгиба данная стадия механической обработки являлась завершающей.

Для проведения испытаний на прочность, микротвердость и трещиностойкость (методом индентирования) дальнейшее шлифование и полирование образцов до шероховатости на уровне не более 0,2 мкм осуществляли последовательно алмазными пастами зернистостью 28–20, 20–14, 14–10 и 1–0 мкм. Оценку качества подготовленных образцов проводили с использованием оптического интерферометра *Zygo New View 7300.65*. Данный прибор позволяет изучать топографию поверхности в диапазоне перепадов высоты профиля от 0,3 до 15000 нм. Разрешение прибора в поперечном направлении составляет не менее 0,36 мкм.

### **2.3 Оценка плотности материалов путем измерения линейных размеров образцов**

Плотность керамических материалов  $\rho_{\text{геом}}$  определяли, измеряя линейные размеры (штангенциркуль ШСС-1) и массу (аналитические весы *Pioneer PA214C*) образцов:

$$\rho_{\text{геом}} = \frac{m}{V}, \quad (2.1)$$

где  $m$  – масса образца, г;

$V$  – объем образца (произведение длины, высоты и ширины), см<sup>3</sup>.

### **2.4 Определение кажущейся плотности, открытой и общей пористости, водопоглощения спеченных материалов**

Измерения кажущейся плотности, открытой и общей пористости и водопоглощения спеченных материалов проводили в соответствии с ГОСТ 2409-2014 [116] с использованием комплекта для определения плотности *AD-1653*, установленного на аналитических весах *AND GR-300*. Плотность оценивали на основании данных, полученных при взвешивании сухих и насыщенных влагой образцов. Для заполнения внутренних пор водой образцы на один час помещали в кипящую воду, после чего производили взвешивание в воде. Далее определяли массу образцов, насыщенных жидкостью.

На основании полученных результатов определяли кажущуюся плотность ( $\rho_{\text{каж}}$ ) образцов, характеризующую отношение массы материала к занимаемому образцом объему:

$$\rho_{\text{каж}} = \frac{M_c}{M_n - M_b}, \text{ г/см}^3 \quad (2.2)$$

где  $M_c$  – масса сухого образца (г);

$M_n$  – масса образца, насыщенного жидкостью (г);

$M_b$  – масса образца, погруженного в жидкость (г).

Величина относительной плотности ( $\rho_{\text{отн}}$ ) представляет собой отношение кажущейся плотности образцов к плотности монокристалла исследуемого материала:

$$\rho_{\text{отн}} = \frac{\rho_{\text{каж}}}{\rho_{\text{теор}}} * 100 [\%], \quad (2.3)$$

где  $\rho_{\text{каж}}$  – кажущаяся плотность образца (г/см<sup>3</sup>);

$\rho_{\text{теор}}$  – теоретическая плотность материала (г/см<sup>3</sup>).

Расчет открытой пористости образцов (в процентах) выполняли в соответствии с зависимостью:

$$P_o = \frac{M_n - M_c}{M_n - M_b} * 100 [\%]. \quad (2.4)$$

Общую пористость (в процентах) вычисляли по формуле:

$$P_{\text{общ}} = \frac{\rho_{\text{теор}} - \rho_{\text{каж}}}{\rho_{\text{теор}}} * 100 [\%]. \quad (2.5)$$

Для оценки водопоглощения материалов (в процентах) использовали формулу:

$$W = \frac{M_n - M_c}{M_c} * \frac{\rho_{\text{H}_2\text{O}}^{20}}{\rho_{\text{ж}}} * 100 [\%], \quad (2.6)$$

где  $\rho_{\text{H}_2\text{O}}^{20}$  – плотность воды при температуре 20 °С (г/см<sup>3</sup>),

$\rho_{\text{ж}}$  – плотность насыщающей жидкости при температуре испытаний (г/см<sup>3</sup>).

Теоретическую плотность однофазного материала ( $Al_2O_3 = 3,99$  г/см<sup>3</sup>,  $t-ZrO_2 = 6,12$  г/см<sup>3</sup>) определяли исходя из литературных данных. Для оценки теоретической плотности ( $\rho_{\text{теор}}$ ) композиционного материала использовали формулу:

$$\rho_{\text{теор}} = \frac{100 \%}{\frac{m_i}{\rho_i} + \dots + \frac{m_n}{\rho_n}}, \quad (2.7)$$

где  $\rho_i, \rho_n$  – значения теоретической плотности отдельных составляющих;

$m_i, m_n$  – относительные массовые доли составляющих композита (в %).

## 2.5 Измерение усадки спеченных образцов

Величина линейной усадки является косвенной характеристикой завершенности процессов спекания образцов. В диссертационной работе коэффициенты линейной усадки были определены по величине изменения максимальных габаритных размеров образцов по формуле:

$$K = (L_1 - L_2) \cdot 100 / L_1, \quad (2.8)$$

где  $K$  – коэффициент линейной усадки,

$L_1$  – длина образца до спекания,

$L_2$  – длина образца после спекания.

Геометрические размеры образцов до и после спекания измеряли штангенциркулем ШСС-1.

## 2.6 Механические испытания материалов

### 2.6.1 Прочностные испытания по схеме трехточечного изгиба балочных образцов

Как правило, прочностные свойства керамических материалов оценивают при испытаниях на трехточечный изгиб. В данной работе испытания осуществляли на универсальном комплексе «*Instron 3369*» при комнатной температуре в соответствии со стандартом *EN 843-1-2008* [117]. Во всех случаях соблюдали следующие условия испытаний:

- длина образцов – 45 мм,
- высота образцов – 4,5 мм,
- ширина образцов – 3,5 мм,
- расстояние между нижними опорами – 25 мм;
- скорость перемещения нагружающей траверсы – 0,1 мм/мин.

Схема проведения испытаний представлена на рисунке 2.6. Величину прочности керамических материалов рассчитывали, как среднее арифметическое значение, полученное при испытаниях серии из пяти образцов.

Предел прочности на изгиб вычисляли для каждого образца с погрешностью не более 0,1 МПа по формуле:

$$\sigma_{\text{изг}} = \frac{1,5FL}{bh^2}, \quad (2.9)$$

где  $F$  – разрушающая нагрузка, Н,

$L$  – длина образца, мм,

$h$  – высота образца, мм,

$b$  – ширина образца, мм.

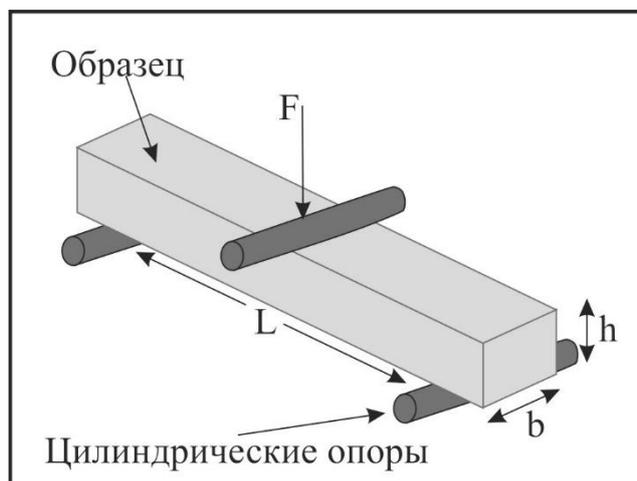


Рисунок 2.6 – Прочностные испытания керамических образцов по схеме трехточечного изгиба

### 2.6.2 Определение трещиностойкости материалов по стандарту *SEVNB*

Испытания по схеме *SEVNB* (*single edge V-notch beam*) считаются одним из наиболее предпочтительных методов оценки трещиностойкости керамических материалов. Суть его заключается в нагружении четырехточечным изгибом образцов прямоугольного сечения с V-образными надрезами, выполняющими функцию концентраторов механических напряжений. Нагружение образцов при проведении испытаний происходит до их полного разрушения. Для расчета вязкости разрушения

используют значение силы разрушения, достигнутой в момент разрушения образцов.

При выполнении диссертационной работы испытания на трещиностойкость по методу *SEVNB* проводили в соответствии с международным стандартом *ISO 23146:2012* [118]. Схема испытаний представлена на рисунке 2.7. Оценивали свойства не менее 5 образцов из каждой экспериментальной серии. Полученные результаты анализировали с использованием методов статистической обработки.

Расчеты значений критического коэффициента интенсивности напряжений  $K_{IC}$  выполняли в соответствии с зависимостью:

$$K_{IC} = \frac{F}{B\sqrt{W}} \cdot \frac{S_1 - S_2}{W} \cdot \frac{3\sqrt{\alpha}}{2(1-\alpha)^{1.5}} \cdot Y^*, \quad (2.10)$$

$$\text{где } Y^* = 1,9887 - 1,326\alpha - \frac{(3,49 - 0,68\alpha + 1,35\alpha^2)\alpha(1-\alpha)}{(1+\alpha)^2}, \quad (2.11)$$

$\alpha$  – относительная глубина надреза,  $\alpha = a/W$ ;

$F$  – нагрузка в момент разрушения образца, Н;

$S_1$  – расстояние между центрами нижних опор, м;

$S_2$  – расстояние между центрами верхних опор, м;

$B$  – ширина образца, м;

$W$  – толщина образца, м;

$a$  – среднее значение глубины концентратора, м.

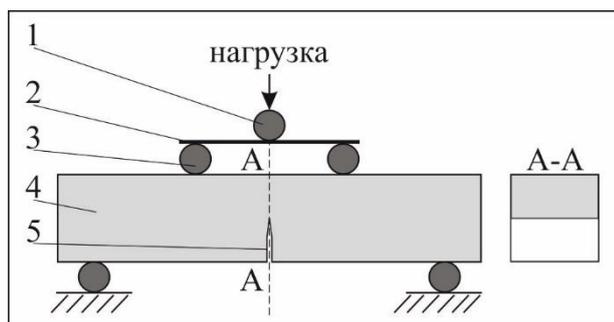


Рисунок 2.7 – Схема проведения испытаний керамических образцов на трещиностойкость: 1 – шарик, 2 – верхний держатель опор, 3 – цилиндрические опоры, 4 – образец, 5 – концентратор напряжений (острый надрез)

### 2.6.3 Определение трещиностойкости материалов методом индентирования

С целью решения задач, связанных с изучением влияния размеров и формы зерен на траекторию распространения трещин в керамических материалах, были проведены испытания на трещиностойкость по методу индентирования. Испытания были выполнены на твердомере ТП модели № 3534. В качестве индентора использовали алмазную четырехгранную пирамидку Виккерса. Нагрузка на индентор составляла 5 кг. После индентирования измеряли значения диагоналей отпечатков и длины трещин, распространяющихся из углов отпечатков. Схематичное изображение отпечатка, возникшего в процессе индентирования, представлено на рисунке 2.8. Расчет значений критического коэффициента интенсивности напряжений проводили по формуле *K. Niihara* с учетом модуля Юнга материалов [119]:

$$K_{Ic} = 0,048 * \left(\frac{c}{a}\right)^{-0,5} * \left(\frac{H_v}{E\Phi}\right)^{-0,4} * \frac{H_v * a^{0,5}}{\Phi}, \text{ МПа} * \text{ м}^{1/2}, \quad (2.12)$$

Также расчеты производили с использованием зависимости, представленной в работе *A.G. Evans* и *E.A. Charles* [120]:

$$K_{Ic} = \frac{0,203 * H_v * a^2}{c^{3/2}}, \text{ МПа} * \text{ м}^{1/2}, \quad (2.13)$$

где  $H_v$  – твердость, ГПа,

$E$  – модуль Юнга, ГПа,

$c$  – длина сформировавшейся трещины,

$a$  – полудиagonalь отпечатка, мкм,

$\Phi$  – константа ( $\Phi = 3$ ).

### 2.6.4 ДюрOMETрические исследования

Измерения микротвердости по Виккерсу проводили на установке 402MVD (*Wolpert Group*) при нагрузке на индентор, составляющей 500 г. Уколы наносили

таким образом, чтобы расстояние между центром одного отпечатка и краем соседнего было не менее 2,5 длины диагонали отпечатка. Важное требование заключалось в том, чтобы отпечаток не попадал на выкрашенные участки материала или поры. На каждом образце проводили 10 измерений. Исследования выполняли в соответствии с ГОСТ 2999-75 [121]. С использованием методов статистической обработки были рассчитаны средние значения микротвердости и доверительные интервалы.

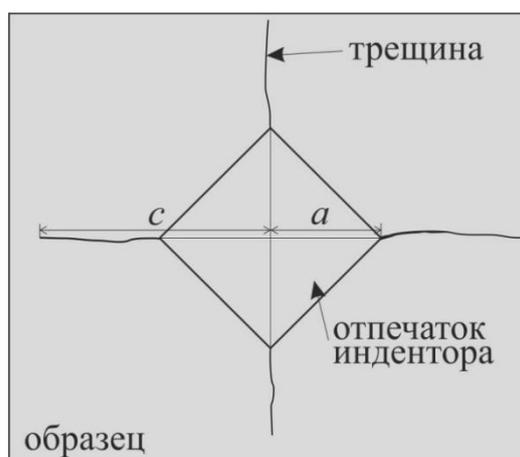


Рисунок 2.8 – Схематическое изображение отпечатка, возникшего в процессе индентирования

## 2.7 Подготовка микрошлифов для проведения структурных исследований

Приготовление керамических шлифов для изучения микроструктуры материалов включало в себя этапы резки образцов на станке «*Discotom-65*» (*Struers A/S*) и их последующей запрессовки в смолу на прессе *SimpliMet* «*Buehler, Ltd*». Далее выполнялись операции обработки полученного шлифа на шлифовально-полировальной установке *Buhler* абразивными шкурками с алмазными включениями зернистостью 120 и 70 мкм. Завершающей стадией подготовки поверхности для проведения исследований являлось шлифование и полирование на ручном станке алмазными пастами дисперсностью 28–20, 20–14, 14–10 и 1–0 мкм в течение 5-10 минут на каждой.

Для выявления микроструктуры проводили термическое травление образцов при нагреве на  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  ниже температуры спекания с выдержкой в течение 1 часа.

## 2.8 Электронная микроскопия

Фрактографические и структурные исследования керамических образцов после механических испытаний выполняли на растровом электронном микроскопе *Carl Zeiss EVO 50* на увеличениях  $\times 70$  –  $\times 5\,000$  (с эмиссией вторичных электронов). Детальный анализ структурных особенностей (размер, морфология, внутризеренное строение) керамических шлифов проводили на автоэмисионном растровом электронном микроскопе *Carl Zeiss Merlin* с использованием внутрилинзового детектора *InLens Duo*. Прибор этого типа обеспечивал получение высококачественных снимков при увеличениях  $\times 20\,000$  –  $\times 500\,000$ . По полученным снимкам в программе *JMicroVision* [122] рассчитывали характерные размеры зерен и их распределение. Элементный состав локальных областей анализируемой композиционной керамики определяли на анализаторе *INCA X-ACT (Oxfords Instruments)* методом энергодисперсионного микрорентгеноспектрального анализа. Энергия пучка электронов составляла 20 кэВ.

Керамика является неэлектропроводным материалом, поэтому предварительно на установке *Quorum Q150TES* на образцы напыляли слой меди толщиной 40 нм. Улучшение проводимости обеспечивали, используя проводящий углеродный скотч.

Идентификацию порошковых частиц по химическому составу проводили на аналитическом электронном микроскопе просвечивающего типа фирмы *JEOL (JEM-2200FS-CS)*. Порошки предварительно наносили на медную сетку. Съемку выполняли в режиме сканирующей просвечивающей микроскопии. Разрешающая способность прибора в режиме картирования составляла 0,2 нм.

## 2.9 Рентгенофазовый анализ

Дифракционные картины образцов были зарегистрированы на  $\theta-2\theta$  дифрактометре *Thermoscientific ARL X'TRA* с применением в качестве источника рентгеновского излучения медной рентгеновской трубки (напряжение 40 кВ, ток 40 мА). Анализ образцов проводили в геометрии на отражение без монохроматизации падающего и отраженного излучения. Съёмку дифрактограмм осуществляли с использованием энергодисперсионного *Si(Li)* детектора в диапазоне энергий, соответствующих *CuK $\alpha$ 1/ $\alpha$ 2* длинам волн. Картины регистрировали неоднократно в режиме времени ( $t = 5 \dots 10$  с) с шагом  $\Delta 2\theta = 0,02^\circ$  и  $0.05^\circ$ . Идентификацию фаз, формирующихся в композиционных материалах, проводили с применением базы данных *ICDD PDF 4 2018* и программного обеспечения *Powder Cell*.

## 2.10 Дилатометрический анализ

Исследования кинетики изменения размеров компактов в процессе нагрева были проведены с использованием горизонтального дилатометра *DIL 402 E/7* производства *NETZSCH* (Германия). В качестве образцов использовали цилиндрические компакты длиной 23 мм и диаметром 5 мм. Предварительно из материалов удаляли связующие компоненты путём нагрева образцов до температуры  $800^\circ\text{C}$  и выдержки в течение 1 часа. Полученные образцы помещали в держатель дилатометра и нагревали до  $1600^\circ\text{C}$  при скорости нагрева  $5^\circ\text{C}/\text{мин}$  в потоке гелия ( $50$  мл/мин).

### 3 ФОРМИРОВАНИЕ ГЕКСААЛЮМИНАТА СТРОНЦИЯ В АЛЮМООКСИДНОЙ И АЛЮМОЦИРКОНИЕВОЙ МАТРИЧНЫХ КОМПОЗИЦИЯХ ПРИ НАГРЕВЕ В ВОЗДУШНОЙ СРЕДЕ

Научный и прикладной интерес представляет выявление фазовых превращений, развивающихся при нагреве композиций, основой которых являются  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  и смесь  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{ZrO}_2$ , а функцию прекурсора для синтеза гексаалюмината стронция выполняет порошок  $\text{SrO}$ . Следует отметить, что в литературе данному вопросу уделяется слабое внимание. Согласно диаграмме состояния системы  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SrO}$ , приведенной на рисунке 3.1, в системе может образовываться пять соединений:  $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$  ( $3\text{SrO}*\text{Al}_2\text{O}_3$ ),  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  ( $\text{SrO}*\text{Al}_2\text{O}_3$ ),  $\text{SrAl}_4\text{O}_7$  ( $\text{SrO}*\text{2Al}_2\text{O}_3$ ),  $\text{Sr}_4\text{Al}_2\text{O}_7$  ( $4\text{SrO}*\text{Al}_2\text{O}_3$ ) и  $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$  ( $\text{SrO}*\text{6Al}_2\text{O}_3$ ).

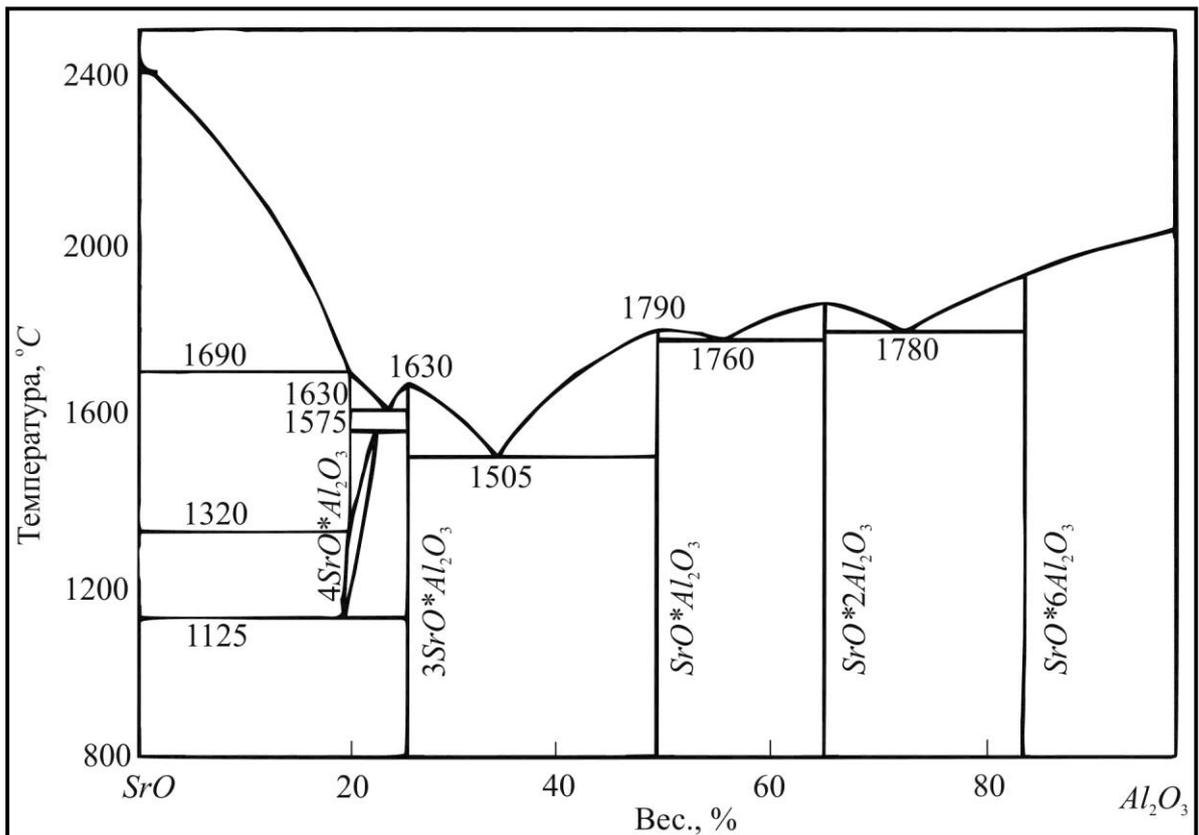
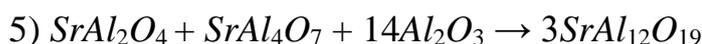
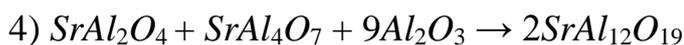
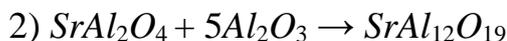


Рисунок 3.1 – Диаграмма состояния системы  $\text{SrO}\text{-Al}_2\text{O}_3$  [123]

Отдельные экспериментальные работы проведены *K. Vishita* и *F. D. Gnanam* [124]. Ими предложены несколько вариантов развития реакций, сопровождающихся формированием соединения  $SrAl_{12}O_{19}$ :



Кроме того, *K. Vishita* и *F. D. Gnanam* предложили структурную модель образования гексаалюмината стронция через промежуточные реакции, включающие присутствие жидкой фазы. Однако в работе [125] *K. Sarath Chandra* с соавторами указывают на возможность прямого синтеза гексаалюмината стронция в композиционной керамике путем предварительного покрытия частиц оксида алюминия водным раствором нитрата стронция. При этом следует отметить, что применение солей в качестве исходных прекурсоров является нетехнологичным процессом, так как приводит к появлению дополнительных операций при промышленном производстве керамических изделий. С практической точки зрения более рациональным является использование в качестве исходных порошков оксидов, в частности, оксида стронция. Однако исследований, экспериментально свидетельствующих о стадиях формирования гексаалюмината стронция из оксидных прекурсоров в матрице субмикронной алюмооксидной и алюмоциркониевой керамик, нами не зафиксировано. Таким образом, изучение преобразований фазового состава при нагреве порошковых смесей  $Al_2O_3-SrO$  и  $Al_2O_3-ZrO_2-SrO$  является актуальной научной и практической задачей, решение которой позволит обеспечить необходимые структуру и физико-механические характеристики керамических материалов системы  $Al_2O_3-ZrO_2$  с кристаллами  $SrAl_{12}O_{19}$  при изготовлении из них изделий конструкционного назначения.

Для более точного понимания происходящих процессов рациональным является исследование обеих композиций, отдельно  $Al_2O_3-SrO$  и  $Al_2O_3-ZrO_2-SrO$ . При решении поставленной задачи полагали рациональным применение широкого

спектра исследовательских методов, таких как рентгенофазовый анализ, просвечивающая и растровая электронная микроскопия, микрорентгеноспектральный анализ. В работе были изучены фазовый состав и морфология композиционных материалов как в виде порошков, так и в виде компактов.

### 3.1 Исследование процессов взаимодействия порошковых смесей системы $Al_2O_3-SrO$ и $Al_2O_3-ZrO_2-SrO$

#### 3.1.1 Исследование порошковых материалов системы $Al_2O_3-SrO$

В качестве базового материала для исследования фазовых превращений, развивающихся в процессе нагрева системы  $Al_2O_3-SrO$ , были выбраны образцы серии с максимальным содержанием оксида стронция с6\_85A-15( $SrA_6$ ). Термическая обработка порошковых смесей была проведена в камерной печи с воздушной атмосферой в диапазоне температур 900–1500 °C с шагом в 100 °C и изотермической выдержкой при заданной температуре в течение 1 часа. Скорость нагрева материалов составляла 10 °C/мин.

Дифрактограммы порошковых смесей серии с6\_85A-15( $SrA_6$ ), нагретых до различных температур, приведены на рисунке 3.2. Дифракционные картины экспериментальных образцов характеризуются присутствием рефлексов от  $\alpha-Al_2O_3$  во всем исследуемом температурном диапазоне. В зависимости от температуры нагрева стронцийсодержащая составляющая преимущественно является моно- (до 1100 °C) или гексаалюминатом стронция (1400–1500 °C), а также их смесью (1200–1400 °C).

Дифракционные картины порошковых смесей, термически обработанных при 900, 1000 и 1100 °C, свидетельствуют о том, что моноалюминат стронция представлен двумя кристаллическими фазами: низкотемпературной моноклинной ( $\alpha$ ) и высокотемпературной гексагональной ( $\beta$ ). При нагреве порошковой смеси до 1200 °C рефлексы гексагонального моноалюмината стронция не зафиксированы.

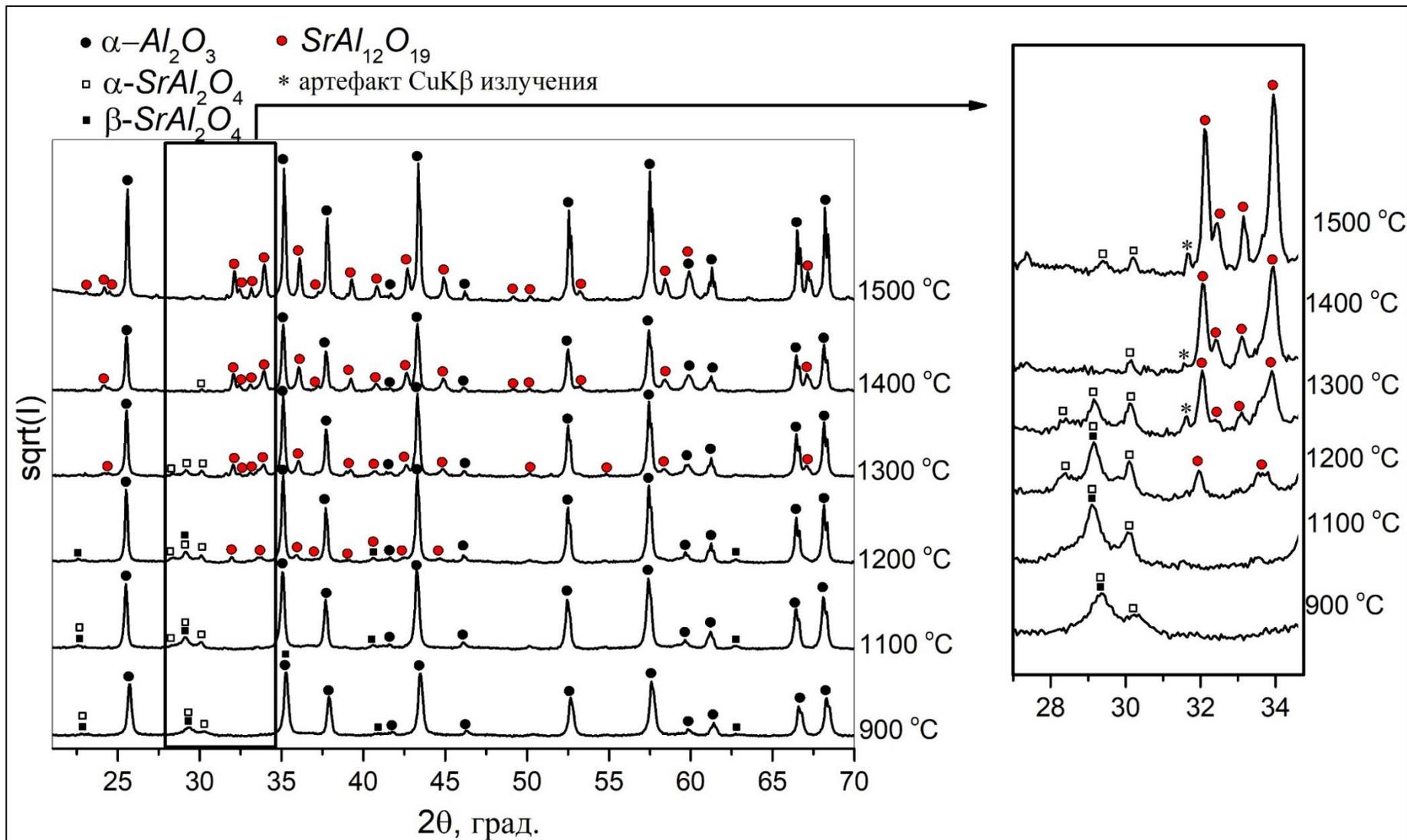


Рисунок 3.2 – Дифракционные картины порошковых смесей серии с6\_85A-15( $\text{SrAl}_6$ ), нагретых до различных температур

Из литературных источников известно, что  $\alpha$ - $\beta$  превращение моноалюмината стронция развивается по мартенситному механизму в диапазоне температур 670–690 °C и является обратимым [126]. В то же время по данным [127]  $\beta$ -моноалюминат стронция может сохраняться и при комнатной температуре в смесях, содержащих избыток ионов  $Al^{3+}$ , что обусловлено образованием кислородных вакансий.

Анализ эволюции фазового состава экспериментальных порошковых смесей, нагретых до различных температур, позволяет сделать вывод о том, что гексаалюминат стронция образуется в интервале от 1200 до 1500 °C. Присутствие рефлексов моноалюмината стронция во всем исследуемом температурном диапазоне свидетельствует об отсутствии прямой реакции между соединениями  $\alpha-Al_2O_3$  и  $SrO$ , результатом которой является гексаалюминат стронция. В то же время зафиксированный характер фазообразования может быть связан с химической неоднородностью компонентов в объеме порошковой пробы.

Следует также отметить, что в анализируемом диапазоне температур от 1200 до 1500 °C интенсивность рефлексов моноалюмината стронция снижается с ростом интенсивности рефлексов гексаалюмината стронция. Присутствия рефлексов других алюминатов стронция на дифрактограммах не зафиксировано. Подобный характер фазового состава можно объяснить с термодинамических позиций. Так, согласно литературным данным, минимальной энтальпией смешения обладает эквимольное соотношение  $Al_2O_3$  и  $SrO$  [128]. Таким образом, появление моноалюмината стронция будет предшествовать формированию других алюминатов стронция, независимо от соотношения компонентов. На основании вышесказанного более вероятным является образование гексаалюмината стронция в результате химической реакции моноалюмината стронция с избытком оксида алюминия.

С использованием метода растровой электронной микроскопии были оценены морфология и геометрические размеры исследуемых порошковых

смесей. Микрофотографии исходных порошков представлены в разделе 2 диссертационной работы на рисунке 2.1. Типичные снимки порошков после нагрева и последующего охлаждения приведены на рисунке 3.3. Установлено, что нагрев порошковых смесей в диапазоне температур от 900 °С до 1400 °С не приводит к существенному изменению морфологии как первичных частиц, так и их агрегатов. После нагрева до 1500 °С зафиксировано присутствие зерен пластинчатой формы, характерных для соединения  $SrAl_{12}O_{19}$ .

По снимкам порошков были рассчитаны размеры, определяющие границы, ниже которых находятся 10, 50 и 90 % частиц ( $d_{10}$ ,  $d_{50}$ ,  $d_{90}$ ), а также построены гистограммы распределения частиц по размерам (таблица 3.1 и рисунок 3.4). Установлено, что при температурах 900 и 1100 °С размеры частиц не изменяются. Рост значений  $d_{10}$ ,  $d_{50}$ ,  $d_{90}$  зафиксирован, начиная от 1200 °С и выше, что связано с активацией диффузионных процессов. Указанный эффект наиболее явно выражен при анализе порошковых проб, термически обработанных при 1500 °С.

Кроме увеличения размеров частиц с ростом температуры нагрева характер их распределения по размерам также изменяется. Для порошковых смесей, термически обработанных при температурах 900–1200 °С, кривые распределения имеют ярко выраженный максимум. При температуре 1400 °С зафиксировано присутствие двух широких пиков, что соответствует бимодальному распределению порошковых частиц. Разделение распределения частиц на две группы, вероятно, связано с формированием в смеси частиц  $SrAl_{12}O_{19}$ , средний размер которых составляет ~0,9 мкм. Узкий диапазон распределения частиц крупной фракции (0,7–1 мкм) свидетельствует о равномерности роста зерен гексаалюмината стронция в порошковой пробе. Увеличение температуры термической обработки до 1500 °С приводит к уширению кривой распределения и ее смещению в сторону более крупной фракции частиц. При этом уширение кривой распределения частиц по размерам приводит к менее выраженной бимодальности. Поскольку количество и размер частиц крупной фракции (~0,9 мкм) изменились незначительно, изменение характера распределения

данных кривых, вероятно, связано с неравномерным ростом частиц оксида алюминия.

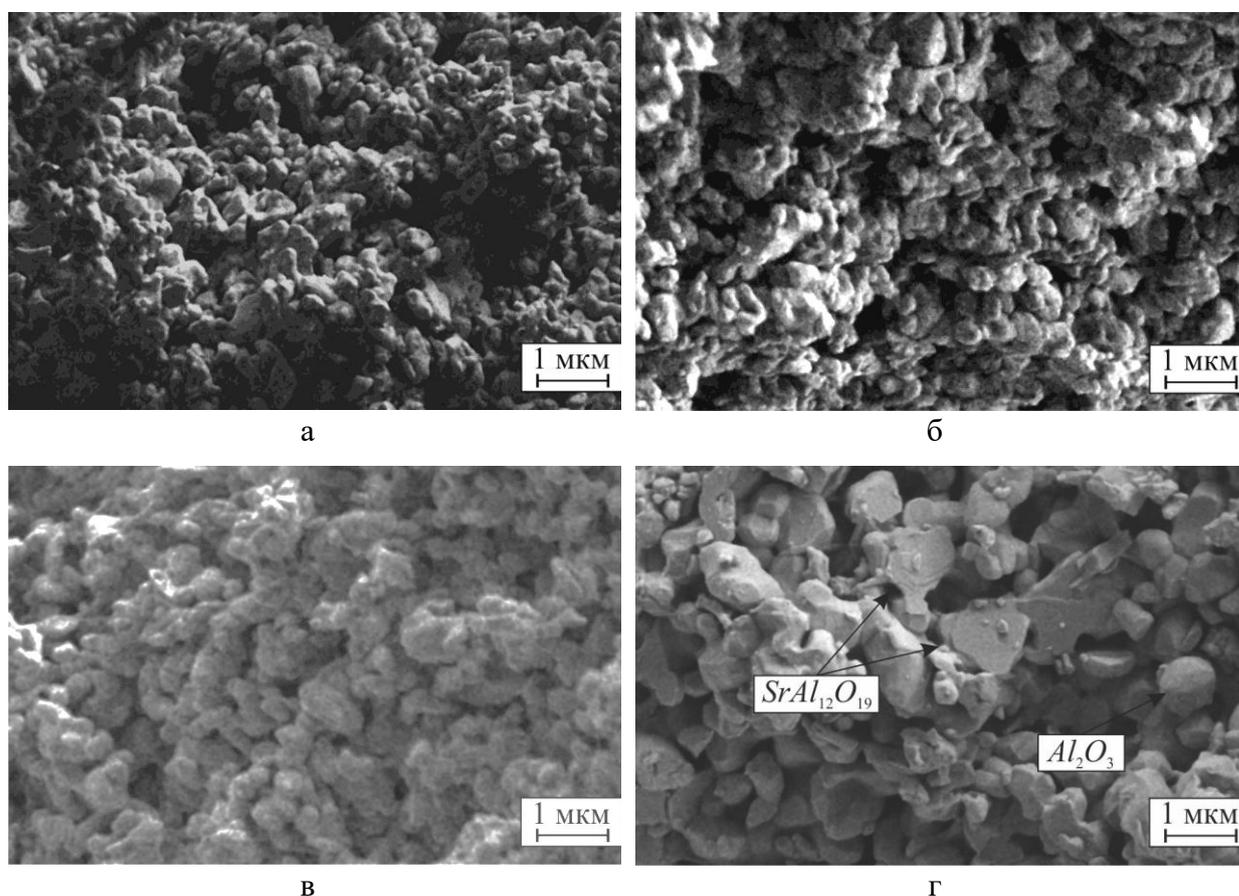
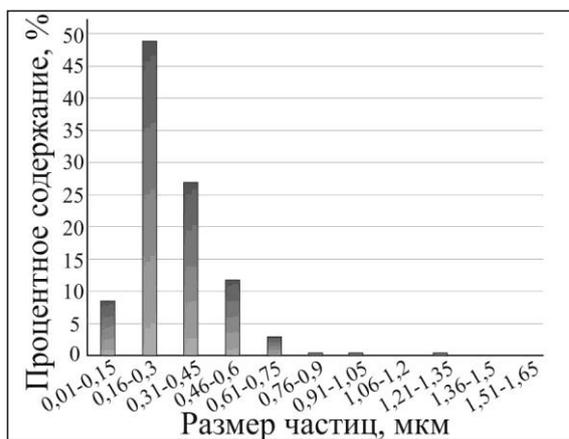


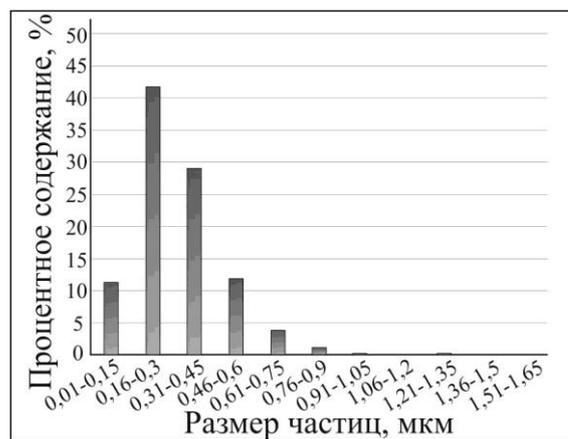
Рисунок 3.3 – Морфология и размеры порошковых смесей серии с6\_85А-15( $SrA_6$ ), нагретых до различных температур. а – 1100 °С, б – 1200 °С, в – 1400 °С, г – 1500 °С

Таблица 3.1 – Характерные размеры порошковых частиц в материалах серии с6\_85А-15( $SrA_6$ ), нагретых до различных температур

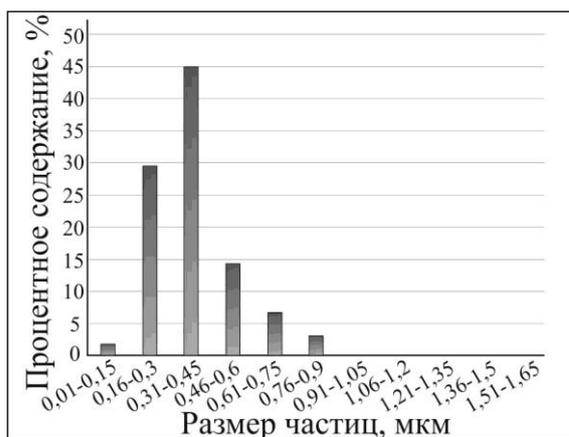
Температура нагрева, °С	900	1100	1200	1400	1500
$d_{10}$ , мкм	0,15	0,15	0,21	0,28	0,33
$d_{50}$ , мкм	0,28	0,29	0,35	0,44	0,59
$d_{90}$ , мкм	0,51	0,56	0,59	0,79	0,87
$D_{\text{сред}}$ , мкм	0,3	0,3	0,4	0,5	0,6



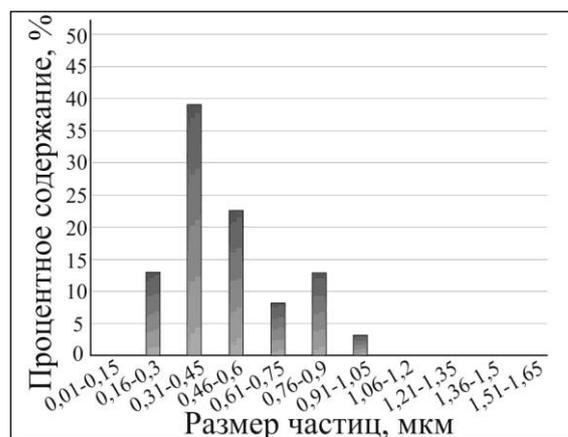
а



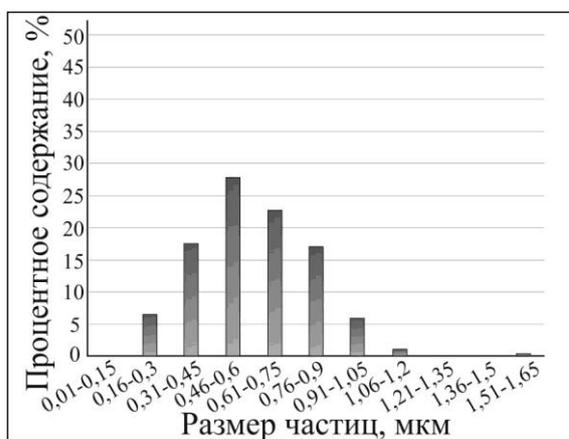
б



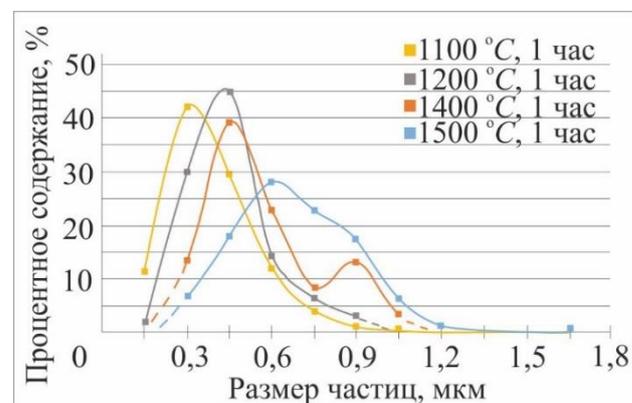
в



г



д



е

Рисунок 3.4 – Гистограммы распределения частиц по размерам порошковой смеси серии с6\_85A-15( $SrA_6$ ), нагретой до разных температур. а – 900 °C, б – 1100 °C, в – 1200 °C, г – 1400 °C, д – 1500 °C; е – наложенные кривые распределения частиц по размерам наиболее характерных температурных диапазонов

### 3.1.2 Исследование порошковых материалов системы $Al_2O_3-ZrO_2-SrO$

Исследование порошковых смесей системы  $Al_2O_3-SrO$  показало, что в процессе нагрева исходных составляющих синтез гексаалюмината стронция включает стадию образования соединения  $SrAl_2O_4$ . Анализ диаграммы состояния  $ZrO_2-SrO$ , представленной на рисунке 3.5, свидетельствует о возможности возникновения в данной системе различных типов цирконатов стронция. С целью выявления вклада  $ZrO_2$ -составляющей в фазо- и структурообразование кристаллов  $SrAl_{12}O_{19}$  в субмикронных композиционных керамических материалах были проанализированы порошковые смеси системы  $Al_2O_3-ZrO_2-SrO$  с различным соотношением составляющих.

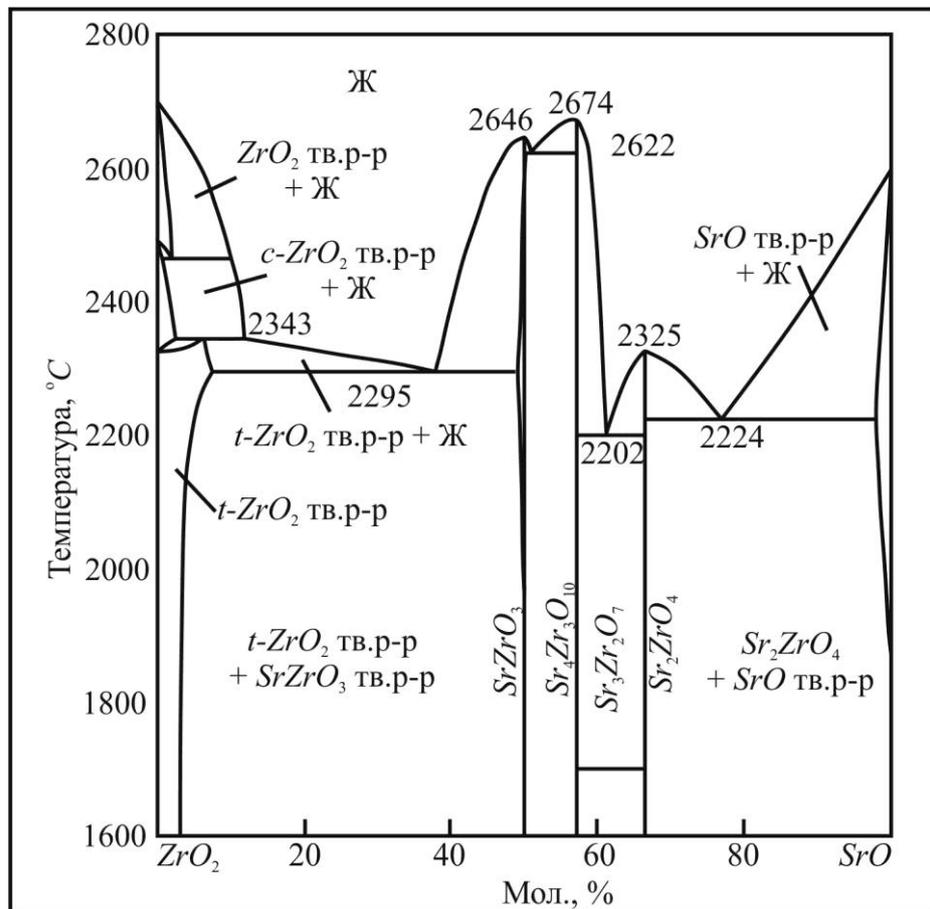


Рисунок 3.5 – Диаграмма состояния системы  $ZrO_2-SrO$  [129]

Результаты рентгенофазового анализа порошковых смесей серии  $s6\_50(A-15SrA_6)-50Z$ , нагретых до различных температур, приведены на рисунке 3.6. Состав порошковой смеси после термической обработки при  $900\text{ }^\circ\text{C}$  характеризуется присутствием следующих кристаллических фаз:  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $t\text{-ZrO}_2$  и  $m\text{-ZrO}_2$ . При этом отдельно стоящих рефлексов стронцийсодержащих соединений не зафиксировано. Высокая дефектность порошковых частиц диоксида циркония приводит к уширению рефлексов от цирконийсодержащих фаз и затрудняет идентификацию соединений, в состав которых входит стронций. Последовательное повышение температуры в диапазоне  $900\text{--}1300\text{ }^\circ\text{C}$  способствует снижению дефектности частиц диоксида циркония и снижению интенсивности рефлексов от  $m\text{-ZrO}_2$ . Вместе с тем в диапазоне температур  $1100\text{--}1300\text{ }^\circ\text{C}$  зафиксировано присутствие рефлексов, соответствующих моноалюминату стронция. Дальнейшее повышение температуры до  $1400$  и  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  приводит к появлению гексаалюмината стронция как стронцийсодержащей фазы.

Формирование в исследуемой системе моноалюмината стронция, как предшественника гексаалюмината стронция, а также отсутствие промежуточных цирконатов стронция свидетельствуют о незначительном влиянии диоксида циркония на общую последовательность химических реакций при твердофазном синтезе. В то же время введение 50 вес. % диоксида циркония в порошковую смесь  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SrO}$  приводит к смещению температурного диапазона интенсивного образования гексаалюмината стронция в область более высоких температур.

На рисунке 3.7 представлены снимки порошковых частиц материалов различных экспериментальных серий, нагретых до  $1500\text{ }^\circ\text{C}$ . Исходя из фазового контраста порошковых частиц и их формы установлено, что глобулярные темные частицы представляют собой оксид типа  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , светлые –  $\text{ZrO}_2$  (рисунок 3.7, б). Зафиксировано присутствие пластин, форма и морфология которых позволяют предположить, что это кристаллы  $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ . Установлено, что длина пластин составляет  $\sim 600$  нм, а ширина  $\sim 150$  нм.

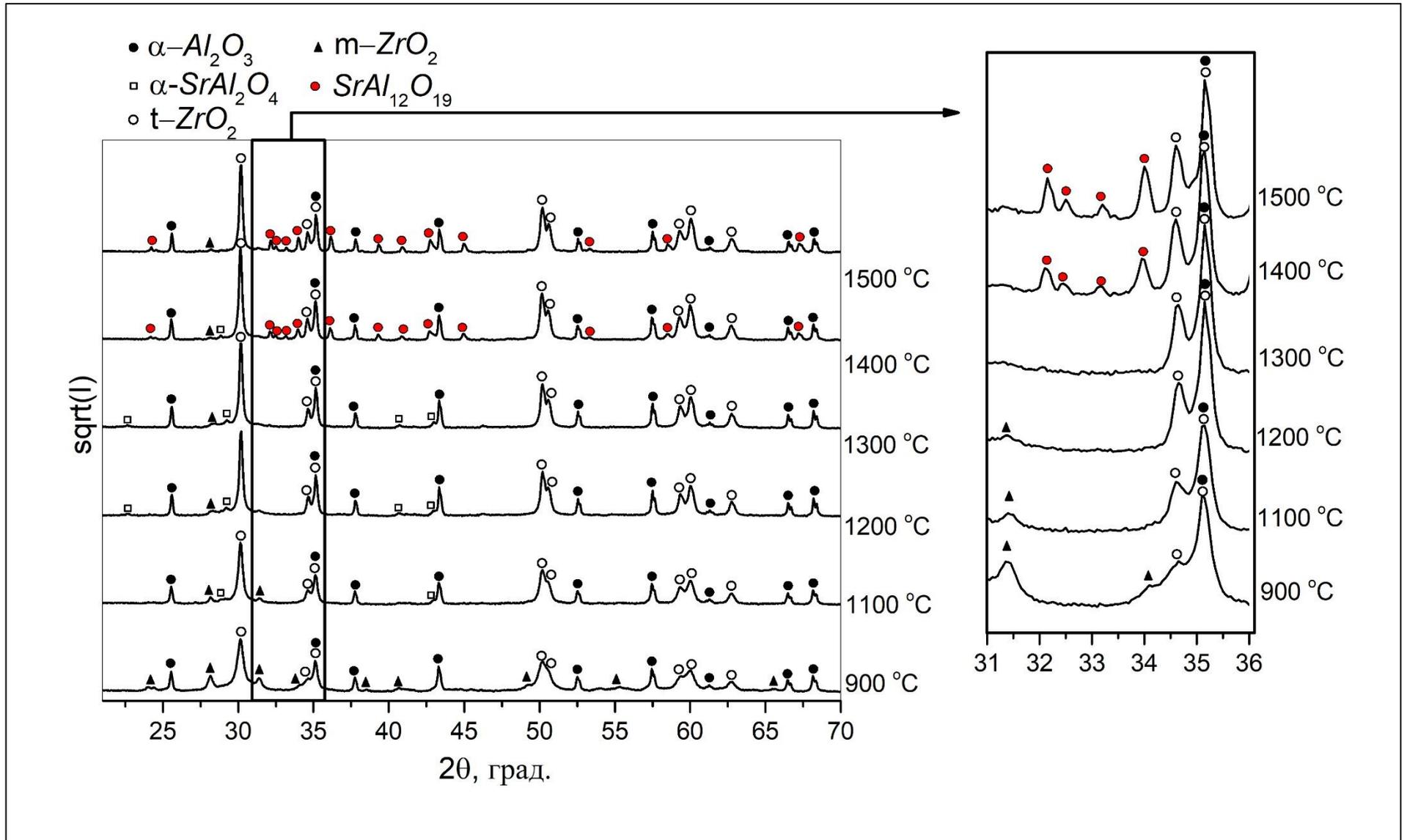


Рисунок 3.6 – Дифракционные картины порошковых смесей серии  $s6_{50}(A-15SrA_6)-50Z$ , нагретых до различных температур

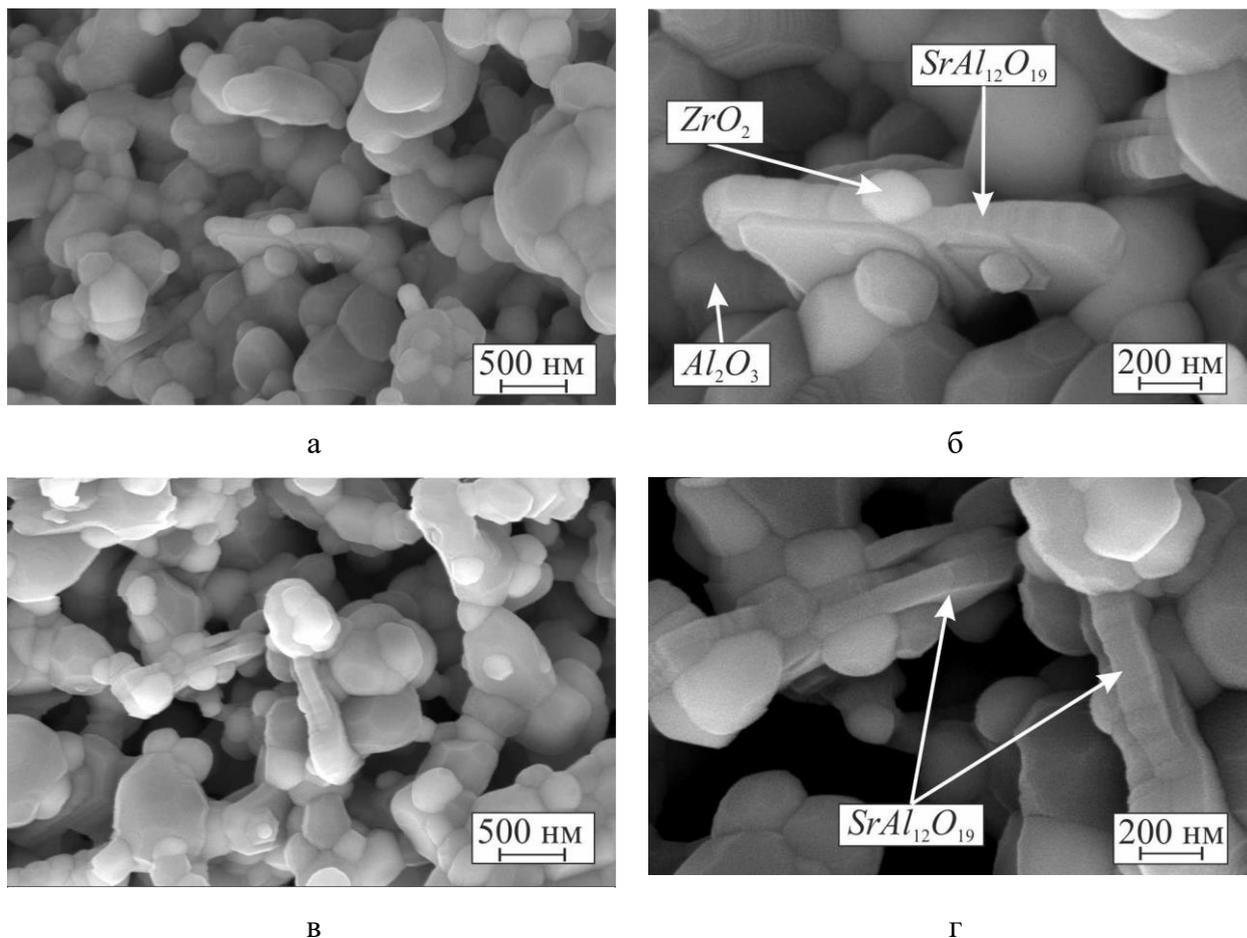


Рисунок 3.7 – Снимки порошковых смесей серий с5\_50(A-12SrA<sub>6</sub>)-50Z (а, б) и с6\_50(A-15SrA<sub>6</sub>)-50Z (в, г), спеченных в течение 1 часа при 1500 °С

В то же время размеры порошковых частиц не позволяют произвести их идентификацию по химическому составу методом растровой электронной микроскопии. По этой причине с использованием метода просвечивающей электронной микроскопии и приставки для микрорентгеноспектрального анализа были изучены агломераты порошковой смеси серии с6\_50(A-15SrA<sub>6</sub>)-50Z, спеченной при 1500 °С в течение 1 часа.

Общий вид исследуемого агломерата представлен на рисунке 3.8, а. Построенные карты распределения элементов позволили сделать следующие выводы: кислород в материале распределен равномерно, так как все используемые составляющие являются оксидами; белые зерна имеют в своем составе Zr и Y, что соответс-

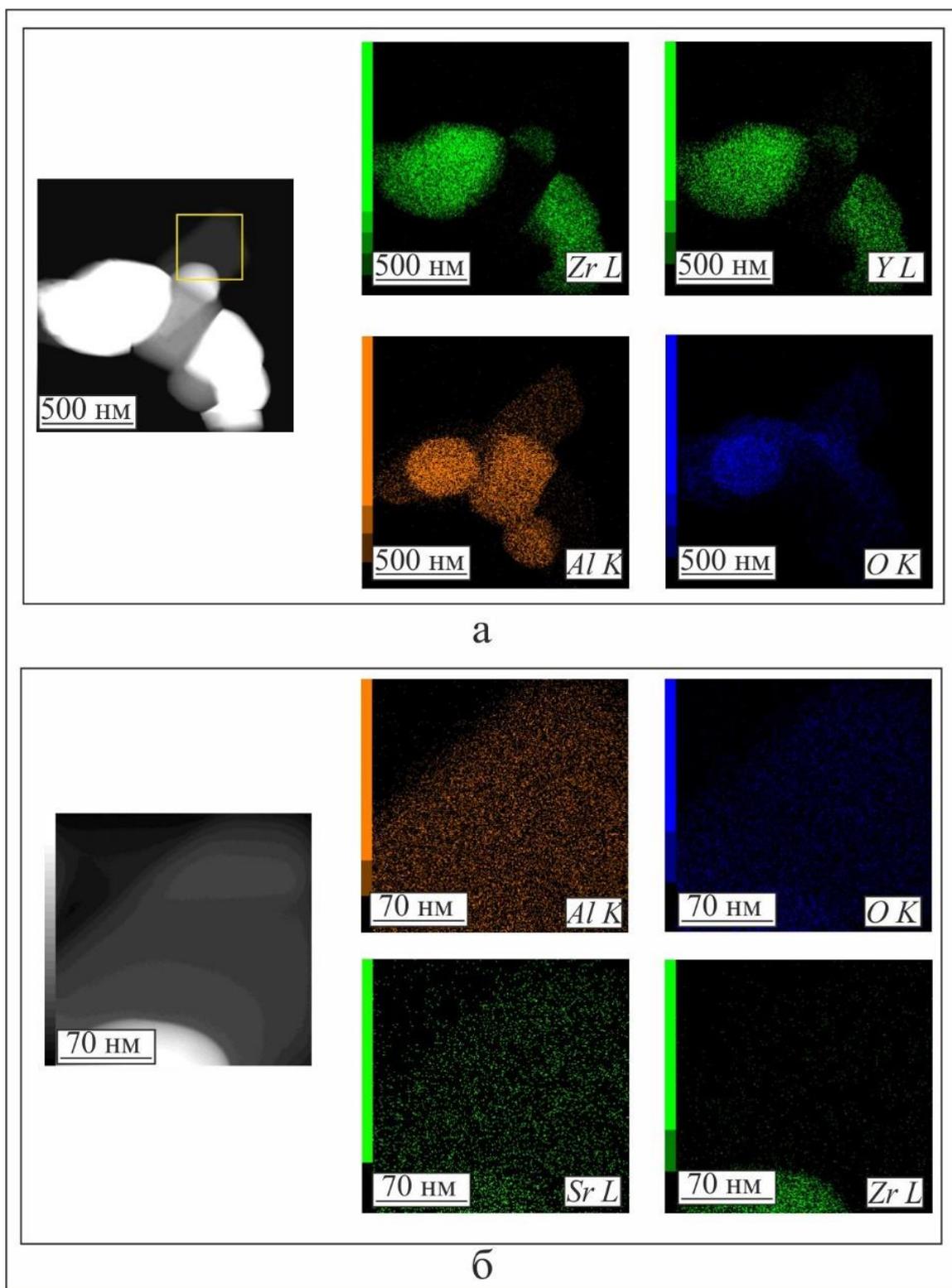


Рисунок 3.8 – Анализ порошковой смеси серии  $s6_{50}(A-15SrA_6)-50Z$ , спеченной при температуре  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 1 часа, методом просвечивающей электронной микроскопии и микро-рентгеноспектральным методом

твует используемому в работе порошку  $ZrO_2$  (3Y-TZP); в состав светло-серых входит  $Al$  и, соответственно, они представляют собой соединение  $Al_2O_3$ . Более детально анализу была подвергнута выделенная квадратом на рисунке 3.8, а область, содержащая зерно вытянутой формы. Как следует из построенных карт, в данном зерне содержатся  $Sr$ ,  $Al$  и  $O$  (рисунок 3.8, б). На основании полученных данных и результатов рентгенофазового анализа можно сделать вывод о том, что анализируемая область является соединением  $SrAl_{12}O_{19}$ .

### **3.2 Структура и свойства компактов систем $Al_2O_3$ - $SrO$ и $Al_2O_3$ - $ZrO_2$ - $SrO$ , нагретых до различных температур**

#### **3.2.1 Дилатометрические исследования, плотность и пористость компактных материалов систем $Al_2O_3$ - $SrO$ и $Al_2O_3$ - $ZrO_2$ - $SrO$**

Анализ порошковых материалов позволил оценить характер взаимодействия между компонентами систем  $Al_2O_3$ - $SrO$  и  $Al_2O_3$ - $ZrO_2$ - $SrO$  в отсутствие давления (прессования) и выявить фазовые превращения, развивающиеся в порошковых смесях при их нагреве. Консолидация материалов приводит к увеличению точек контакта частиц реагентов, что оказывает влияние на морфологию пластинчатых кристаллов гексаалюмината стронция. Интерес представляют закономерности формирования пластин в различных условиях внешнего воздействия. Важными представляются также результаты анализа влияния содержания гексаалюмината  $SrAl_{12}O_{19}$  на физические характеристики спеченных компактов.

Относительная плотность спрессованных образцов всех серий находится на одном уровне (54–56 % от теоретической), так как материалы были подготовлены в одинаковых условиях прессования и содержали одно и то же количество временных технологических связующих. Полученные данные указывают на то, что наблюдаемые изменения физических характеристик, обусловленные термической обработкой материалов, связаны с протекающими в них реакциями.

Выбор температурных диапазонов для спекания компактов был основан на данных дилатометрических исследований. Дилатограммы материалов серий *s1\_100A* и *s1\_50A-50Z* приведены на рисунках 3.9 и 3.10, соответственно. Экспериментально установлено, что процессы усадки алюмооксидной и алюмоциркониевой керамики начинаются при температурах  $\sim 1280$  °C и  $\sim 1210$  °C, соответственно, а заканчиваются ниже 1500 °C. Из полученных данных следует, что оценку влияния температуры спекания на структуру и характеристики компактных образцов целесообразно проводить в температурном диапазоне от 1300 °C до 1500 °C.

При выполнении диссертационной работы были получены и исследованы образцы, спеченные при температурах в диапазоне от 1300 до 1500 °C с изотермической выдержкой в течение 1 часа. Характер влияния содержания исходного прекурсора *SrO* и температуры нагрева на показатели кажущейся плотности и открытой пористости отражен на рисунках 3.11–3.14. С увеличением содержания исходной добавки *SrO* открытая пористость материалов возрастает. В большей степени отмеченный эффект соответствует высоким температурам спекания (1400 и 1500 °C), при которых анализируемые материалы состоят преимущественно из матричных фаз  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $t\text{-ZrO}_2$  и  $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ . Анализ полученных данных позволяет сделать вывод о том, что увеличение содержания фазы  $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$  способствует росту открытой пористости, что согласуется с представленными в технической литературе данными [130, 131].

Увеличение температуры термической обработки приводит к росту плотности и снижению открытой пористости образцов, что связано с интенсификацией диффузионных процессов в анализируемых материалах. Анализ размеров частиц порошковых смесей, термически обработанных по аналогичным режимам, позволил зафиксировать увеличение размеров алюмооксидной составляющей с ростом температуры спекания (рисунок 3.3). На основании этих данных можно утверждать, что характер изменения плотности и пористости компактов связан с увеличением размеров  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -зерен компактных образцов в процессе спекания.

Характер изменения плотностей материалов систем  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SrO}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SrO}$  близок (рисунки 3.11 и 3.13). В то же время присутствие диоксида циркония

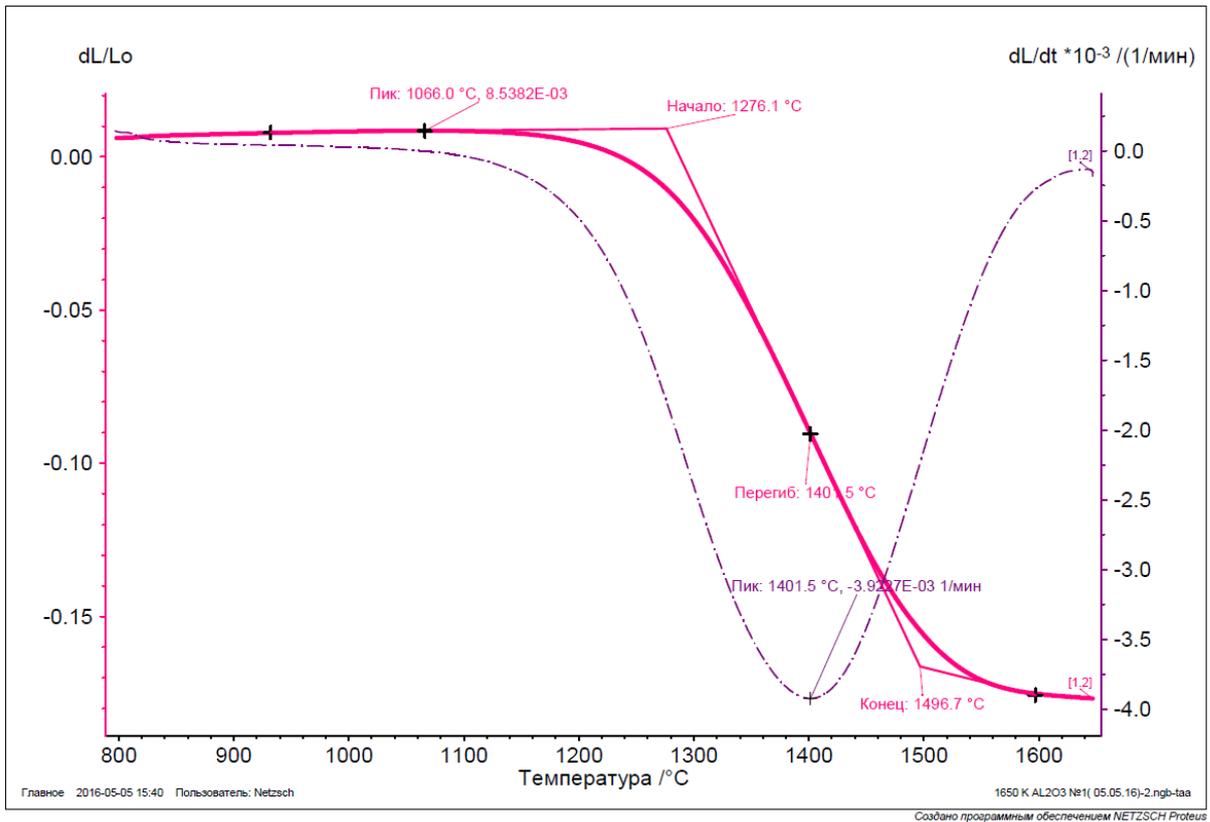


Рисунок 3.9 – Дилатограмма образца серии c1\_100A

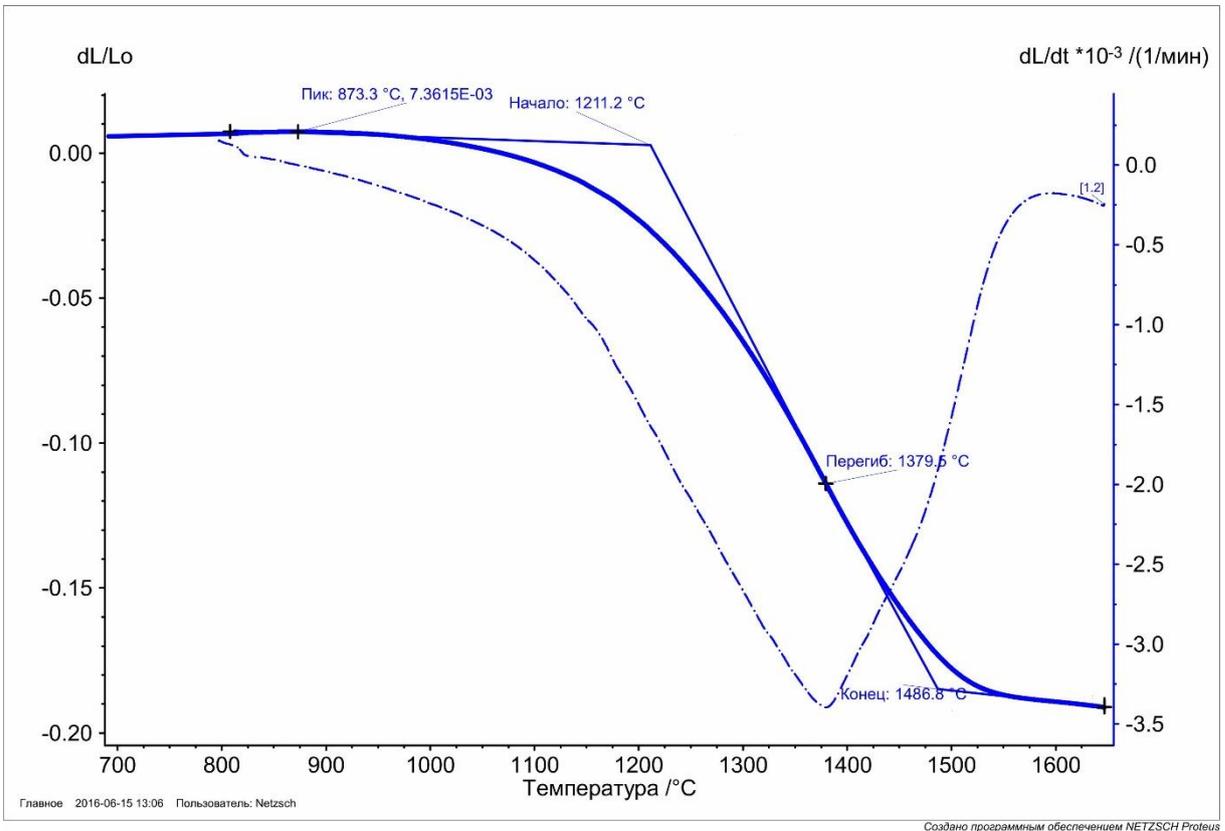


Рисунок 3.10 – Дилатограмма образца серии c1\_50A-50Z

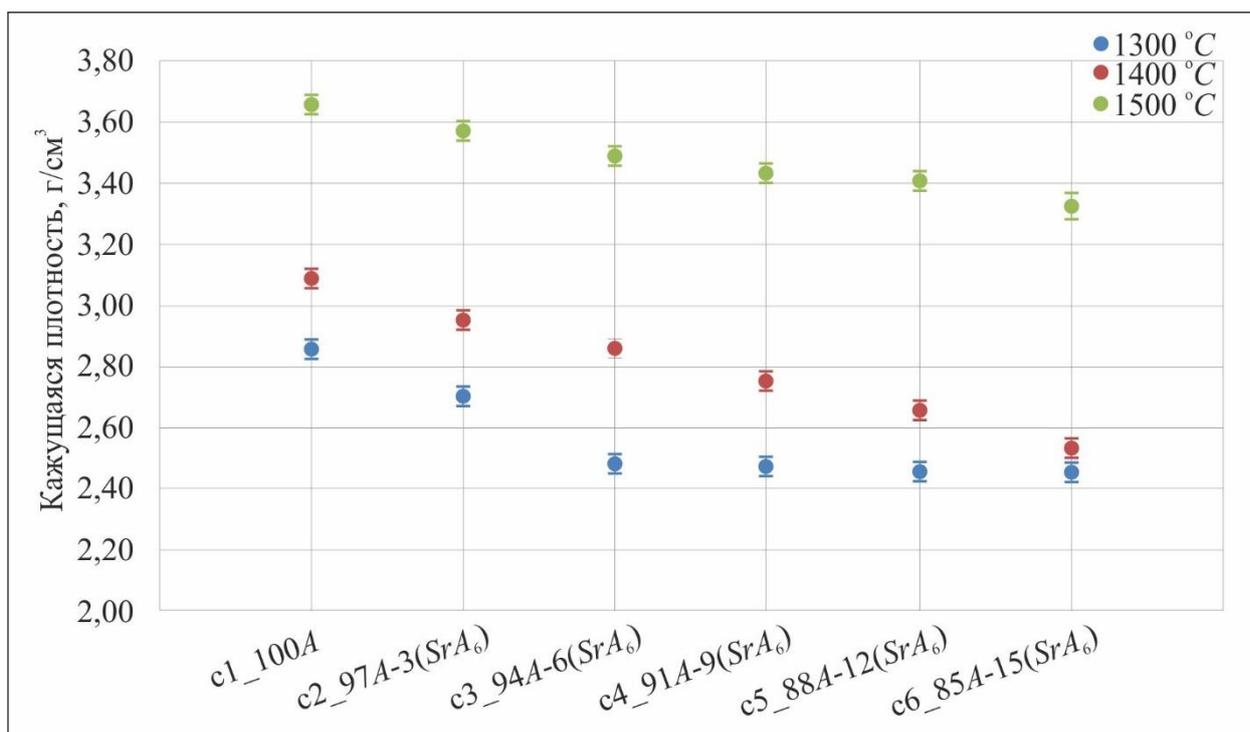


Рисунок 3.11 – Кажущаяся плотность керамических материалов системы  $Al_2O_3-SrO$ , спеченных при различных температурах

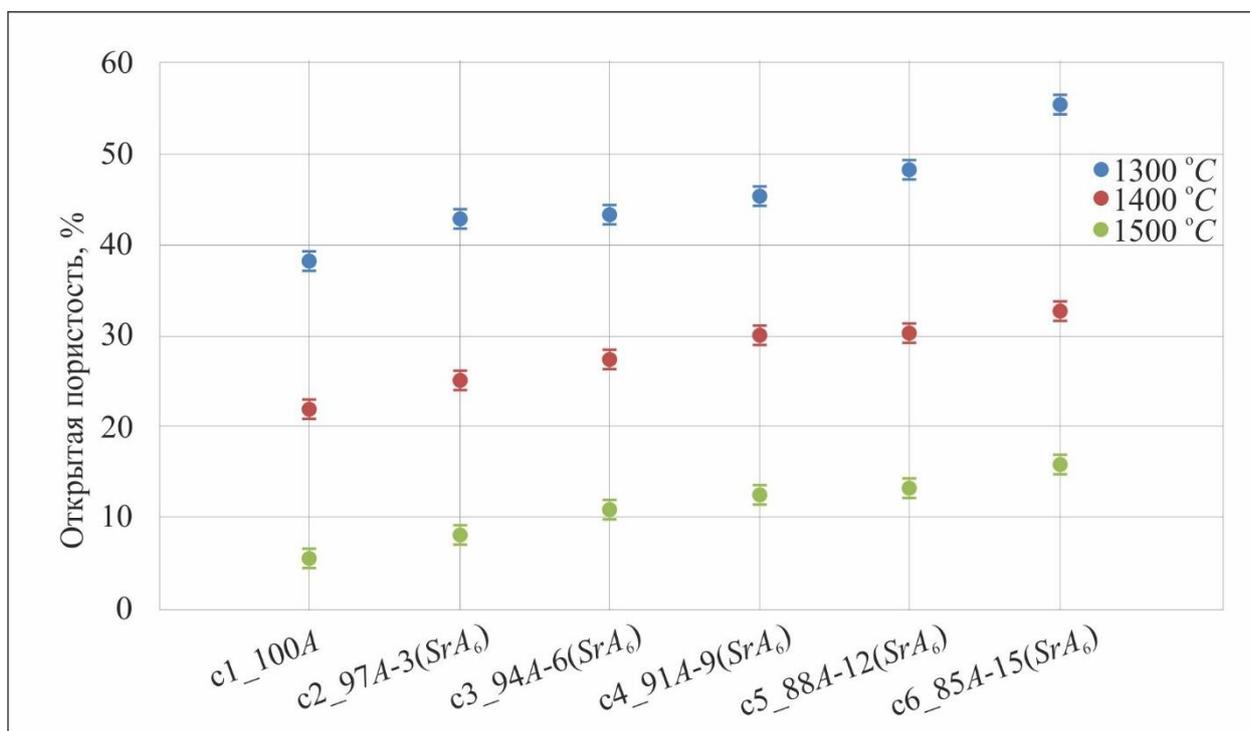


Рисунок 3.12 – Открытая пористость керамических материалов системы  $Al_2O_3-SrO$ , спеченных при различных температурах

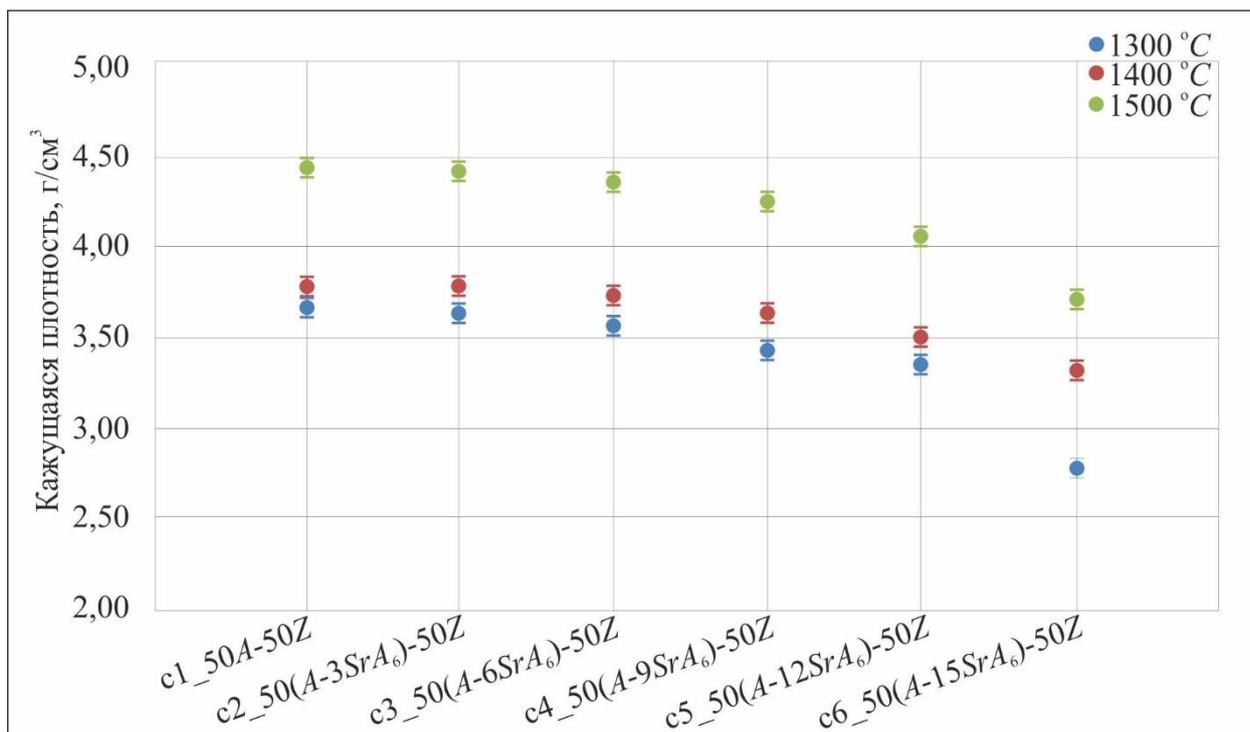


Рисунок 3.13 – Кажущаяся плотность керамических материалов системы  $Al_2O_3-ZrO_2-SrO$ , спеченных при различных температурах

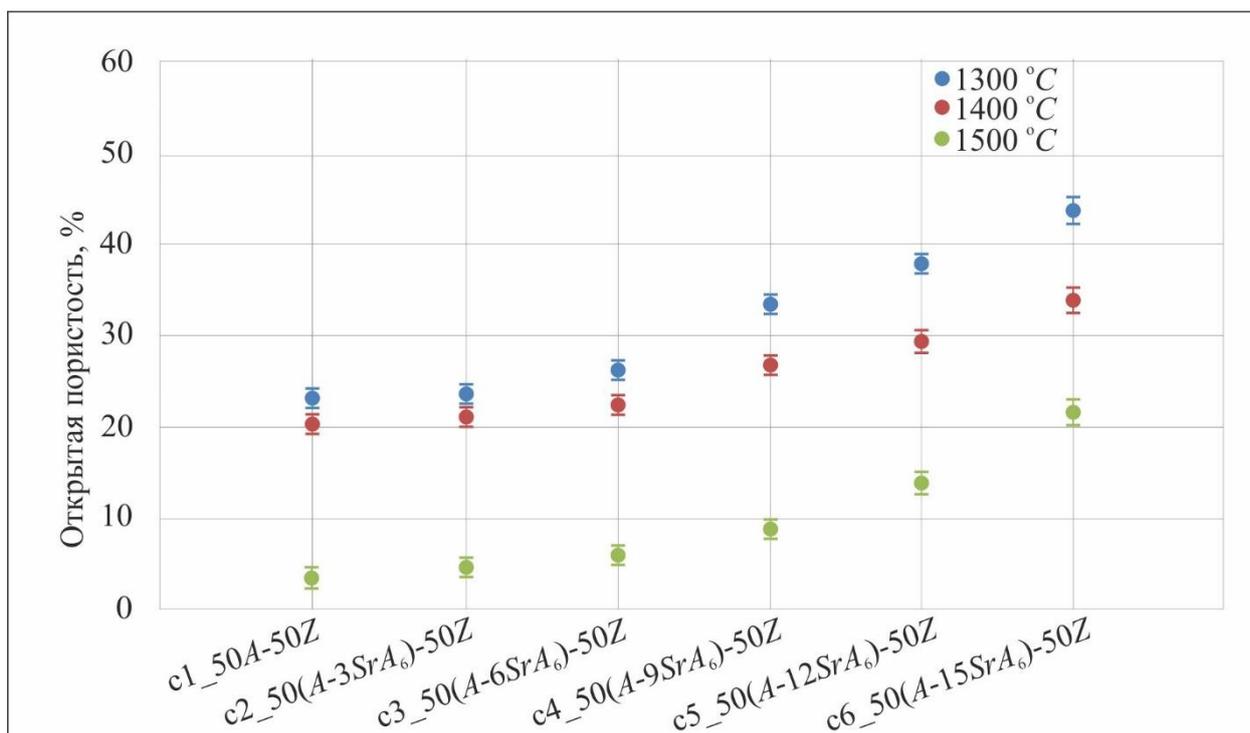


Рисунок 3.14 – Открытая пористость керамических материалов системы  $Al_2O_3-ZrO_2-SrO$ , спеченных при различных температурах

приводит к более интенсивному снижению значений плотности с увеличением стронцийсодержащих составляющих.

### 3.2.2 Микроструктурные исследования материалов, спеченных при различных температурах

С использованием метода растровой электронной микроскопии была исследована структура материалов системы  $Al_2O_3-SrO$ . Особый интерес представляет анализ зеренного строения материалов, спеченных при температуре  $1500\text{ }^{\circ}C$  в течение 1 часа (рисунки 3.15, 3.16). Результаты исследований свидетельствуют о том, что низкое значение плотности материалов (около 83 % от теоретической) обусловлено асимметричной формой кристаллов гексаалюмината стронция, которая препятствует образованию дополнительных точек контакта между зернами.

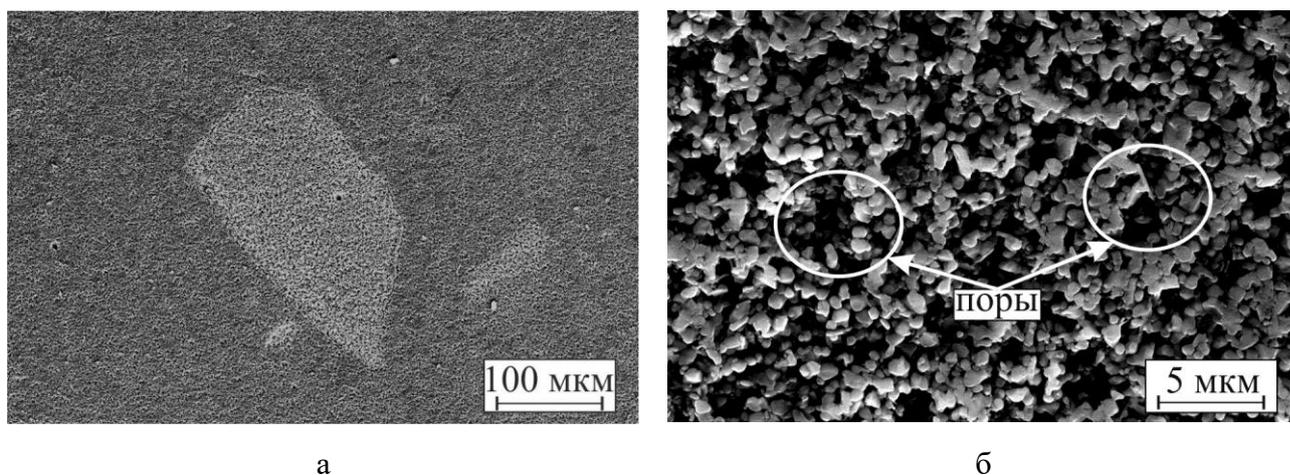
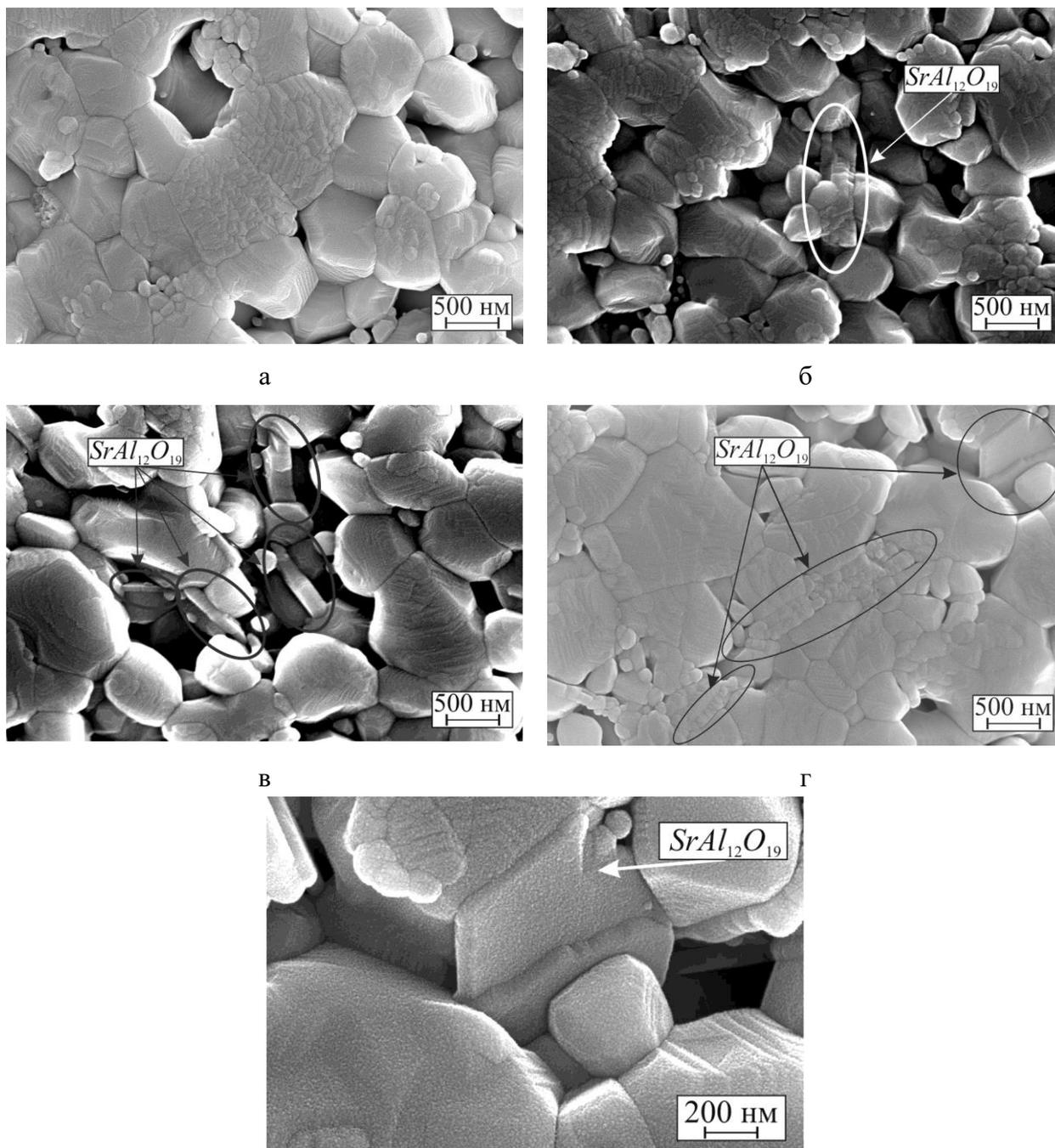


Рисунок 3.15 – Агломераты (а) и пористая структура (б) материала серии с6\_85А-15( $SrA_6$ ), спеченного в течение 1 часа при  $1500\text{ }^{\circ}C$

Детальное исследование структуры позволяет говорить о равномерном распределении всех составляющих в материалах с малым количеством стронцийсодержащих включений. В материале серии с6\_85А-15( $SrA_6$ ), содержащем 15 вес. % гексаалюмината стронция, наблюдаются области, представляющие собой крупные агломераты неправильной формы размерами 100–250 мкм (рисунок 3.15). Отмечен-

ные скопления являются, вероятно, не разрушенными в процессе прессования гранулами пресс-порошка. По фазовому контрасту агломераты отличаются от основного материала.



д

Рисунок 3.16 – Структура материалов, спеченных в течение 1 часа при температуре 1500 °С:  
а – образец серии с1\_100А, б – образец серии с2\_97А-3(SrA<sub>6</sub>), в – образец серии с3\_94А-6(SrA<sub>6</sub>),  
г и д – образец серии с5\_88А-12(SrA<sub>6</sub>)

Более детальный анализ анализируемых зон позволил зафиксировать повышенное содержание пор и пластинчатых зерен в сравнении с другими областями материала. Отмеченный эффект может быть объяснен неравномерным распределением исходных порошков на стадии диспергирования материалов вследствие повышения вязкости суспензии с увеличением содержания оксида  $SrO$ .

В диссертационной работе был проведен анализ размеров зерен оксида алюминия в материалах с различным содержанием гексаалюмината стронция. Экспериментально установлено, что в керамических материалах всех экспериментальных серий параметр  $d_{10}$  составляет  $\sim 0,20$  мкм,  $d_{50}$  находится в диапазоне от 0,55 мкм до 0,80 мкм, а  $d_{90}$  – от 1,50 мкм до 1,0 мкм.

Гистограммы распределения размеров зерен оксида алюминия приведены на рисунке 3.17. Установлено, что материал серии с6\_85A-15( $SrA_6$ ) характеризуется присутствием более мелких зерен (от 0,31 до 0,6 мкм), в то время как в алюмооксидной керамике без добавок наблюдается более широкий характер распределения кристаллов по размерам. Данные структурного анализа позволяют сделать вывод о том, что в материале с гексаалюминатом стронция отсутствуют крупные алюмооксидные зерна. Максимальный размер  $Al_2O_3$ -зерен в данном материале составлял 1,0 мкм, в то время в алюмооксидной керамике серии с1\_100A размер 10 % зерен находится в диапазоне от 1,2 до 1,5 мкм. Таким образом установлено, что увеличение содержания гексаалюмината стронция в композиционных материалах приводит к снижению размеров зерен алюмооксидной составляющей более чем на 30 %.

Для выявления особенностей влияния гексаалюмината стронция на структуру анализируемых керамических материалов было проведено сравнение образцов серии с6\_85A-15( $SrA_6$ ), спеченных при 1400 и 1500 °C. Снимки структуры приведены на рисунке 3.18. Как и следовало ожидать, с увеличением температуры нагрева количество пор в материале снижается, а размеры зерен алюмооксидной составляющей возрастают.

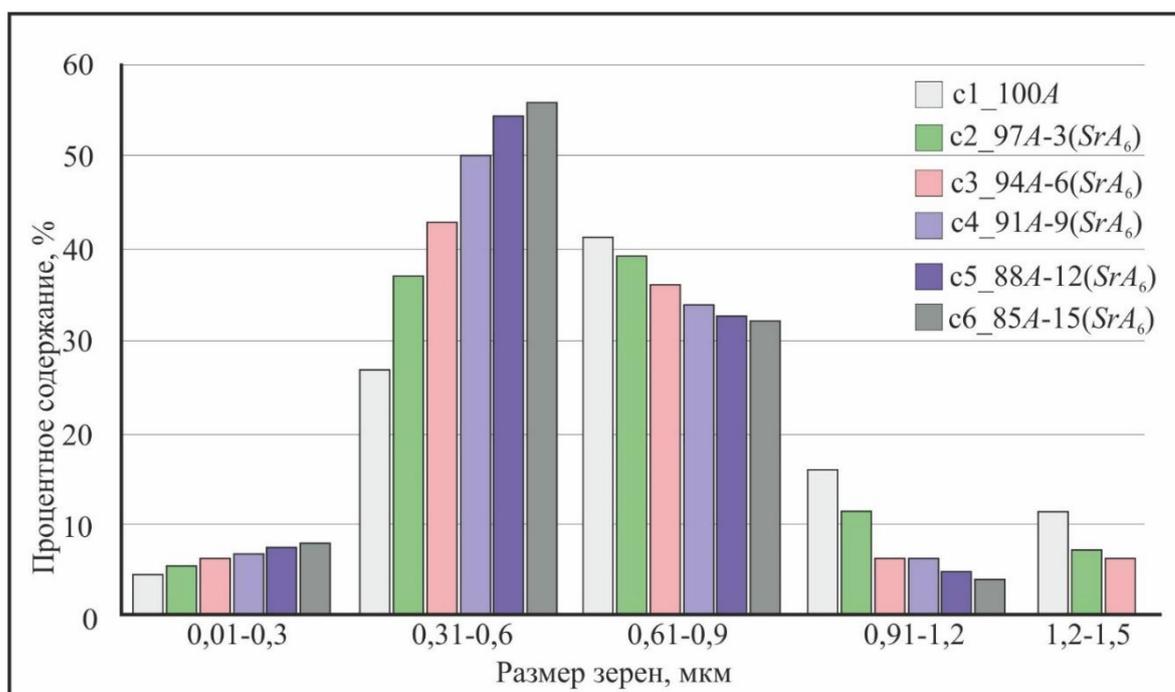


Рисунок 3.17– Гистограммы распределения размеров зерен оксида алюминия в материалах с различным содержанием гексаалюмината стронция

Особый интерес в анализируемых материалах представляют кристаллы гексаалюмината стронция, детальное изображение которых приведено на рисунках 3.18, б и г, а также на рисунке 3.19. Методами структурного анализа выявлено фрагментарное, упорядоченное строение пластин  $SrAl_{12}O_{19}$ , свидетельствующее об их явно выраженной анизотропии и дефектном состоянии, проявляющемся на разных масштабных уровнях. В большинстве случаев кристаллы состоят из одного блока (пластины), окруженного зернами оксида алюминия изометрического облика. Реже встречаются пластины в виде двух и более одинаковых по размерам сросшихся между собой блоков. Каждый из блоков состоит из набора плоских фрагментов, параллельных друг другу. Наличие границ между фрагментами, выявляемых в процессе скола кристаллов и термического травления, свидетельствует об их дефектном состоянии и может объясняться действием остаточных напряжений, возникающих в процессе роста гексаалюмината стронция. Толщина одного блока составляет ~100–200 нм. Схематичное изображение кристаллов гексаалюмината стронция приведено на рисунке 3.20.

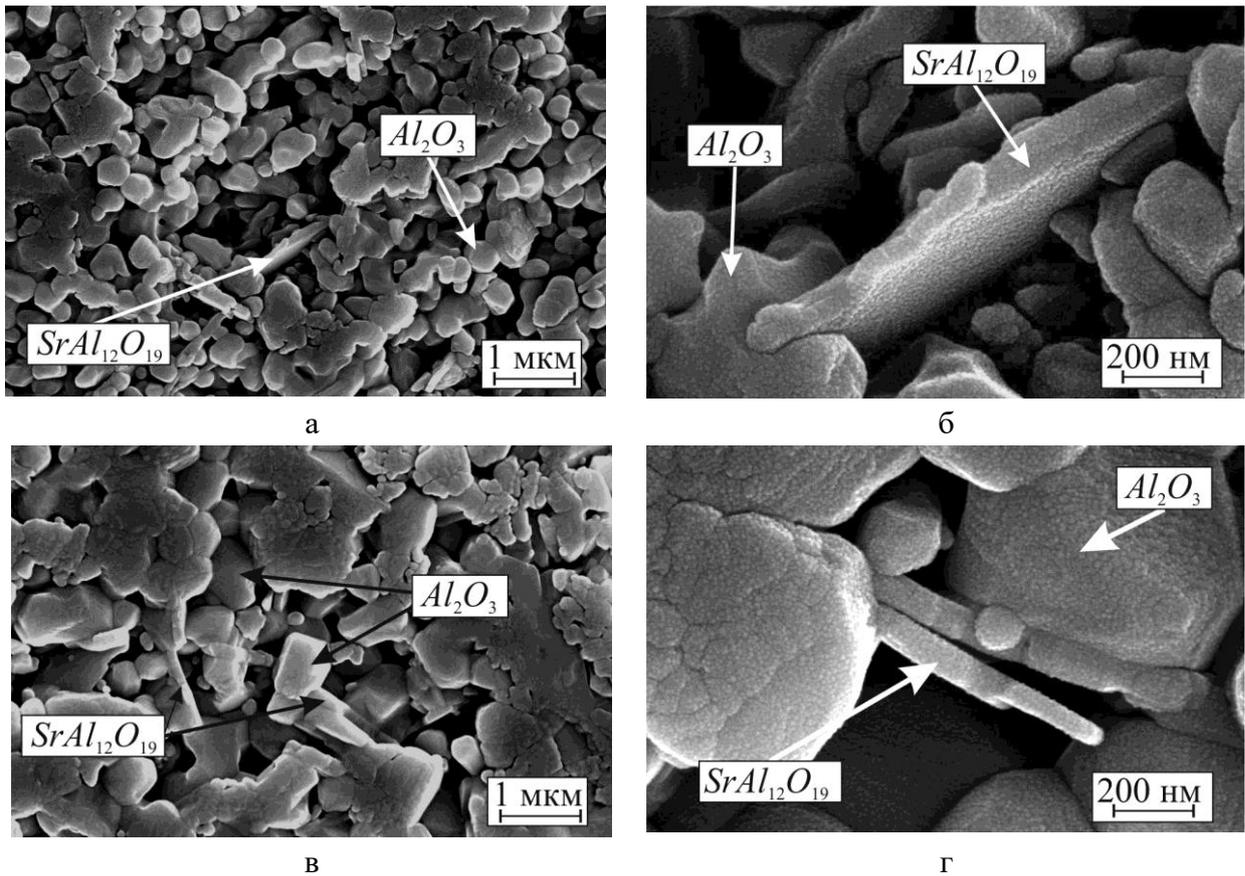


Рисунок 3.18 – Структура образцов серии с6\_85A-15(*SrA*<sub>6</sub>), спеченных при 1400 °C (а и б) и 1500 °C (в и г) с изотермической выдержкой в течение 1 часа

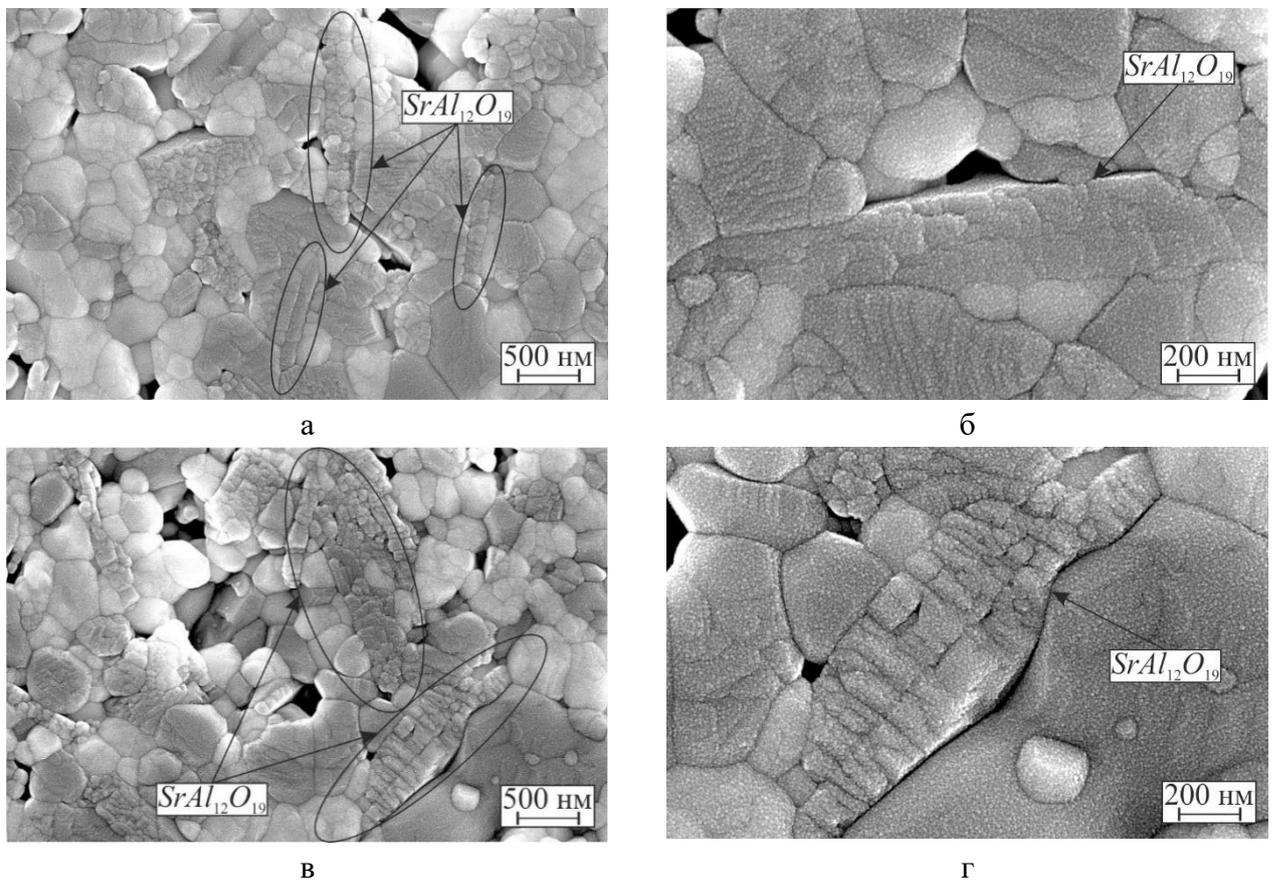


Рисунок 3.19 – Структура образцов серий с5\_50(*A-12SrA*<sub>6</sub>)-50Z (а и б) и с6\_50(*A-15SrA*<sub>6</sub>)-50Z (в и г), спеченных при 1500 °C с изотермической выдержкой в течение 1 часа

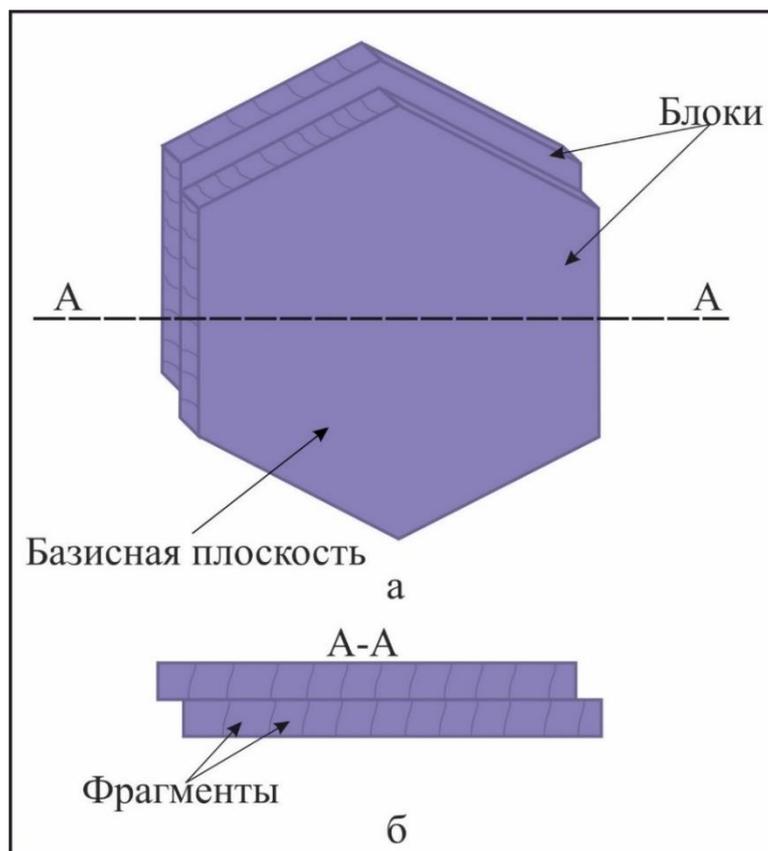


Рисунок 3.20 – Схематичное изображение кристаллов гексаалюмината стронция в продольном (а) и поперечном (б) сечениях

В случае формирования пластин, каждая из которых состоит из одного блока, наблюдается более высокое соотношение между их длиной и толщиной. При возникновении пластин в виде конгломератов из двух и более блоков это соотношение снижается. Объяснить этот факт можно срастанием по базисным плоскостям двух пластин гексаалюмината одинаковой толщины. Установлено, что в алюмооксидной керамике пластины состоят преимущественно из 1–2 слоев, а в материалах, содержащих диоксид циркония – из 2–3 слоев. Присутствие диоксида циркония является фактором, сдерживающим рост длины пластин гексаалюмината стронция.

Детальные исследования, проведенные с использованием методов растровой электронной микроскопии, позволили зафиксировать ряд структурных особенностей синтезированного в алюмооксидной матрице гексаалюмината стронция, которые ранее в литературе освещены не были. Так, на снимках образца, спеченного при 1400 °С, показано, что пластины  $SrAl_{12}O_{19}$  ориентированы в радиальном направлении по отношению к полиэдрическому алюмооксидному зерну оксида

алюминия (рисунок 3.18, б). Хорошо видно, что кристалл гексаалюмината стронция достаточно глубоко врос в алюмооксидное зерно.

### 3.3 Механизм образования гексаалюмината стронция в смеси оксидов $Al_2O_3$ и $SrO$

Полученные в диссертационной работе данные хорошо согласуются со схемами расположения продуктов реакции, разработанными при изучении механизмов твердофазного взаимодействия реагентов (рисунок 3.21) [132]. На приведенных схемах приведены варианты образования продуктов реакции из соединений типа  $AO$  и  $B_2O_3$ , что соответствует используемым в диссертационной работе исходным порошкам  $SrO$  и  $Al_2O_3$ . Приведенные выше результаты рентгенофазового анализа (РФА) свидетельствуют о том, что отмеченные реагенты взаимодействуют с образованием промежуточного соединения  $SrAl_2O_4$  и последующим формированием гексаалюмината стронция  $SrAl_{12}O_{19}$  согласно уравнениям:



Исходя из данных РФА и растровой электронной микроскопии, можно предположить, что моноалюминат стронция образуется в соответствии со схемами, приведенными на рисунках 3.21 б или г.

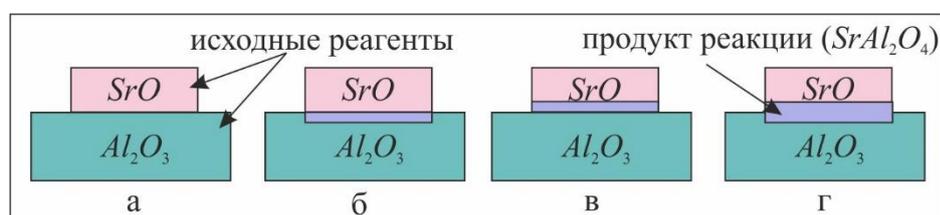


Рисунок 3.21 – Расположение продуктов реакции по отношению к взаимодействующим реагентам. Схемы предложены при изучении механизмов твердофазных реакций методом свободной поверхности [132]

При этом, согласно термодинамической теории, разработанной *C. Wagner* и *W. Schottky*, а в дальнейшем развитой *H. Schmalzried*, реакция между оксидами

стронция и алюминия сопровождается образованием алюмината стронция  $SrAl_2O_4$  по одной из схем массопереноса, представленных на рисунке 3.22 [132]. Взаимодействие ионов используемых прекурсоров приводит к формированию зародышей и последующему росту кристаллов  $SrAl_2O_4$ . Согласно [133], диффузия кислорода в двойных оксидах ограничена в сравнении с диффузией катионов (в данном случае  $Sr$  и  $Al$ ), и вероятность реализации механизмов, представленных на рисунке 3.22, а и б, исключена. Соответственно, наиболее вероятен механизм формирования соединения  $SrAl_2O_4$  за счет противодиффузии ионов  $Sr^{2+}$  и  $Al^{3+}$ .

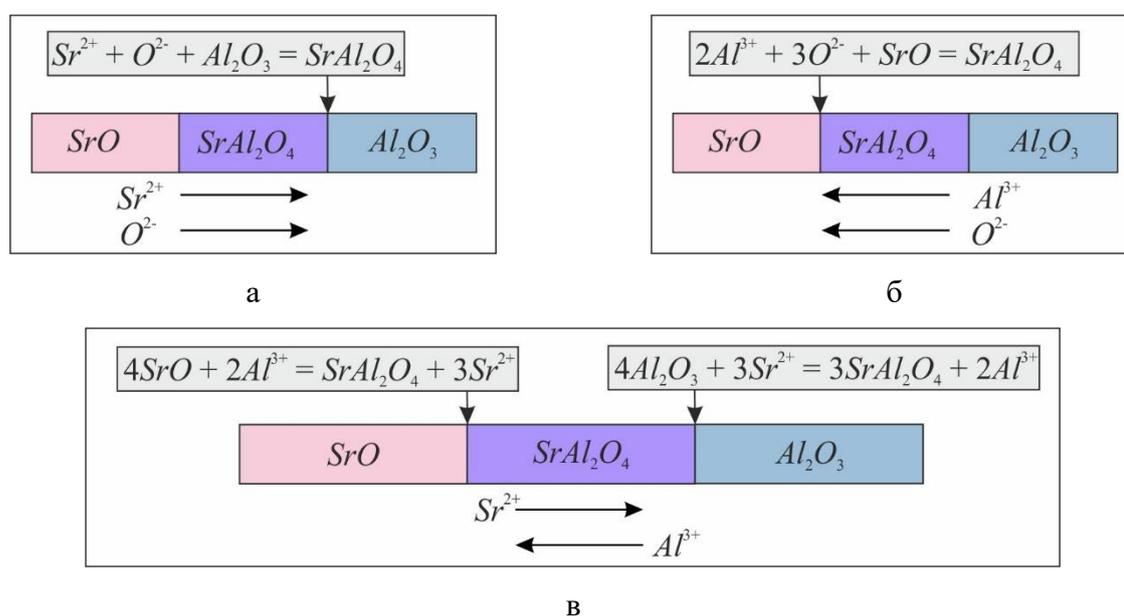


Рисунок 3.22 – Возможные схемы массопереноса при образовании соединения  $SrAl_2O_4$ . а – в слое продукта более подвижны ионы соединения  $SrO$ ; б – в слое продукта более подвижны ионы соединения  $Al_2O_3$ ; в – противодиффузия ионов  $Sr^{2+}$  и  $Al^{3+}$

В то же время известно, что кислород в гексаалюминатах имеет высокую диффузионную подвижность. В работе [134] *M. Machida* с соавторами проведены исследования, направленные на выявление закономерностей кислородной диффузии гексаалюминатов. Исследования были проведены с использованием методов рентгенофазового анализа и ионного микроанализа на примере соединения  $BaMnAl_{11}O_{19}$ . Было достоверно установлено, что в кристаллах анализируемого гексаалюмината диффузия кислорода развивается быстрее вдоль направления, перпендикулярного оси «с», чем в параллельном направлении [135–138]. В работе [139]

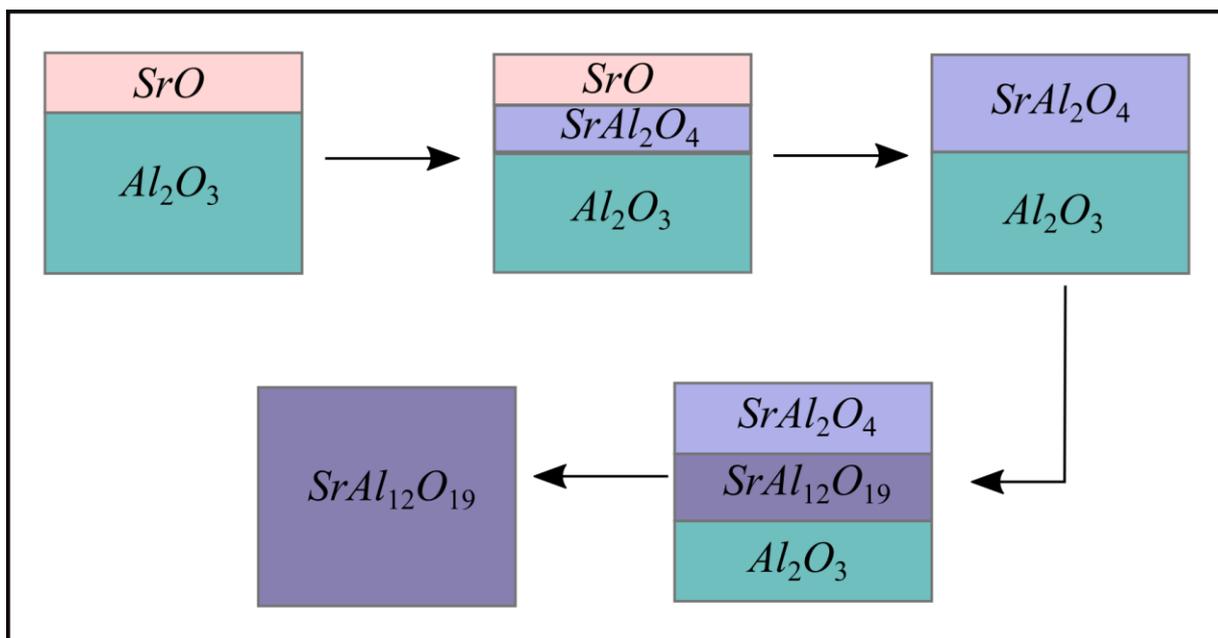
на примере гексаалюмината кальция показано, что в процессе химической реакции между промежуточным диалюминатом кальция и оксидом алюминия пластины гексаалюмината кальция преимущественно растут вдоль базисной плоскости (перпендикулярно оси «с»). В данном случае рост пластин параллельно оси «с» замедлен из-за низкой поверхностной энергии базисной плоскости гексаалюмината кальция.

На основании проведенных экспериментальных исследований предложена схема образования и роста пластин гексаалюмината стронция в процессе спекания при использовании исходных субмикронных оксидных порошков, представленная на рисунке 3.23.

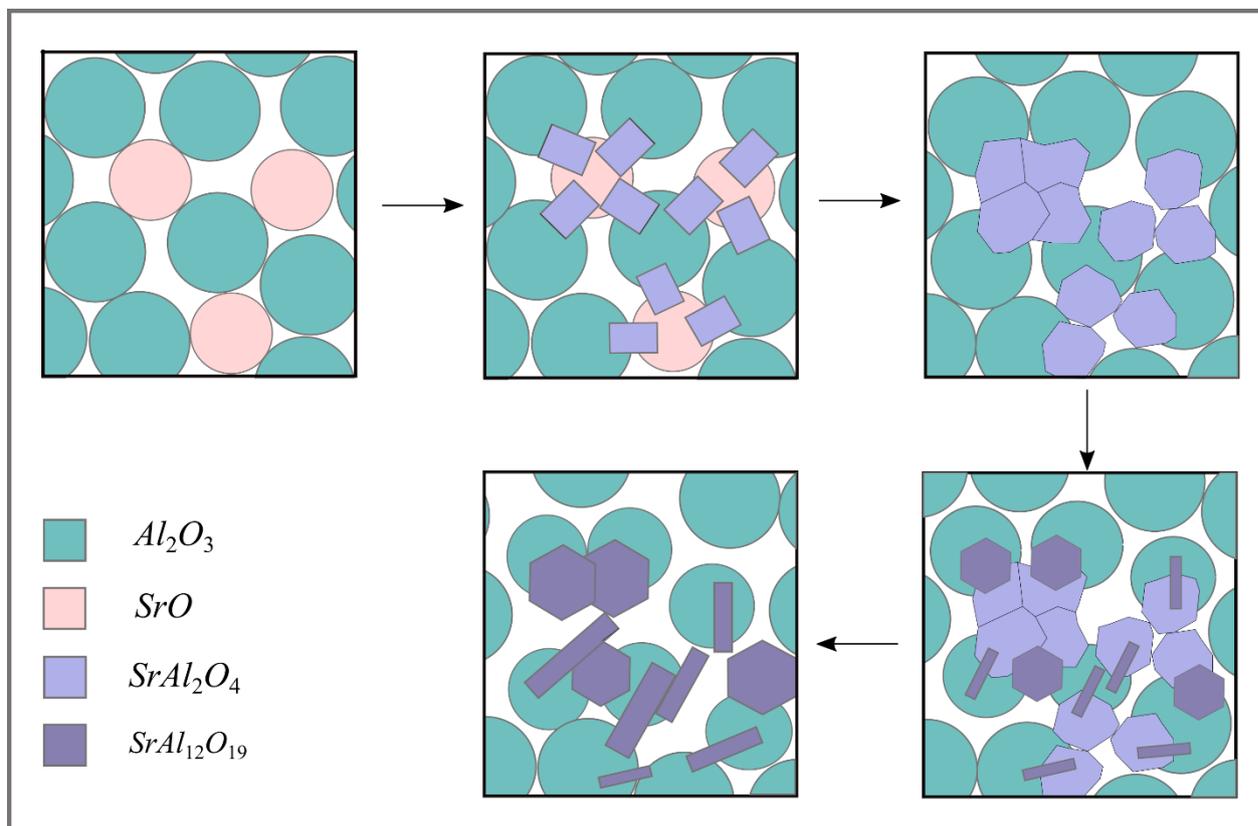
### 3.4 Выводы

1. Методами рентгенофазового анализа и растровой электронной микроскопии выявлен двухступенчатый механизм формирования гексаалюмината стронция  $SrAl_{12}O_{19}$  в субмикронной оксидной матрице. При нагреве в температурном диапазоне между 900 и 1200 °C оксиды  $\alpha-Al_2O_3$  и  $SrO$  взаимодействуют между собой с образованием промежуточного соединения  $SrAl_2O_4$ . Начало формирования соединения  $SrAl_{12}O_{19}$  соответствует температуре 1200 °C. Введение диоксида циркония в количестве 50 вес. % в порошковую смесь  $Al_2O_3$ - $SrO$  влияния на последовательность химических реакций при твердофазном синтезе не оказывает, однако приводит к смещению температурного диапазона интенсивного образования гексаалюмината стронция в область более высоких температур (1400 – 1500 °C).

2. Нагрев порошковых смесей  $Al_2O_3$  и  $SrO$  в диапазоне температур от 900 до 1400 °C не приводит к существенному изменению морфологии исходных частиц и их агрегатов. Увеличение размеров частиц, обусловленное активацией диффузи-



a



б

Рисунок 3.23 – Схема механизмов формирования гексаалюмината стронция

онных процессов, зафиксировано в порошковых смесях, обработанных при температурах от 1200 до 1500 °С. Средний размер частиц порошков, термически обработанных при 900 и 1100 °С, составляет 0,3 мкм, в то время как порошков, спеченных при 1500 °С – 0,6 мкм.

3. Увеличение температуры термической обработки приводит к росту кажущейся плотности и снижению открытой пористости консолидированных образцов керамических материалов. В исследуемых материалах данный эффект связан с увеличением размеров зерен  $Al_2O_3$ , что подтверждается приведенными ранее результатами анализа размеров частиц порошковой смеси, термически обработанных по аналогичным режимам.

4. Экспериментально установлено, что увеличение содержания исходного прекурсора  $SrO$ , приводящего к формированию соединения  $SrAl_{12}O_{19}$ , способствует снижению уровня кажущейся плотности и росту открытой пористости образцов анализируемых материалов. Полученные экспериментально характеристики коррелируют с результатами, зафиксированными методом растровой электронной микроскопии. Установлено, что с увеличением содержания гексаалюмината стронция в анализируемых материалах возрастает количество пор. Пластинчатая форма кристаллов  $SrAl_{12}O_{19}$  препятствует получению плотной структуры материала.

5. Формирование пластинчатых кристаллов  $SrAl_{12}O_{19}$  сопровождается снижением размеров зерен  $Al_2O_3$ -составляющей более чем на 30 % в сравнении с алюмооксидной керамикой без каких-либо добавок, спеченной в аналогичных температурно-временных условиях. Увеличение объемной доли включений  $SrAl_{12}O_{19}$  способствует возрастанию эффекта измельчения зерен  $Al_2O_3$ . Для алюмооксидной керамики максимальный размер зерен составляет 1,5 мкм, в то время как в материале, содержащем 15 вес. % гексаалюмината стронция, этот параметр не превышает 1,0 мкм.

6. Методами структурного анализа выявлено фрагментарное, кристаллографически упорядоченное строение пластинчатых кристаллов гексаалюмината стронция, свидетельствующее об их явно выраженной анизотропии и дефектном

состоянии, проявляющемся на разных масштабных уровнях. В большинстве случаев кристаллы состоят из одного блока (пластины), окруженного зернами оксида алюминия и диоксида циркония изометрического облика. Реже встречаются пластины в виде одинаковых по размерам сросшихся между собой блоков. Каждый из блоков состоит из набора плоских фрагментов, параллельных друг другу.

7. Наличие границ между фрагментами, выявляемых в процессе скола кристаллов и термического травления, свидетельствует об их дефектном состоянии и может объясняться действием остаточных напряжений, возникающих в процессе роста гексаалюмината стронция. В алюмооксидной керамике, пластины состоят преимущественно из 1-2 слоев, а в материалах, содержащих диоксид циркония – из 2-3 слоев. Присутствие диоксида циркония является фактором, сдерживающим рост длины пластин гексаалюмината стронция.

8. На основании проведенных исследований с использованием данных рентгенофазового анализа и растровой электронной микроскопии предложена схема формирования в субмикронной алюмооксидной матрице кристаллов гексаалюмината стронция, включающая стадии образования моноалюмината стронция и пластин соединения  $SrAl_{12}O_{19}$  в процессе спекания смеси оксидов  $Al_2O_3$ - $SrO$ .

## 4 СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Четвертый раздел диссертационной работы посвящен выявлению закономерностей формирования зеренной структуры в системе  $Al_2O_3-ZrO_2-SrAl_{12}O_{19}$  в зависимости от соотношения составляющих и оценкой их влияния на комплекс механических свойств материалов.

Следует отметить, что разрабатываемые материалы предполагается применять для изготовления изделий, подвергающихся высоким нагрузкам. В связи с этим повышенное внимание при выполнении диссертационной работы уделено анализу структурного состояния композиционных керамических материалов и проведению механических испытаний. Фазовый состав и, в частности, формирование специально синтезируемого соединения  $SrAl_{12}O_{19}$  в структуре композиционных керамических материалов были установлены путем проведения рентгенофазового анализа. ДюрOMETрические исследования, определение предела прочности в условиях нагружения трехточечным изгибом и уровня трещиностойкости по методу *SEVNB* и индентированием позволили оценить вклад размера зерен, количественного содержания и равномерности распределения составляющих исследуемой системы.

### 4.1 Рентгенофазовый анализ исследуемых материалов

Одной из задач диссертационной работы является выявление закономерностей формирования зеренной структуры в системе  $Al_2O_3-ZrO_2$  с включениями  $SrAl_{12}O_{19}$  в зависимости от количественного соотношения основных составляющих. Для решения этой задачи были подготовлены серии экспериментальных образцов, содержание оксида алюминия и диоксида циркония в которых варьировалось в широком диапазоне составов.

Результаты рентгенофазового анализа экспериментальных материалов приведены на рисунке 4.1. На дифрактограммах зафиксировано присутствие фаз  $Al_2O_3$

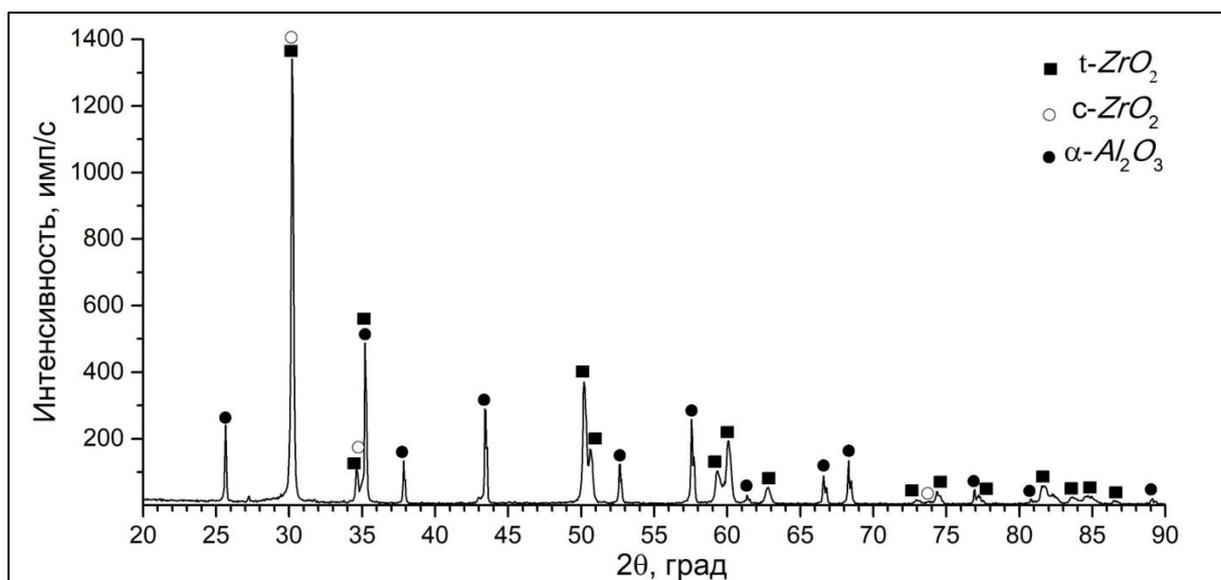
тригональной модификации ( $\alpha$ - $Al_2O_3$ ) и  $ZrO_2$  тетрагональной ( $t$ - $ZrO_2$ ) и кубической ( $c$ - $ZrO_2$ ) модификаций. Тетрагональная фаза  $ZrO_2$  обеспечена стабилизацией 3 мольными %  $Y_2O_3$  исходного порошкового материала. А появление  $c$ - $ZrO_2$  обусловлено длительной изотермической выдержкой (5 часов) при температуре 1520 °C [140]. Следует отметить, что на дифрактограммах наблюдается закономерное изменение интенсивности рефлексов  $Al_2O_3$  и  $ZrO_2$  при варьировании этих составляющих в образцах.

Основное внимание в диссертационной работе уделено повышению трещиностойкости композиционных керамических материалов путем формирования кристаллов пластинчатой формы. В частности, речь идет о формировании гексаалюмината стронция  $SrAl_{12}O_{19}$ . В качестве прекурсора для формирования в спеченных материалах гексаалюмината стронция был использован порошок  $SrO$ . Количество прекурсора назначалось из расчета получения 1–3 вес. %  $SrAl_{12}O_{19}$ . Подробно химический состав и маркировка экспериментальных серий материалов приведены в разделе 2 в таблице 2.4.

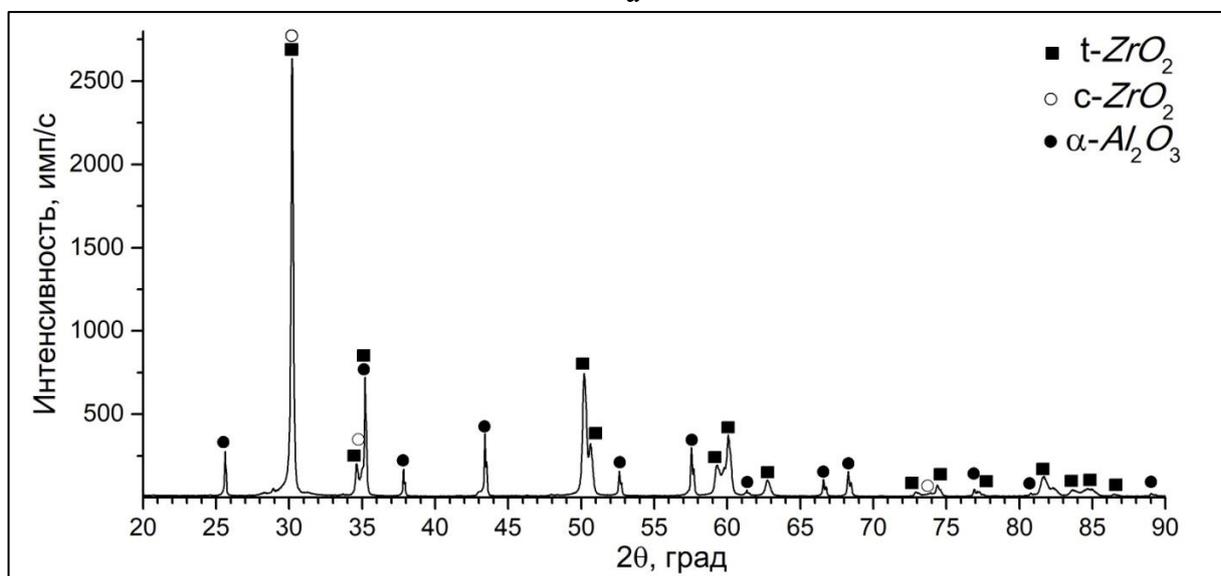
Согласно результатам рентгенофазового анализа во всех образцах, при получении которых в суспензию был введен оксид стронция, наряду с фазами, составляющими матрицу композиционных материалов ( $\alpha$ - $Al_2O_3$ ,  $t$ - $ZrO_2$ ,  $c$ - $ZrO_2$ ), присутствуют рефлексы  $SrAl_{12}O_{19}$ . Характерные дифрактограммы для данных серий материалов приведены на рисунках 4.2 – 4.3. На дифрактограммах, представленных на рисунке 4.3, можно проследить увеличение интенсивности рефлекса  $SrAl_{12}O_{19}$  при увеличении содержания данной фазы в соответствии с маркировкой серий материалов.

## 4.2 Плотность и пористость спеченных материалов

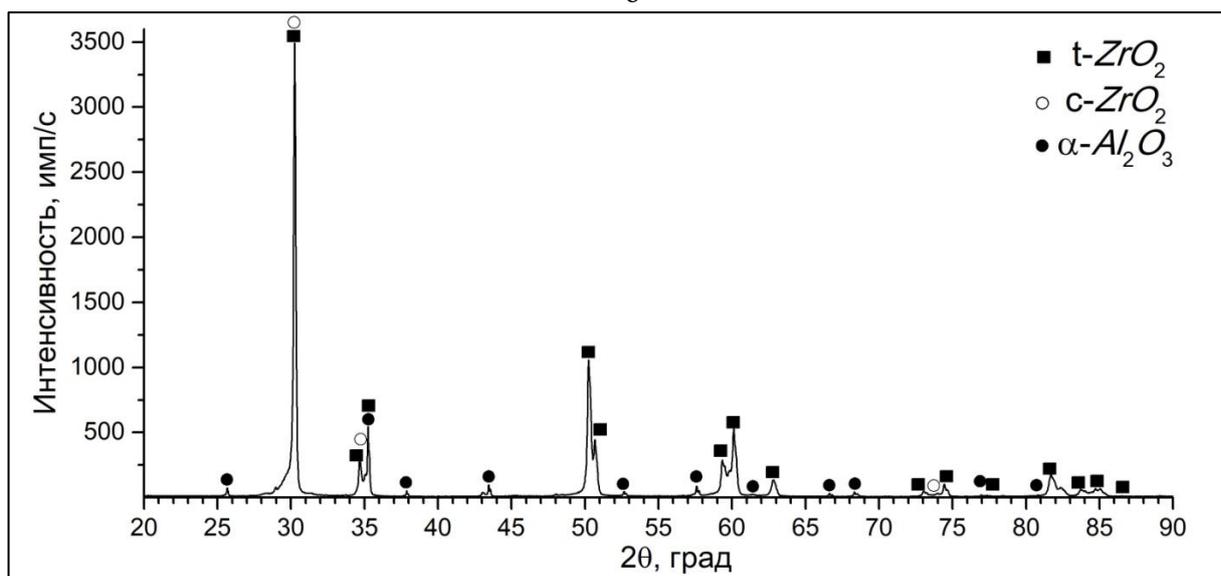
Многократно было показано, что степень дефектности структуры оказывает определяющее влияние на свойства керамических материалов. Крупные поры и



а

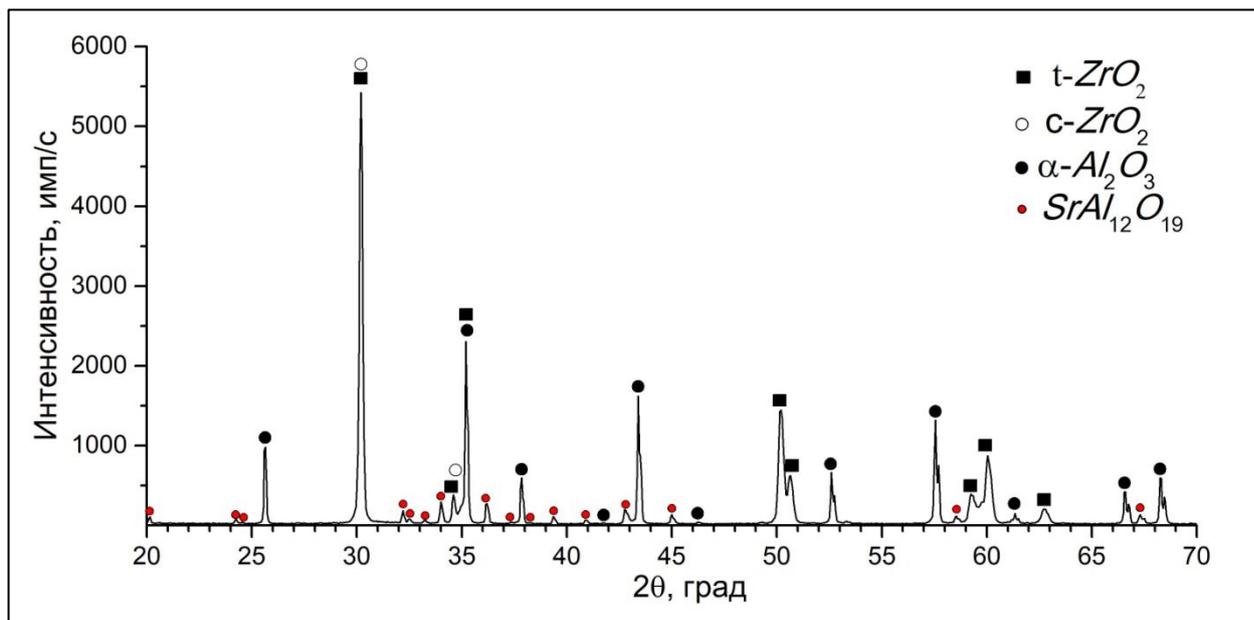


б

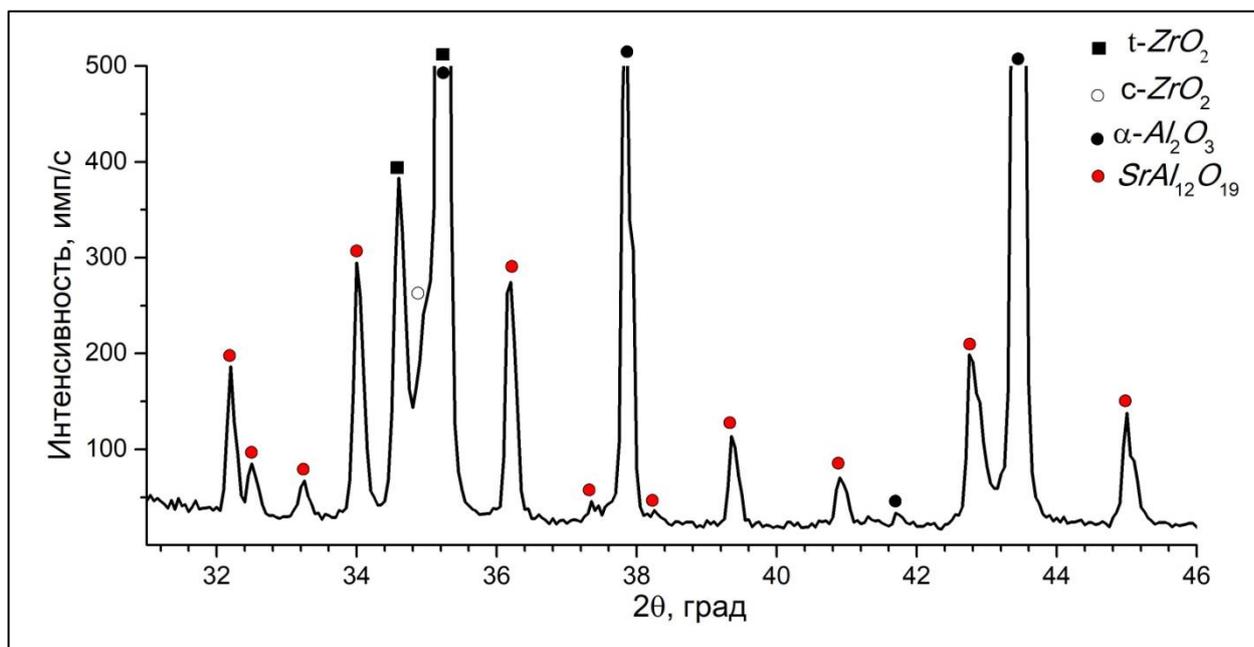


в

Рисунок 4.1 – Дифрактограммы материалов различных серий. а – 80A-20Z, б – 50A-50Z, в – 15A-85Z



а



б

Рисунок 4.2 – Типичный снимок дифрактограмм материалов, содержащих гексаалюминат стронция. а – общий вид дифрактограммы серии  $80(A-3\text{SrAl}_6)\text{-}20\text{Z}$ , б – участок дифрактограммы с наиболее характерными рефлексами  $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$

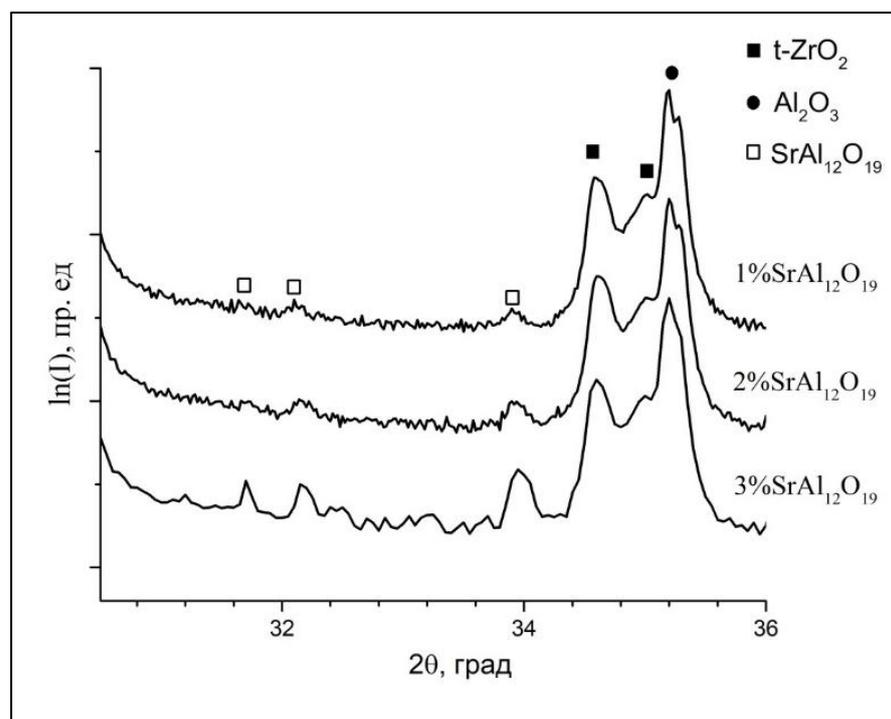


Рисунок 4.3 – Уточненные дифрактограммы материалов серий 50(A-1SrA<sub>6</sub>)-50Z, 50(A-2SrA<sub>6</sub>)-50Z и 50(A-3SrA<sub>6</sub>)-50Z

трещины, формирующиеся в процессе получения материалов, являются концентраторами механических напряжений. Наиболее критично их присутствие в приповерхностных слоях материалов, так как при приложении нагрузки велика вероятность появления трещин, выходящих на поверхность образцов. В этом случае фактическое разрушающее напряжение будет ниже, чем у материала аналогичного химического состава и зеренного строения, характеризующегося меньшим размером дефектов.

Полностью избавиться от дефектов в керамических материалах невозможно. Однако всегда рационально использовать технологические решения, способствующие минимизации объемной доли и размеров дефектов. Одно из наиболее эффективных решений данной проблемы основано на применении технологии изостатического формования предварительно гранулированного порошка. Именно этот подход был использован в диссертационной работе при получении экспериментальных образцов. Режимы обработки материалов представлены в разделе 2 диссертационной работы.

На рисунке 4.4 приведены результаты исследования структуры алюмоциркониевой керамики методом растровой электронной микроскопии. Анализ строения спеченных образцов свидетельствует о формировании плотной малодефектной структуры в материалах с преобладающим содержанием оксида алюминия (рисунок 4.4, а), что связано с высокой диффузионной активностью элементов  $Al_2O_3$ -составляющей в процессе нагрева компактов. При твердофазном спекании диффузионные процессы активно развиваются и обеспечивают «растворение» межзеренных пор и иных дефектов по вакансионному механизму, что положительно отражается на комплексе свойств материалов. В то же время для алюмооксидной керамики характерна высокая скорость миграции границ, что является причиной укрупнения зеренной структуры и, как следствие, снижения показателей прочности материала.

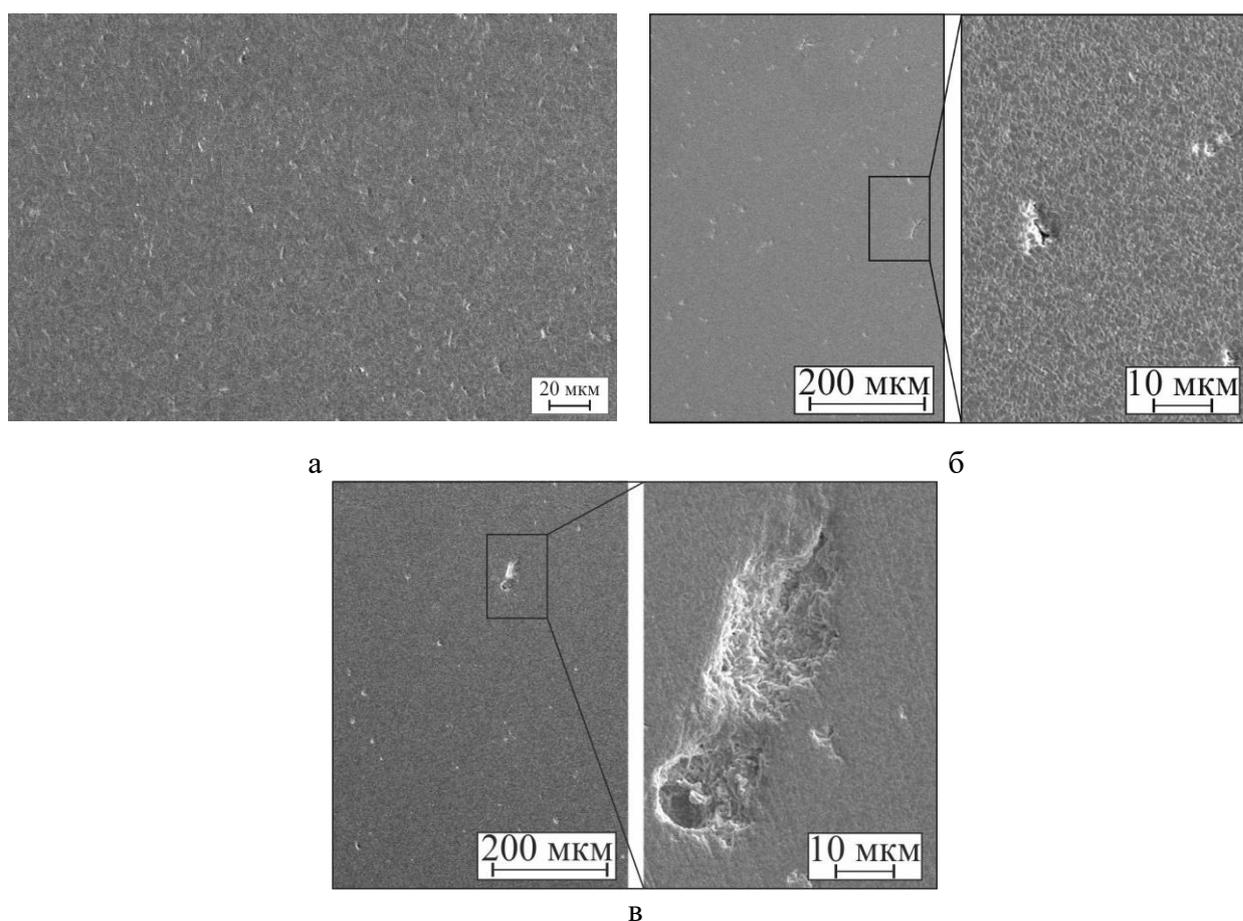


Рисунок 4.4 – Микроструктура материалов различного химического состава: а – образец серии 100А, б – образец серии 80(А-3SrА<sub>6</sub>)-20Z, в – образец серии 50А-50Z

Из рисунка 4.4, б-в следует, что в композиционных керамических материалах при увеличении содержания диоксида циркония объемная доля дефектов (преимущественно в виде пор) возрастает. Встречаются отдельные клиновидные трещины размерами до 5 мкм. Присутствие данных дефектов обусловлено сохранением границ и стыков гранул пресс-порошка на этапе формования и последующего спекания компактов [111].

Из литературных данных известно, что основным механизмом снижения пористости на завершающей стадии процесса спекания оксидной керамики является зернограничная диффузия вакансий. *C.B. Carter* и *M.G. Norton* отмечают [141], что при высокой температуре нагрева в керамике наблюдается также миграция границ зерен (диффузионный переход ионов из одной кристаллической решетки в другую). Результатом этого процесса является формирование крупнокристаллической структуры материалов.

Исходя из задач, поставленных в диссертационной работе, для получения высокопрочной керамики был использован порошок диоксида циркония, стабилизированного 3 моль. %  $Y_2O_3$ . Легирование оксидом иттрия позволяет формировать при комнатной температуре тетрагональную модификацию диоксида циркония, что благоприятно отражается на механических характеристиках материалов. Результаты исследований, представленных в работах [142–144], свидетельствуют о том, что стабилизация 3 моль. %  $Y_2O_3$  позволяет эффективно сдерживать рост зерен за счет скопления ионов  $Y^{3+}$  по границам зерен, что характерно для двух- и трехвалентных катионов. Процесс миграции границ в таком случае затруднен, поскольку при движении граница «тянет» за собой сегрегированные катионы стабилизатора, что требует дополнительных затрат энергии. Ограничение миграционных процессов положительно сказывается на размерах зерен, но в то же время снижение скорости зернограничной диффузии является причиной сохранения пористости материала.

Размер существующих пор сферической формы не превышает 5–10 мкм. Литературные данные свидетельствуют о том, что присутствие дефектов таких размеров и формы существенного влияния на механические характеристики материала не оказывает [46, 111, 145].

Представленные в таблице 4.1 данные об относительной плотности, зафиксированные методом гидростатического взвешивания, коррелируют с результатами проведенных структурных исследований. Экспериментально установлено, что с увеличением содержания диоксида циркония относительная плотность образцов снижается, а значения открытой пористости и водопоглощения возрастают. Отмеченные эффекты связаны с увеличением количества пор в исследуемых образцах. В то же время анализ физических характеристик свидетельствует о получении высокоплотной керамики.

Таблица 4.1 – Линейная усадка, относительная плотность (% от теоретической), пористость и водопоглощение экспериментальных материалов

Серия	Линейная усадка, %	Относит. плотность, % от теор.	Открытая пористость, %	Водопоглощение, %
100A	16,6	98,3	0,35±0,11	0,05±0,02
100(A-3SrA <sub>6</sub> )	16,8±0,2	97,8±0,1	0,64±0,07	0,16±0,02
80A-20Z	17±0,1	97,9	0,35±0,1	0,08±0,02
80(A-3SrA <sub>6</sub> )-20Z	16,61±0,	97,2	0,53±0,05	0,14±0,03
70A-30Z	16,9±0,1	97,6±0,05	0,12±0,1	0,03±0,02
70(A-3SrA <sub>6</sub> )-30Z	17,2±0,1	97,3±0,1	0,45±0,12	0,10±0,03
50A-50Z	17,5	98,6±0,5	0,59±0,1	0,08±0,02
50(A-1SrA <sub>6</sub> )-50Z	16,8±0,9	95,3±0,1	0,61±0,1	0,13±0,02
50(A-2SrA <sub>6</sub> )-50Z	17,2±0,3	97,3±0,1	0,58±0,1	0,09±0,01
50(A-3SrA <sub>6</sub> )-50Z	17,0±0,1	95,2±0,2	0,61±0,2	0,13±0,04
15A-85Z	18,8	93,3	0,25±0,1	0,04±0,02
15(A-3SrA <sub>6</sub> )-85Z	18,5±0,1	97,6±0,1	0,30±0,03	0,05±0,01

Экспериментально зафиксировано, что в материалах, при получении которых в суспензию был введен SrO, наблюдается снижение относительной плотности в

сравнении с материалами без стронцийсодержащей добавки. Следует отметить, что для образцов, содержащих 50 вес. %  $ZrO_2$ , снижение плотности не зависит от количественного содержания синтезированного на стадии спекания соединения  $SrAl_{12}O_{19}$ . Эффект снижения относительной плотности подробно описан в литературе в приложении к материалам, содержащим более 0,5 вес. %  $SrO$ . В работе [103] отмечается, что снижение плотности и неравномерность уплотнения керамики могут быть связаны с неоднородным распределением  $SrO$  в структуре материалов.

*K. Vishista* и *F.D. Gnanam* снижение плотности при спекании объясняют захватом пор внутри или на границах между крупными пластинчатыми зёрнами  $SrAl_{12}O_{19}$  [124]. В то же время *K.S. Chandra* с соавторами зафиксировали повышение плотности алюмооксидной керамики при введении в нее небольших количеств порошка  $SrO$  (до 5000 ppm) [125]. Авторы отмеченной работы связывают обнаруженный эффект со снижением энергии межфазных границ и формированием градиента химического потенциала на границах между зёрнами оксида алюминия и гексаалюмината стронция, что способствует ускорению диффузии.

### 4.3 Структурные исследования керамических композиционных материалов

#### 4.3.1 Структура композиционных материалов системы $Al_2O_3-ZrO_2$ с различным соотношением компонентов

В данном разделе представлены результаты детальных структурных исследований, направленных на выявление закономерностей формирования зеренной структуры в системе  $Al_2O_3-ZrO_2$  в зависимости от соотношения исходных составляющих [146]. Структура исследуемых материалов представлена на рисунках 4.5 и 4.6.

Однофазная алюмооксидная керамика состоит из зёрен неправильной формы с фасетками хрупкого скола на поверхности шлифов. Кристаллы керамики находятся в широком диапазоне размеров, что характерно для материалов, спекание которых сопровождается активно развивающимися диффузионными процессами.

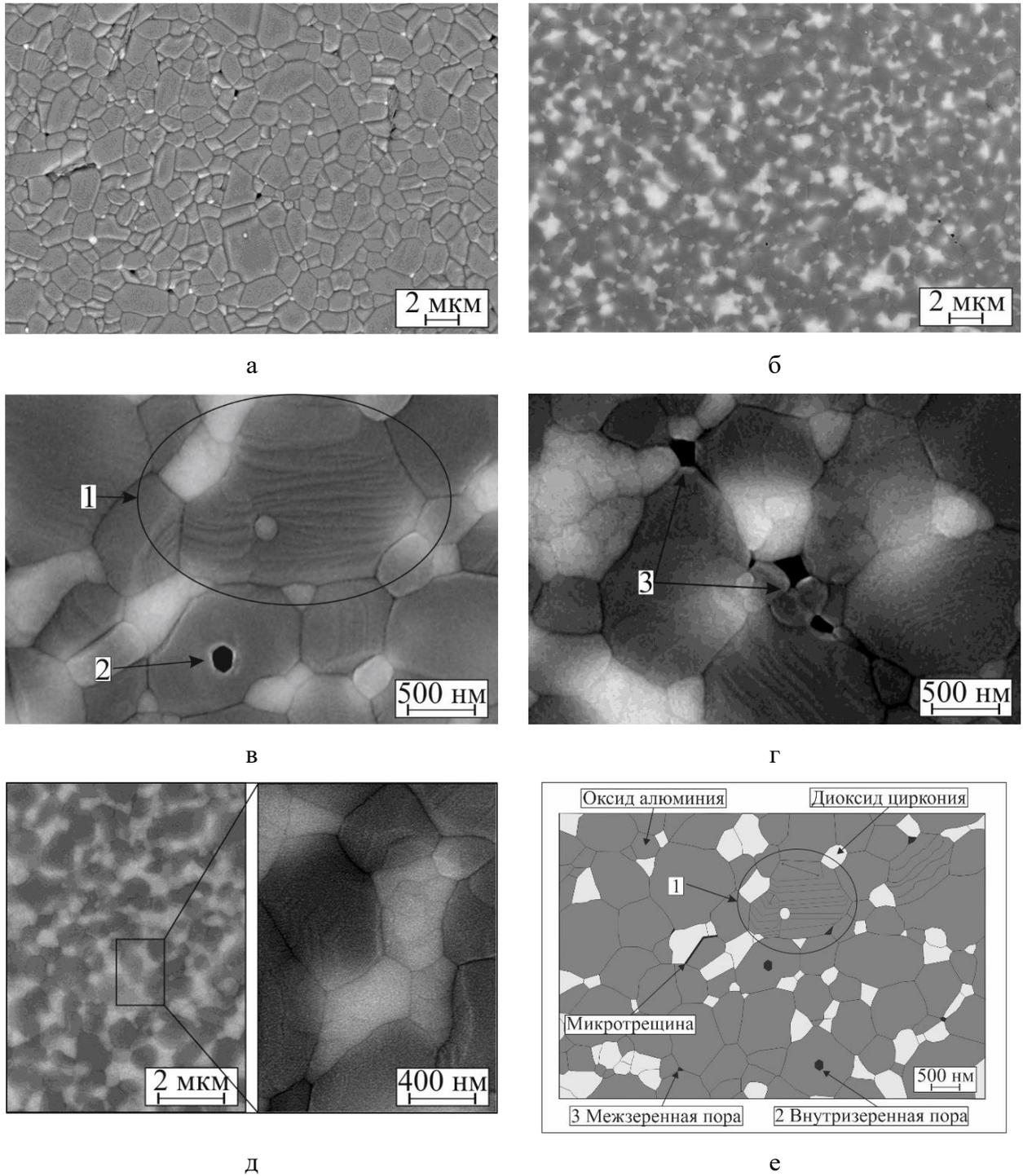
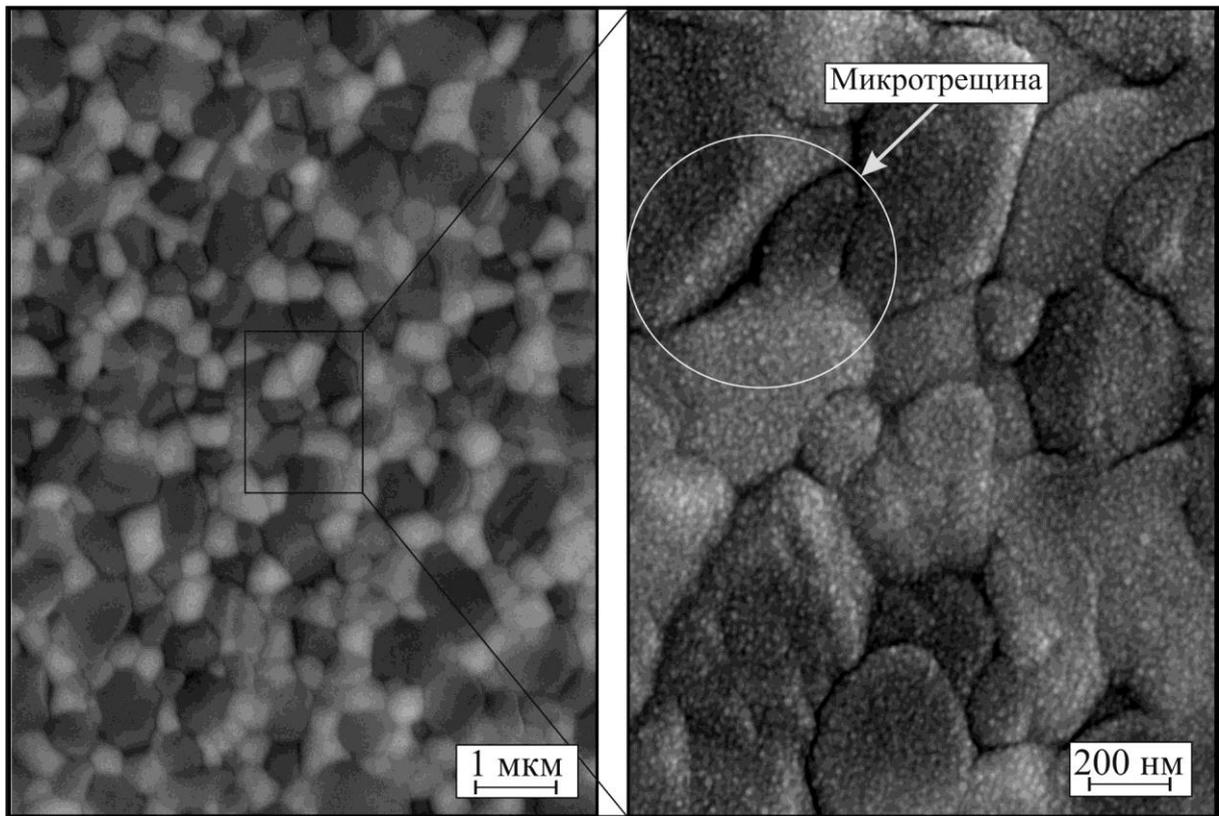
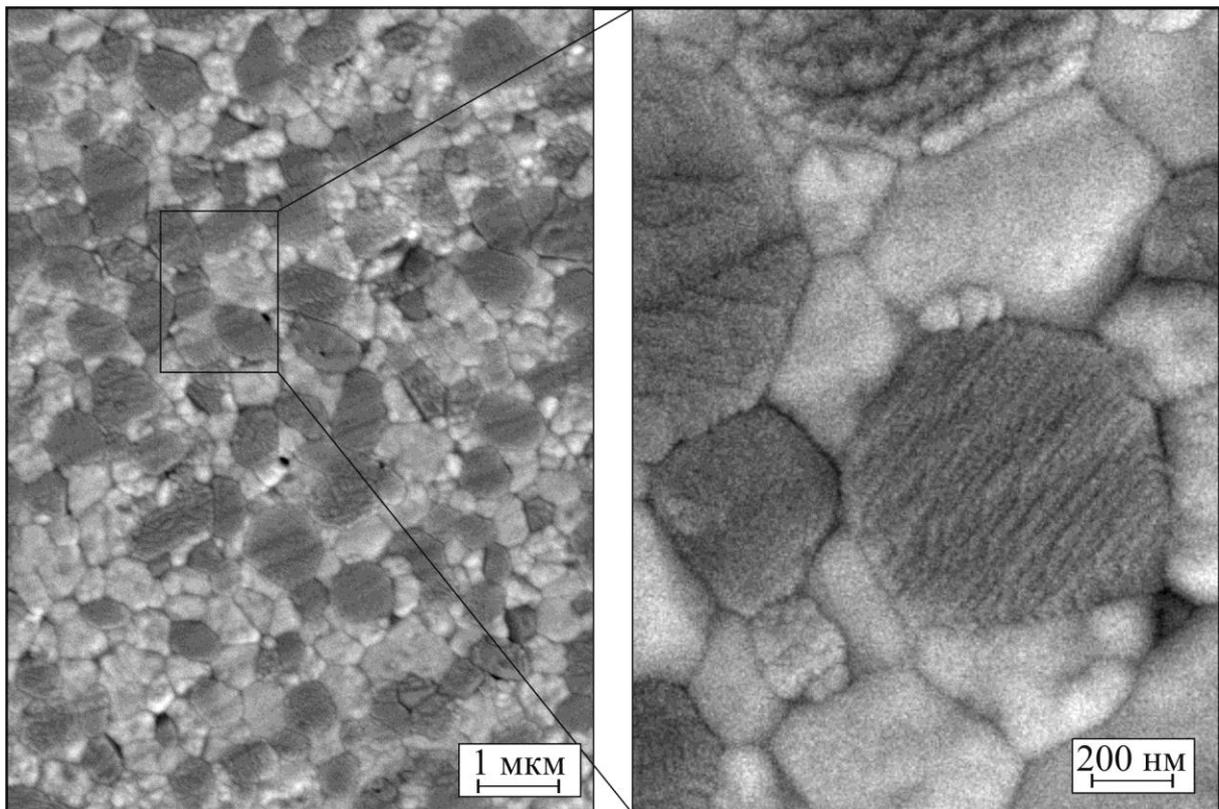


Рисунок 4.5 – Структура материалов экспериментальных серий с преобладающим содержанием оксида алюминия: а – 100А; б, в, г – 80А-20Z; д – 70А-30Z; е – схематичное изображение структуры



а



б

Рисунок 4.6 – Структура материалов экспериментальных серий 50А-50Z (а) и 15А-85Z (б)

Средний размер зерен ( $D_{\text{сред}}$ ) составляет 1,43 мкм. Кристаллическая структура  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  относится к гексагональной сингонии (пространственная группа симметрии  $R\text{-}3c$ ) с ярко выраженной анизотропией, что совместно с высокой энергией границ зерен способствует активному росту зерен в процессе спекания [142].

В двухфазной керамике кроме кристаллов оксида алюминия присутствуют более светлые зерна диоксида циркония сглаженной глобулярной формы. Структура композиционных материалов с преобладающим содержанием  $\text{ZrO}_2$  представлена на рисунках 4.5, б-д и 4.6. Во всех исследуемых двухкомпонентных материалах на малых увеличениях наблюдается равномерное распределение обеих составляющих. В то же время при детальном изучении структуры материалов на высоких увеличениях зафиксированы локальные скопления зерен одного химического состава.

Электронно-микроскопические исследования с использованием детектора *Inlens Duo* позволили детально изучить внутриверенное строение материалов. В керамике серии 80A-20Z зафиксирована внутриверенная и межверенная пористость оксида алюминия с максимальным размером пор, достигающим 200 нм (рисунок 4.5, в, г). Формирование микротрещин на границах зерен различного состава в композиционных материалах характерно для фаз с разными коэффициентами термического линейного расширения (КТЛР). Согласно источнику [147] для соединений  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $t\text{-ZrO}_2$  значения данного параметра составляют  $8\text{--}9\cdot 10^{-6}$  и  $10\text{--}11\cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ , соответственно. Эффект, обусловленный различием значений КТЛР, проявляется также и в однофазной алюмооксидной керамике. Изменение значений коэффициента термического линейного расширения в различных кристаллографических направлениях зерен оксида алюминия является причиной формирования высоких напряжений на границах зерен и, как следствие, формирования микротрещин на поверхностях раздела [148].

Возникающие на границах напряжения достаточно велики и по этой причине способны вызывать микрорастрескивание между отдельными зёрнами, как показано на схемах (рисунок 4.5, е; рисунок 4.6, а). В работах [74, 75] отмечается, что подобные микродефекты могут оказать положительное влияние на трещиностойкость керамических материалов, однако их присутствие негативно отражается на

показателях прочности. На рисунке 4.5, г наблюдается также межзеренная пористость. Согласно работе [71] зафиксированные при исследованиях поры имеют размеры и форму, которые не оказывают существенного воздействия на механические характеристики анализируемых материалов.

Экспериментально установлено, что скопление  $Al_2O_3$ -частиц приводит к их объединению и укрупнению в процессе спекания (рисунок 4.5, в, область 1). При этом может происходить также захват частиц другой фазы. Примером может служить снимок укрупнившегося при спекании зерна  $Al_2O_3$  с расположенной внутри него частицей  $ZrO_2$  (на рисунке 4.5, в выделено овалом). Ее форма и размеры (~ 200 нм) соответствуют геометрическим параметрам исходных частиц. Анализ результатов структурных исследований свидетельствует о том, что структурные особенности такого рода проявляются на стадии спекания в температурно-временном диапазоне, характеризующемся активной диффузией в зернах  $Al_2O_3$  и интенсивным ростом кристаллов.

При изучении зеренного строения  $ZrO_2$ -составляющей были выявлены иные структурные особенности. В отличие от алюмооксидных кристаллов, скопления частиц диоксида циркония, благодаря поверхностной сегрегации иттрия, сохраняют размер на уровне отдельных частиц (без их объединения). Так, несмотря на присутствие скоплений зерен диоксида циркония в образцах с повышенным его содержанием (рисунок 4.6), размер отдельных частиц  $ZrO_2$  практически не изменяется и составляет ~ 0,4 мкм.

В диссертационной работе был проведен количественный анализ зеренного строения анализируемых композиционных материалов. Изменение максимальных ( $D_{\text{макс}}$ ), средних ( $D_{\text{сред}}$ ) и минимальных ( $D_{\text{мин}}$ ) размеров зерен  $Al_2O_3$  в материалах с различным соотношением составляющих отражено в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Изменение размеров зерен  $Al_2O_3$  и  $ZrO_2$  в спеченных керамических материалах различного состава

Серия образцов	Размер зерен $Al_2O_3$			Средний размер зерен $ZrO_2$ , мкм
	$D_{\text{макс}}$ , мкм	$D_{\text{сред}}$ , мкм	$D_{\text{мин}}$ , мкм	
100А	2,85	1,43	0,6	0,4
80А-20Z	2,24	0,82	0,3	0,4
70А-30Z	1,42	0,73	0,25	0,4
50А-50Z	1,03	0,57	0,34	0,4
15А-85Z	0,47	0,41	0,28	0,4

Экспериментально установлено, что введение в состав порошковой смеси 20 вес. % диоксида циркония приводит к формированию структуры, средний размер зерен оксида алюминия в которой в 1,5 раза меньше по сравнению с алюмооксидной керамикой без добавок  $ZrO_2$ . При дальнейшем увеличении количества диоксида циркония (от 20 до 85 вес. %) отмеченный эффект проявляется в меньшей степени. Таким образом, показана эффективность использования диоксида циркония в качестве структурной составляющей, сдерживающей рост зерен оксида алюминия. Очевидно, что данный эффект должен оказывать благоприятное воздействие на уровень механических характеристик исследуемых материалов.

#### **4.3.2 Формирование структуры композиционных материалов системы $Al_2O_3$ - $ZrO_2$ с пластинчатыми кристаллами гексаалюмината стронция**

Известно, что один из эффективных подходов к проблеме повышения трещиностойкости алюмоциркониевой керамики основан на формировании в структуре материалов кристаллов гексаалюмината стронция  $SrAl_{12}O_{19}$  пластинчатой формы. Экспериментально установлено, что образованию соединения  $SrAl_{12}O_{19}$  способствует введение в порошковые смеси ряда стронцийсодержащих соединений, например,  $SrO$ . Как показано в разделе 3 диссертационной работы, увеличение содержания гексаалюмината стронция в структуре приводит к снижению плотности и росту пористости керамических материалов. Установлено, что для сохранения высокого комплекса механических свойств количество исходной пластинообразующей добавки ( $SrO$ ) в керамике не должно превышать 1–2 вес. % [103, 124].

В то же время в литературе не сформулированы общепринятые представления о влиянии малых количеств  $SrO$  (до 0,5 вес. %, что соответствует содержанию 3 вес. %  $SrAl_{12}O_{19}$  в спеченном материале) как на морфологию и размеры образующихся пластин, так и на механические свойства керамических материалов системы  $Al_2O_3$ - $ZrO_2$ . Актуальность этой задачи, поставленной в диссертационной работе, обусловлена тем, что глубокое изучение особенностей строения кристаллов

$SrAl_{12}O_{19}$  позволит сформировать более полное представление о механизме образования данного соединения.

Таким образом, на основании литературных данных и выполненных нами работ для проведения дальнейших исследований были выбраны материалы системы  $Al_2O_3-ZrO_2$  с содержанием  $SrAl_{12}O_{19}$  в количестве 3 вес. %. Кроме того, в работе решалась задача по оценке влияния меньших по количеству (1 и 2 вес. %) добавок  $SrAl_{12}O_{19}$  в композиционных материалах, содержащих 50 вес. %  $ZrO_2$ -составляющей.

На рисунке 4.7 приведен общий вид поликристаллической структуры композиционных материалов, содержащих гексаалюминат стронция. Экспериментально установлено, что для всех анализируемых в работе серий образцов характерно равномерное распределение составляющих. Кроме зерен оксида алюминия и диоксида циркония в структуре материалов зафиксировано присутствие третьей фазы в виде кристаллов пластинчатой формы, предположительно являющихся гексаалюминатом стронция.

Электронно-микроскопические изображения пластинчатых кристаллов при различных увеличениях представлены на рисунке 4.8. Зафиксировано отсутствие крупных (более 50 мкм) пор в зеренной структуре, а также каких-либо пор внутри пластинчатых построений. В то же время во всех анализируемых образцах наблюдается присутствие межзеренных пор и микротрещин, характерных для материалов системы  $Al_2O_3-ZrO_2$  (проанализировано выше в разделе 4.2).

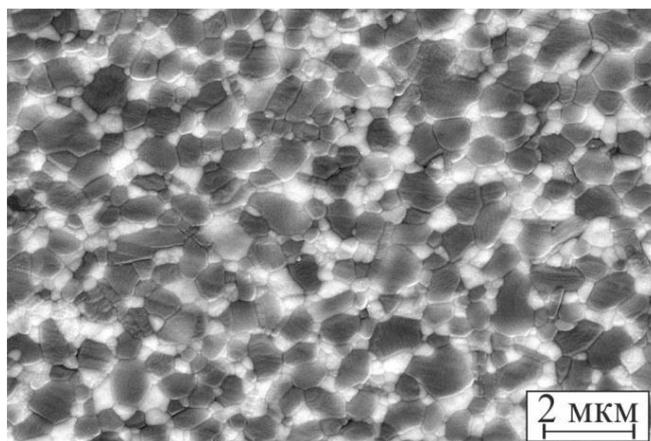


Рисунок 4.7 – Общий вид зеренной структуры материала серии 80(A-3SrA<sub>6</sub>)-20Z

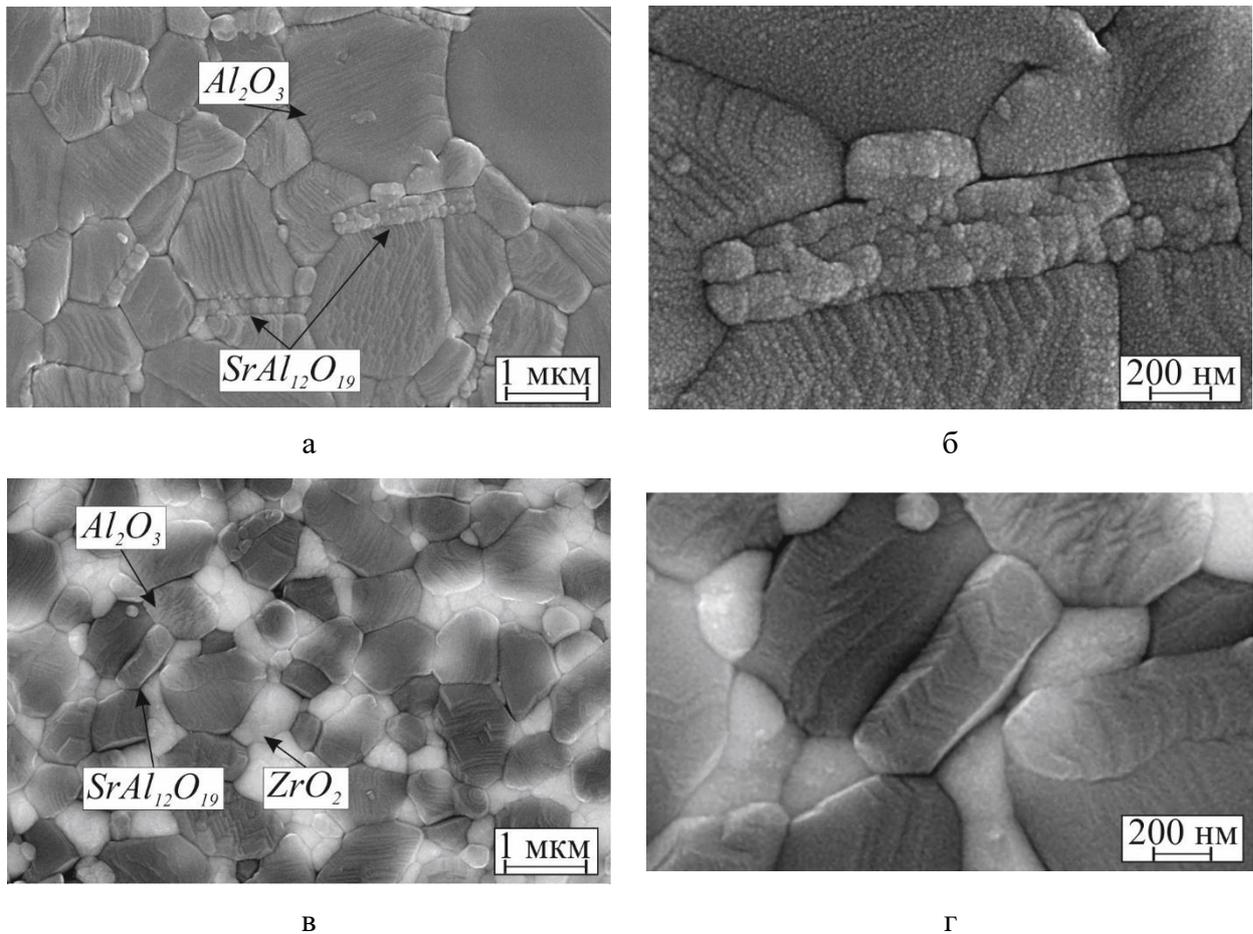


Рисунок 4.8 – Структура образцов серий 97A-3SrA<sub>6</sub> (а, б) и 70(A-3SrA<sub>6</sub>)-30Z (в, г) при различных увеличениях

С целью дополнительной идентификации пластинчатых построений был проведен микрорентгеноспектральный анализ керамик. Несмотря на то, что для большинства исследуемых материалов характерно достаточно равномерное распределение составляющих, анализ структуры материала серии 80(A-3SrA<sub>6</sub>)-20Z свидетельствует о наличии локальных областей, в которых доминируют кристаллы пластинчатой формы (рисунок 4.9).

Карты распределения элементов свидетельствуют о том, что алюминий равномерно распределен по всему объему материала. Цирконий в областях с повышенным содержанием пластинчатых построений содержится в минимальном количестве. В свою очередь высокая концентрация стронция в зонах, выделенных на рисунке 4.9 а, свидетельствует о том, что расположенные в них пластины представляют собой соединение из алюминия, стронция и кислорода. Экспериментальные

данные о распределении элементов, неизометричная форма кристаллов и результаты рентгенофазового анализа позволили идентифицировать анализируемую фазу как соединение  $SrAl_{12}O_{19}$ .

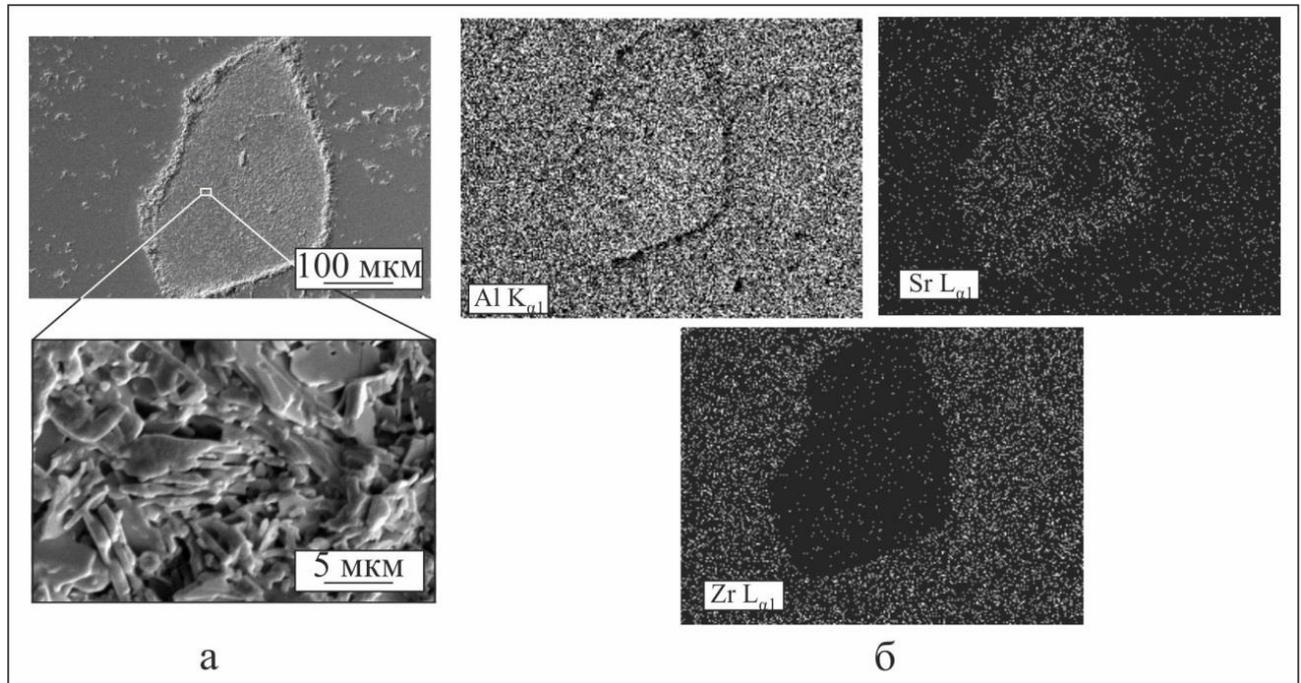


Рисунок 4.9 – Результаты микроструктурных исследований (а) и микрорентгеноспектрального анализа (б) области с повышенной объемной долей пластинчатых кристаллов в материале серии  $80(A-3SrA_6)-20Z$

Характерной особенностью полученных в данной работе пластинчатых кристаллов является их явно выраженное фрагментарное строение (рисунок 4.10, б, в). Выявлению отдельных фрагментов (ступенек) на поверхности шлифа способствуют процессы скалывания кристаллов при подготовке шлифов и избирательного травления материалов при последующей их термической обработке. Исследуемые пластины состоят из одного или реже двух сросшихся между собой блоков слоев толщиной  $\sim 150\text{--}200$  нм.

Экспериментально зафиксировано, что размер образующихся на стадии спекания пластин гексаалюмината стронция связан с их ориентацией относительно равноосных зерен  $Al_2O_3$ . Наиболее четко этот эффект проявляется в керамическом материале серии  $15(A-3SrA_6)-85Z$  (с минимальным содержанием  $Al_2O_3$ -составляющей). Микроструктура данной керамики отображена на рисунке 4.11.

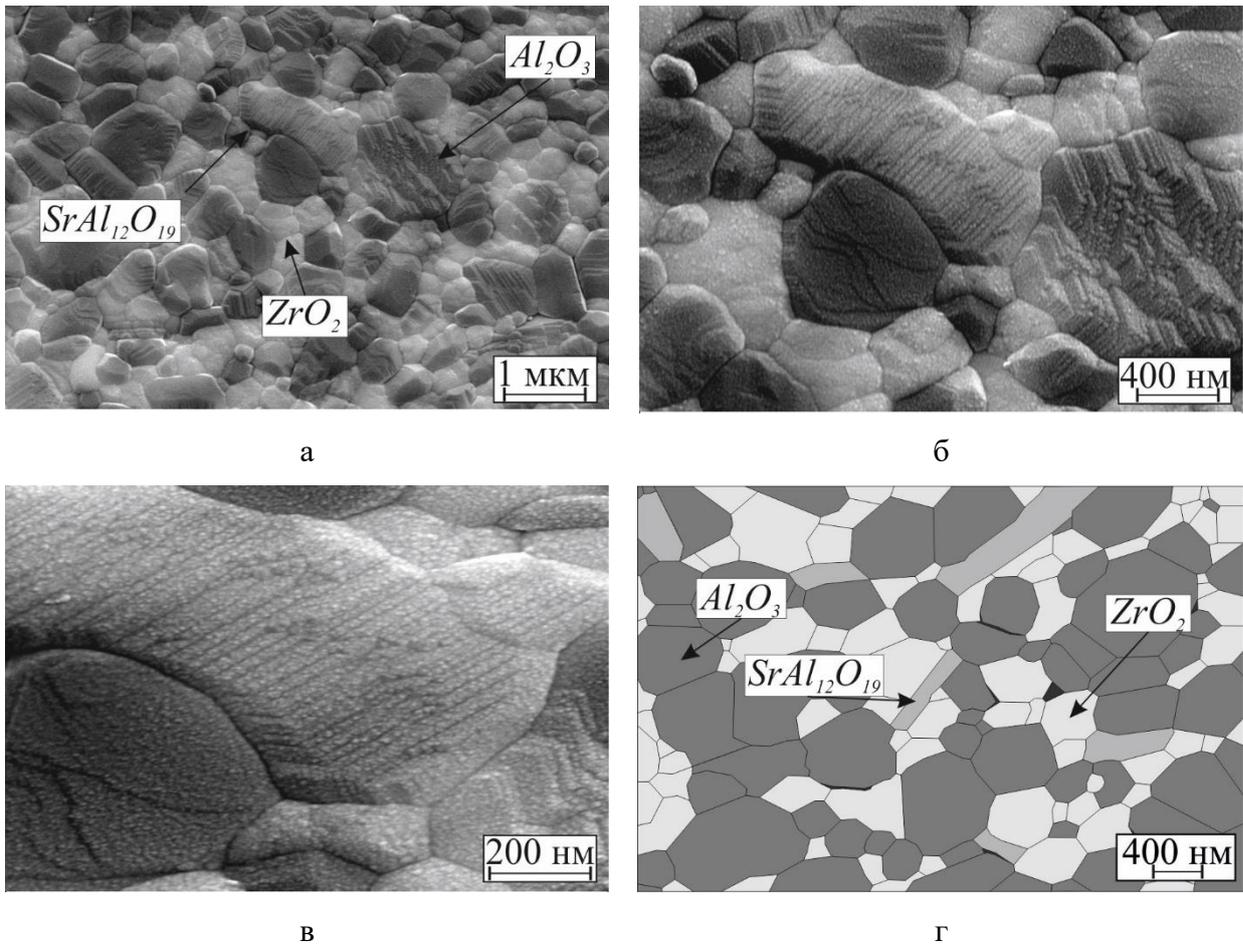


Рисунок 4.10 – Структура образцов серии 50(A-3SrA<sub>6</sub>)-30Z при различных увеличениях и схематичное изображение структуры материала с включениями  $SrAl_{12}O_{19}$

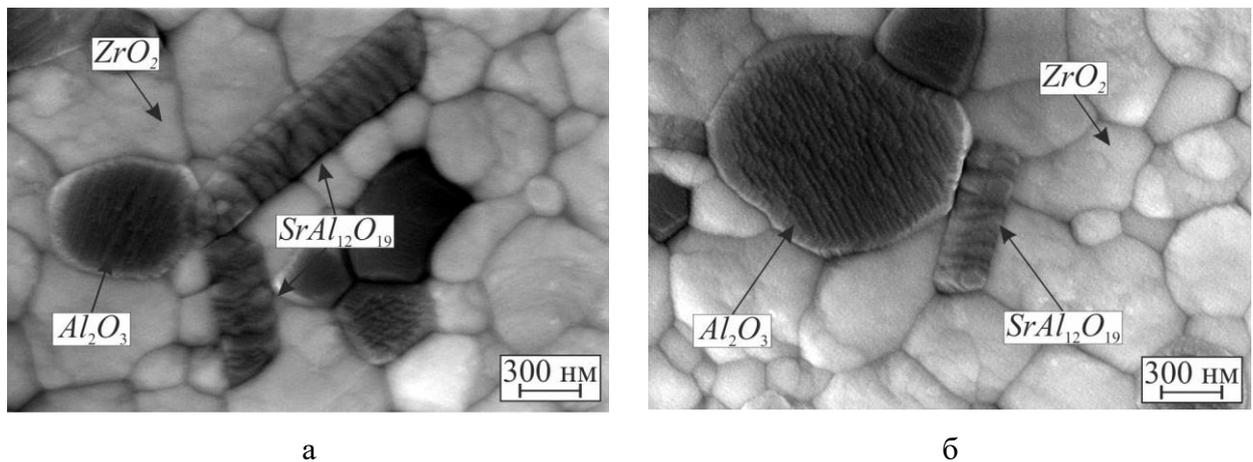


Рисунок 4.11 – Особенности формирования пластин  $SrAl_{12}O_{19}$  в материале серии 15(A-3SrA<sub>6</sub>)-85Z

Другой структурной особенностью анализируемых композиционных материалов с кристаллами гексаалюмината стронция является присутствие микротрещин

вдоль пластин  $SrAl_{12}O_{19}$ , преимущественно граничащих с зернами диоксида циркония (рисунок 4.12). Образование микротрещин в процессе спекания материала объясняется различием температурных коэффициентов линейного расширения оксида алюминия, гексаалюмината стронция и диоксида циркония. К сожалению, в технической литературе не найдены данные о значениях ТКЛР вдоль различных осей элементарной ячейки соединения  $SrAl_{12}O_{19}$ . Тем не менее мы склонны согласиться с представлением *F. Kern* и *A. Gommeringer* [149] о природе происхождения анализируемых трещин. Авторы указанной работы зафиксировали эффект растрескивания материала при исследовании диоксидциркониевой керамики с присутствующими в ней алюмооксидной составляющей и пластинами гексаалюмината стронция. В работе *W. Papst* и *E. Gregorova* [150] показано, что ТКЛР соединения  $Al_2O_3$  вдоль оси  $a$  ( $8,2 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ ) на 10 % ниже, чем вдоль оси  $c$  ( $9 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ ), что достаточно для формирования несплошностей в алюмооксидной керамике. Учитывая анизотропию, характерную для кристаллов  $SrAl_{12}O_{19}$  с решеткой гексагонального типа, можно ожидать, что причиной появления микротрещин вдоль направления роста пластинчатых кристаллов являются растягивающие напряжения.

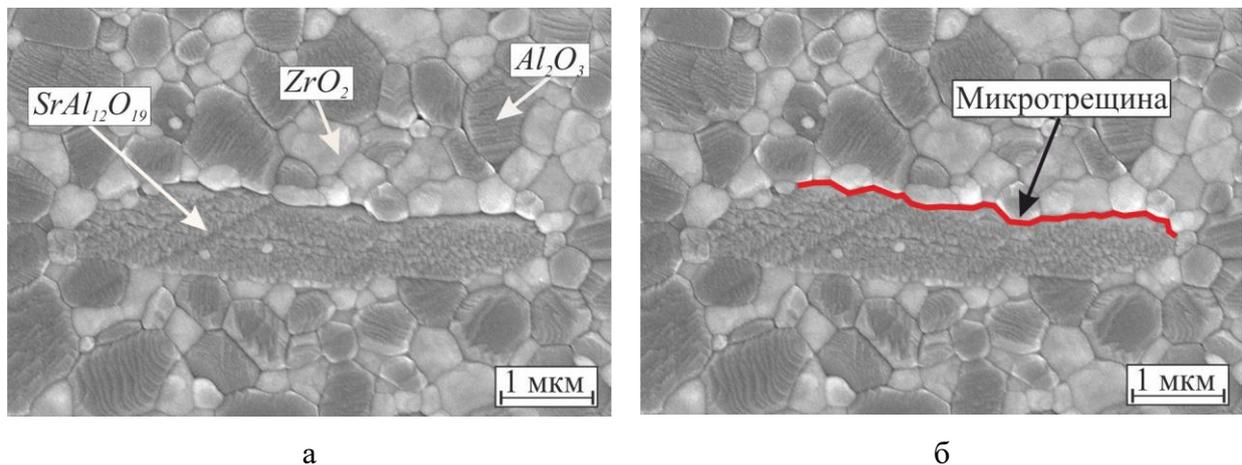


Рисунок 4.12 – Типичный снимок микротрещины, возникшей на межфазной границе « $SrAl_{12}O_{19} - ZrO_2$ » (образец серии 50(A-1SrA<sub>6</sub>)-50Z)

Количественный анализ структурных составляющих позволил сделать выводы о доле пластинчатой фазы в исследуемых материалах. Установлено, что в образцах серии 97A-3(SrA<sub>6</sub>) количество кристаллов гексаалюмината стронция

больше, чем в трехфазной керамике. Однако размеры образующихся пластин значительно меньше (рисунок 4.13). Соотношение продольного размера к поперечному составляет  $6,5 \pm 0,5$  к 1, в то время как в остальных материалах этот параметр равен 5 : 1 (таблица 4.3). С увеличением содержания диоксида циркония в керамике продольный размер пластин снижается.

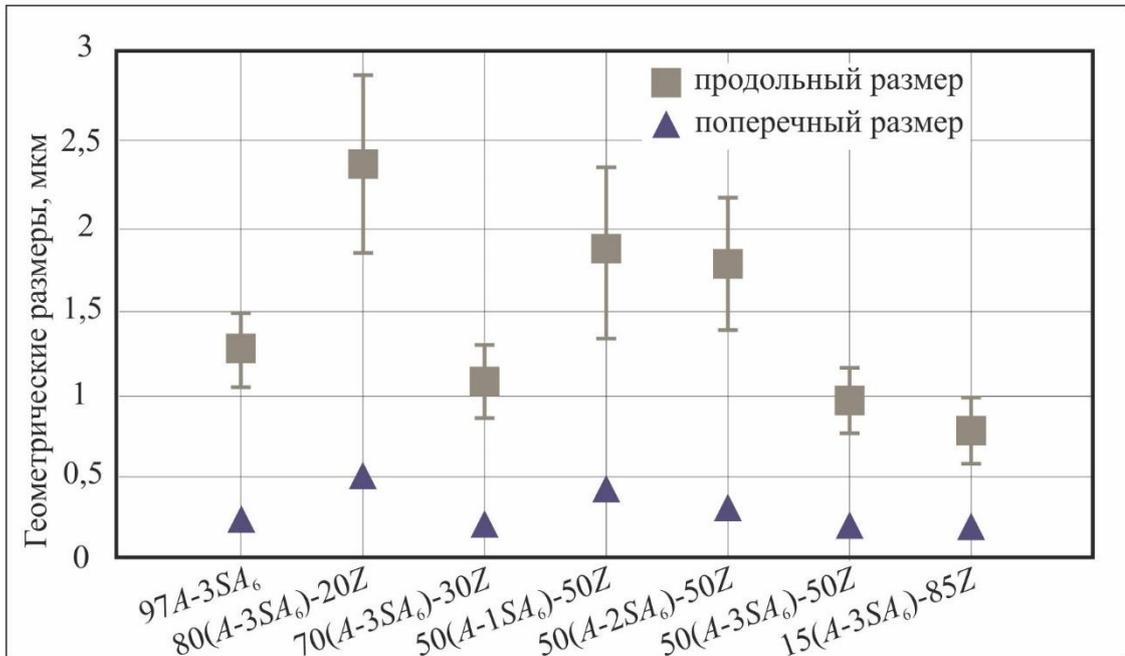


Рисунок 4.13 – Зависимость размеров пластин гексаалюмината стронция от содержания  $Al_2O_3$ -составляющей в исследуемых композиционных материалах

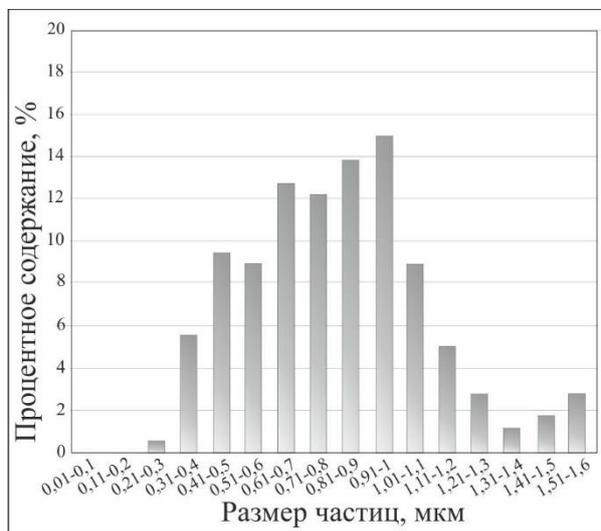
Таблица 4.3 – Соотношение между продольным и поперечным размерами пластин  $SrAl_{12}O_{19}$  в различных типах экспериментальных материалов

Маркировка серий образцов	Соотношение между продольным и поперечным размерами пластин $SrAl_{12}O_{19}$
97A-3SrA <sub>6</sub>	$6,5 \pm 0,5 : 1$
80(A-3SrA <sub>6</sub> )-20Z	$4,8 \pm 1 : 1$
70(A-3SrA <sub>6</sub> )-30Z	$5,5 \pm 0,9 : 1$
50(A-1SrA <sub>6</sub> )-50Z	$4,8 \pm 1,4 : 1$
50(A-2SrA <sub>6</sub> )-50Z	$5,7 \pm 1,7 : 1$
50(A-3SrA <sub>6</sub> )-50Z	$5 \pm 0,9 : 1$
15(A-3SrA <sub>6</sub> )-85Z	$4 \pm 1 : 1$

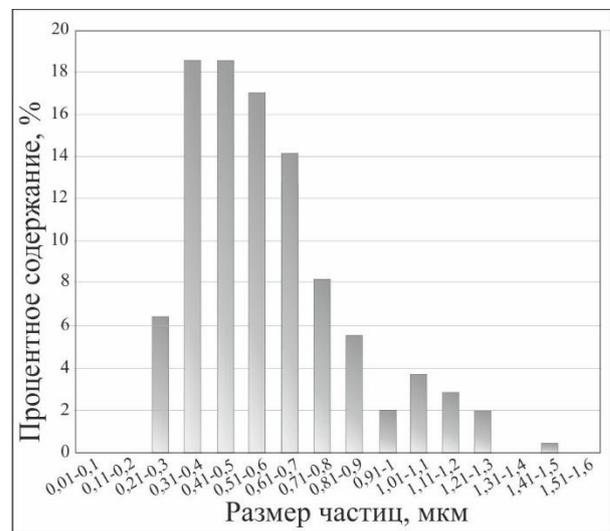
Геометрия пластин гексаалюмината стронция с их объемной долей не связана. Однако с увеличением содержания  $SrAl_{12}O_{19}$  диапазон разброса значений длины пластин становится меньше. В материале серии 50(A-1SrA<sub>6</sub>)-50Z, содержащем 1 % пластинчатой фазы, встречаются кристаллы длиной от 0,8 мкм до 3 мкм.

Поперечный размер пластин в керамических материалах различных серий существенно не отличается.

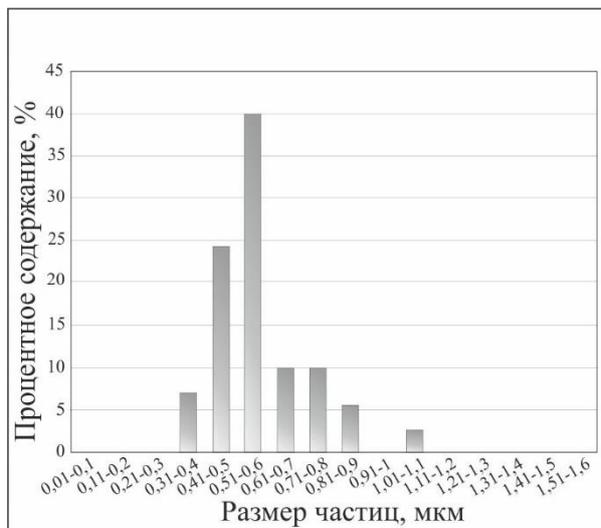
В сравнении с серией 80A-20Z в материале типа 80(A-3SrA<sub>6</sub>)-20Z экспериментально зафиксировано снижение размеров зерен алюмооксидной составляющей. Гистограммы распределения зерен представлены на рисунке 4.14 а, б. Ранее было отмечено, что в материале серии 80(A-3SrA<sub>6</sub>)-20Z пластины гексаалюмината стронция имеют наибольший продольный размер. Полученные данные согласуются с отмеченным в 3 разделе эффектом снижения размеров алюмооксидных зерен, имеющем место при увеличении в керамике объемной доли пластин SrAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>.



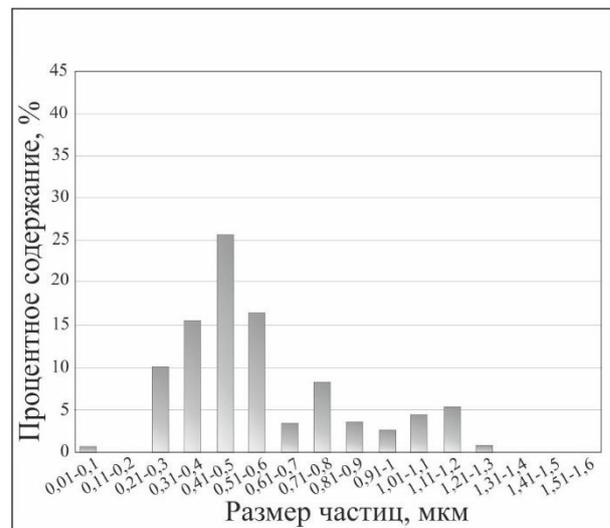
а



б



в



г

Рисунок 4.14 – Гистограммы распределения размеров зерен Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-составляющей в различных композиционных керамических материалах. а – серия 80A-20Z, б – серия 80(A-3SrA<sub>6</sub>)-20Z, в – серия 50A-50Z, г – серия 50(A-3SrA<sub>6</sub>)-50Z

## 4.4. Механические свойства многокомпонентной оксидной керамики

### 4.4.1 ДюрOMETрические исследования

Количественные данные о микротвердости материалов с субмикронным зерненным строением позволяют оценить вклад различных структурных составляющих в сопротивление материала деформации. Анализ результатов исследований, проведенных в работе, свидетельствует о том, что уровень микротвердости и линейный характер его изменения с уменьшением содержания оксида алюминия в составе композиционных керамических материалов соответствуют литературным данным (рисунок 4.15).

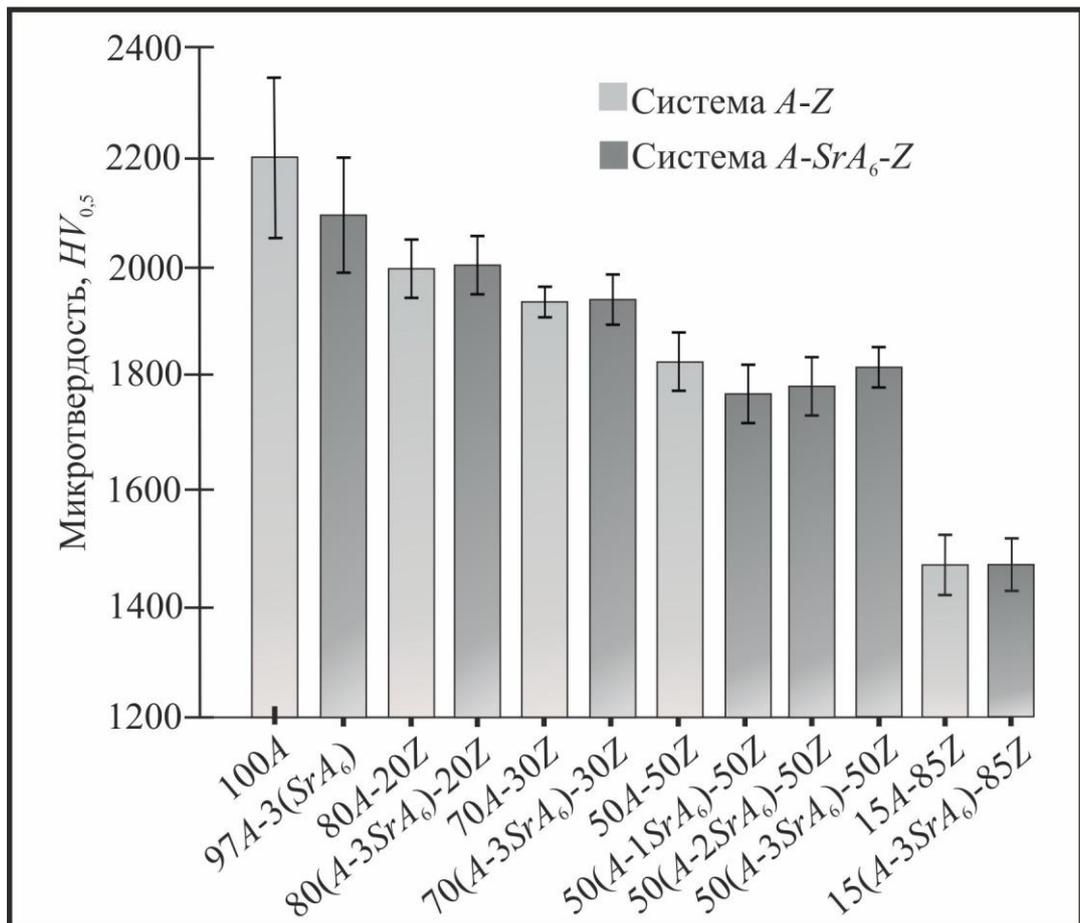


Рисунок 4.15 – Результаты дюрOMETрических исследований керамических композиционных материалов

Изменение размеров зерен в керамических материалах оказывает несущественное влияние на микротвердость в сравнении с таким фактором, как природа химических связей структурных составляющих. Согласно результатам измерений, для образцов алюмооксидной керамики характерны значительные колебания микротвердости. Объясняется это сильной анизотропией свойств зерен оксида алюминия и их бóльшим размером в сравнении с диагональю отпечатка микротвердомера. Присутствие пластинчатых соединений гексаалюмината стронция не вносит значимого вклада в уровень дюрометрических характеристик исследуемых материалов. Незначительное снижение микротвердости наблюдается для образцов серий 97A-3( $SrA_6$ ) и 50(A-1 $SrA_6$ )-50Z.

#### **4.4.2 Прочностные свойства керамических материалов при испытаниях на трехточечный изгиб**

Уровень прочности, зафиксированный при проведении испытаний на изгиб, является одним из основных показателей, определяющих возможность использования разрабатываемых керамических материалов в качестве конструкционных. В диссертационной работе характер изменения предела прочности ( $\sigma_{изг}$ ) керамических материалов в зависимости от химического состава и соотношения составляющих оценивали при нагружении экспериментальных образцов по схеме трехточечного изгиба.

Согласно полученным результатам, представленным на рисунке 4.16, наименьшим уровнем прочностных свойств при изгибе обладает алюмооксидная керамика. В то же время, сравнивая зафиксированные в диссертационной работе средние значения прочности ( $\sigma_{изг} = 440 \pm 65$  МПа) с результатами оценки, полученными другими научными коллективами, можно подчеркнуть, что они находятся на высоком уровне. Экспериментально установлено, что введение в алюмооксидную матрицу 20 вес. %  $ZrO_2$  приводит к росту предела прочности керамики примерно на 75 %, что связано с измельчением зеренной структуры материалов. Дальнейшее

увеличение содержания диоксида циркония до 50 вес. % позволило получить материал с прочностью  $950 \pm 50$  МПа. Однако при испытаниях материала, содержащего 85 вес. %  $ZrO_2$  (образцы серии 15(A-3SrA<sub>6</sub>)-85Z), наблюдали резкое падение прочностных свойств, что коррелирует с характером снижения его относительной плотности.

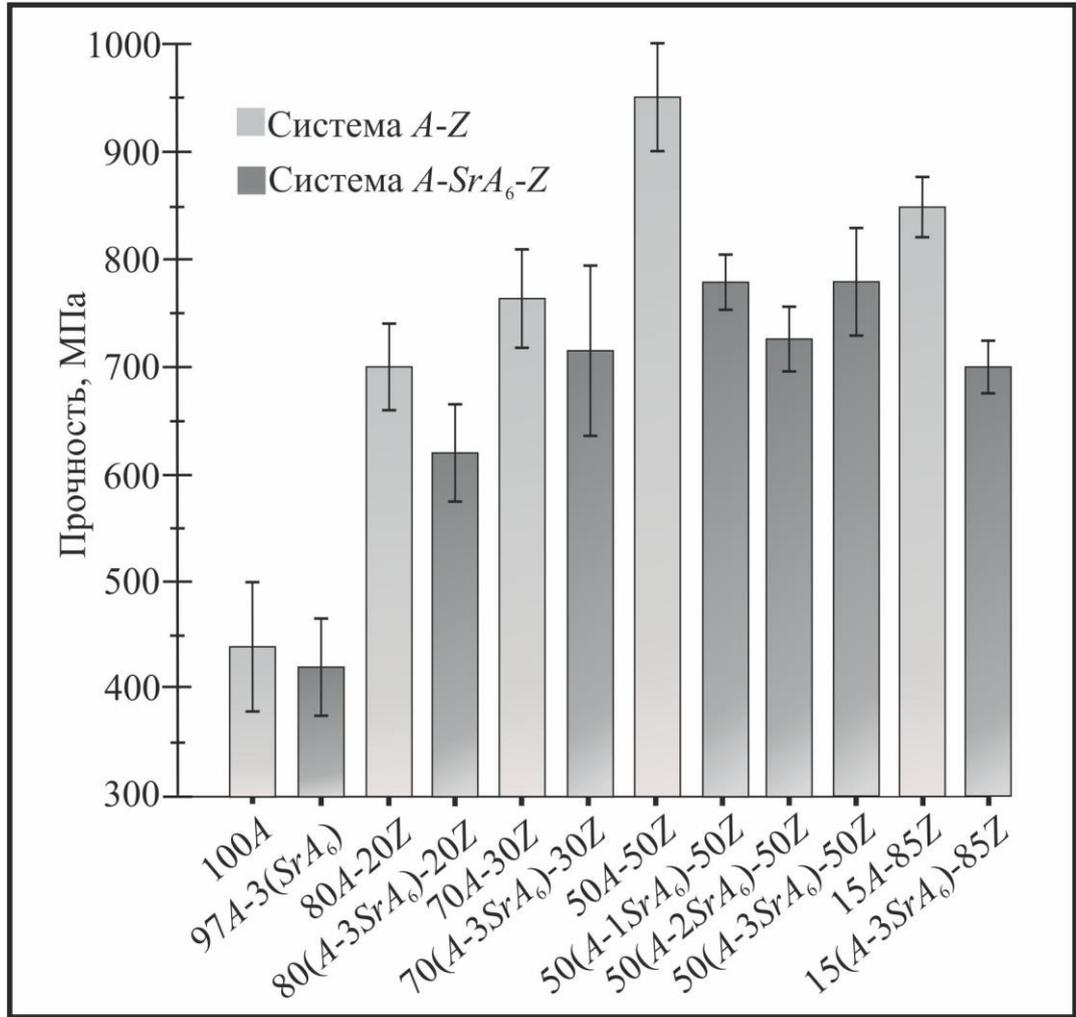


Рисунок 4.16 – Результаты прочностных испытаний композиционных керамических материалов при нагружении по схеме трехточечного изгиба

Результатом формирования во всех спеченных материалах соединения  $SrAl_{12}O_{19}$  является снижение уровня их прочности на 11–18 %. Данный эффект обусловлен, вероятно, появлением дополнительных дефектов в виде микротрещин на границах раздела между пластинами  $SrAl_{12}O_{19}$  и зёрнами матрицы.

На рисунках 4.17–4.21 представлены результаты фрактографических исследований анализируемых материалов. Рисунок 4.17 позволяет оценить характер разрушения образцов различных серий на макроуровне. Образцы серии 100А, предел прочности которых находится на уровне 400 МПа, разрушаются на две части. Для образцов с уровнем прочности в диапазоне 700–1000 МПа характерно зарождение и распространение одновременно двух магистральных трещин либо фрагментация деформируемой зоны на множество частей, что затрудняет определение источника зарождения трещины. Согласно европейскому стандарту [117], использованному в данной работе для проведения прочностных испытаний, подобный тип поведения характерен для материалов, разрушение которых сопряжено с высокими затратами энергии. Схематичное изображение нагруженного образца с возникшими в нем трещинами показано на рисунке 4.17, г.

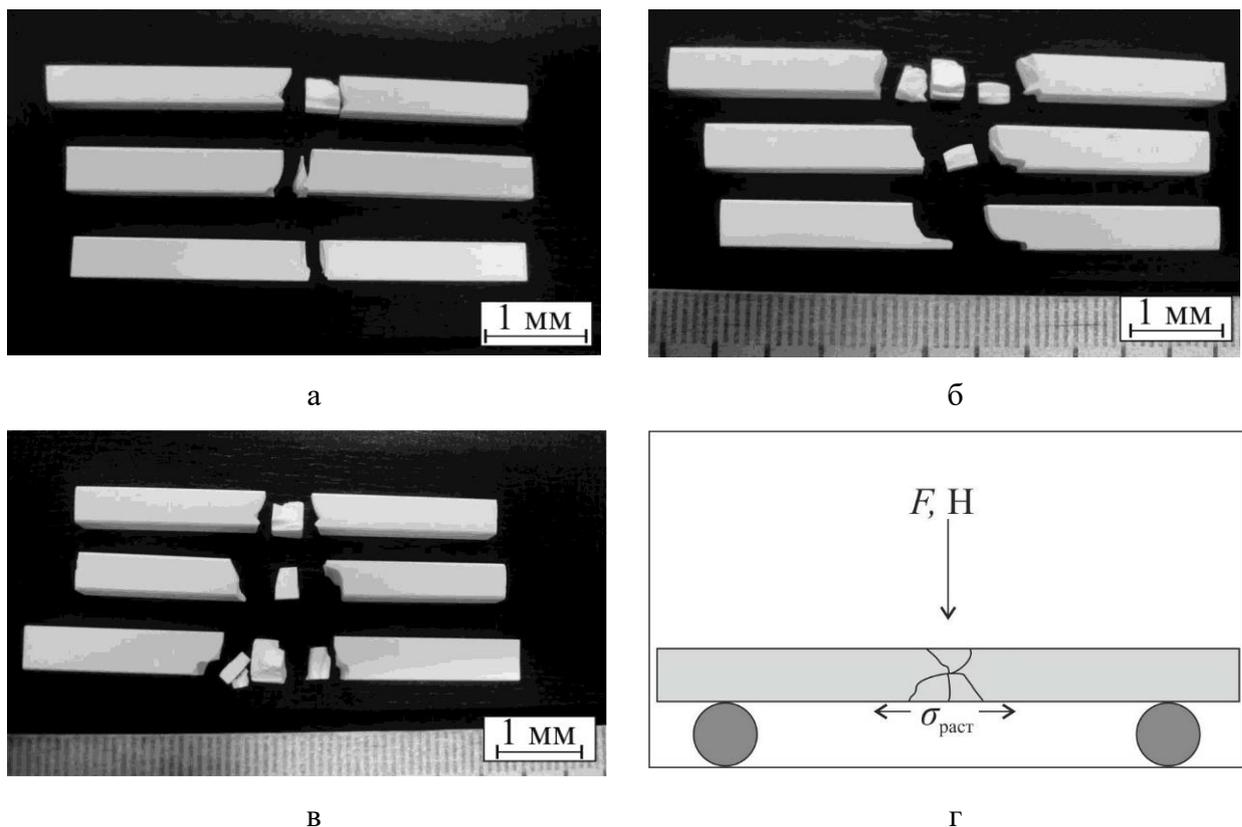


Рисунок 4.17 – Макрофотографии разрушенных образцов серии 80А-20Z (а), 80(А-3SrА<sub>6</sub>)-20Z (б), 50(А-1SrА<sub>6</sub>)-50Z (в); нагружение образцов по схеме трехточечного изгиба (г)

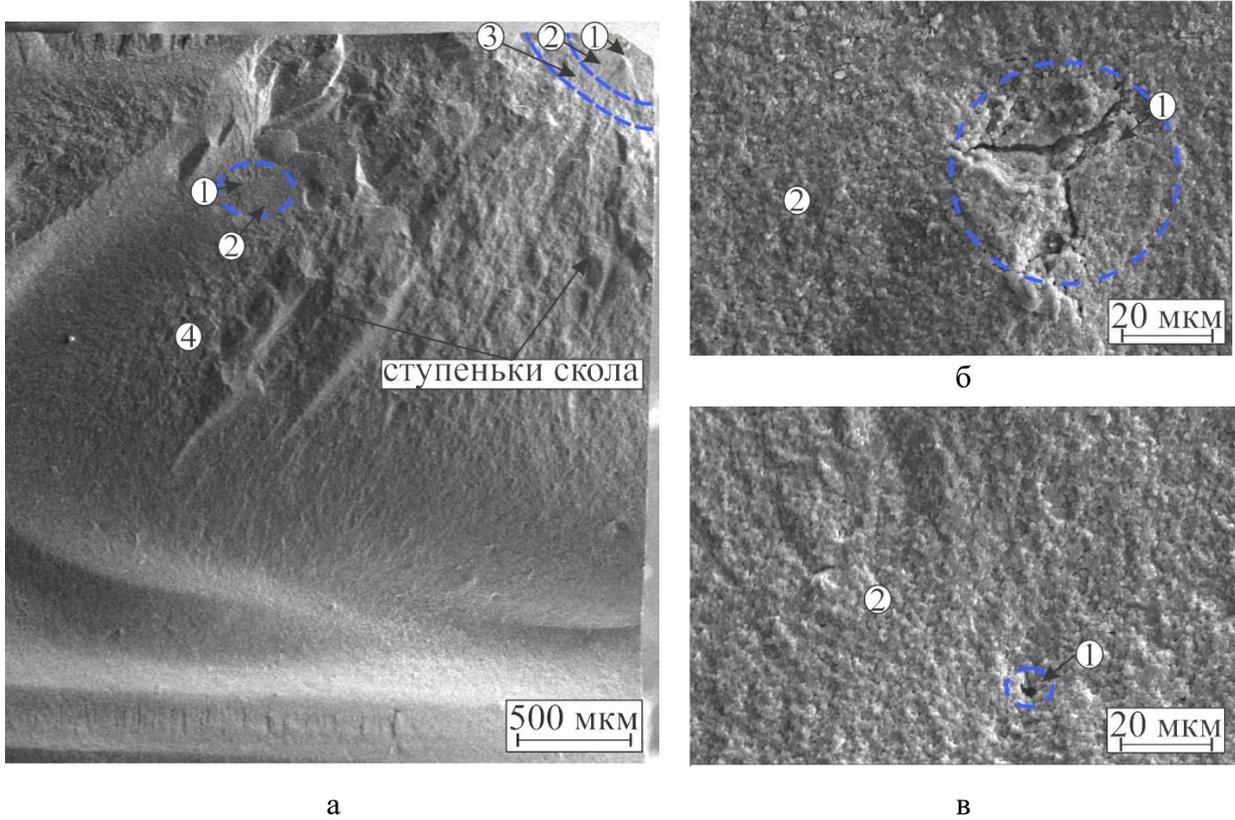


Рисунок 4.18 – Типичные поверхности разрушения образцов серии 80(A-3SrA<sub>6</sub>)-20Z.  
а – общий вид излома; б, в – очаги зарождения трещины

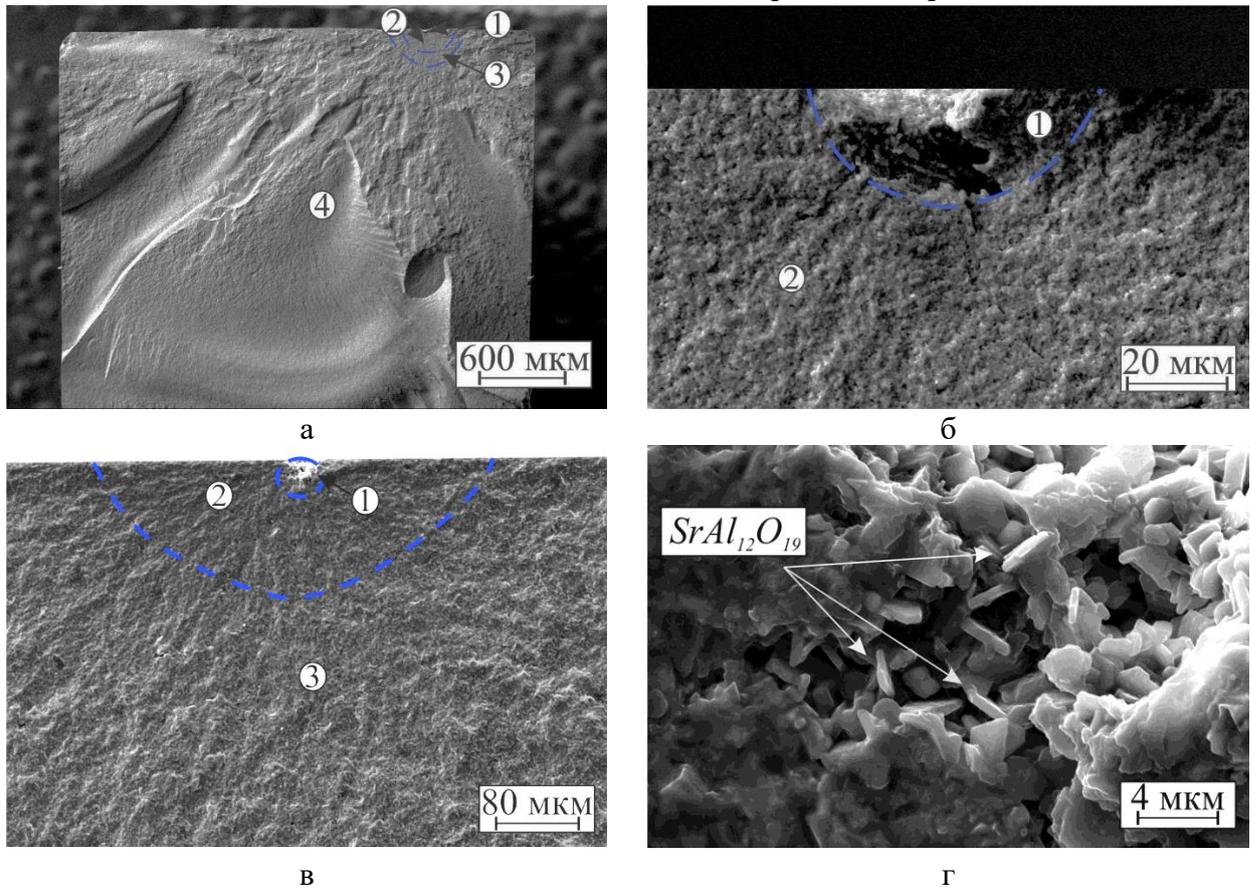


Рисунок 4.19 – Фрактограммы образцов различных серий, содержащих кристаллы гексаалюмината стронция: а, б – излом образца серии 50(A-3SrA<sub>6</sub>)-50Z;  
в, г – излом образца серии 15(A-3SrA<sub>6</sub>)-85Z

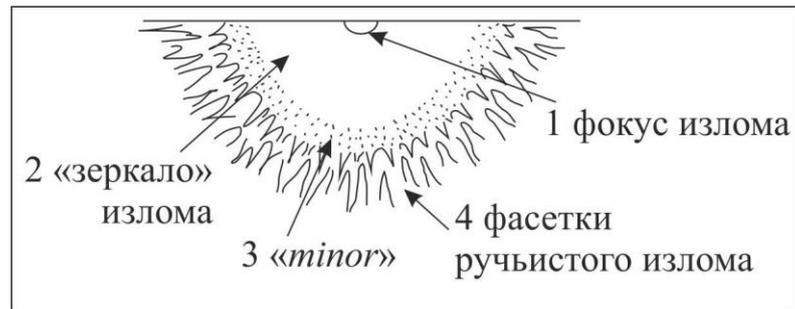


Рисунок 4.20 – Схематичное изображение областей разрушения, характерных для хрупких материалов [141]

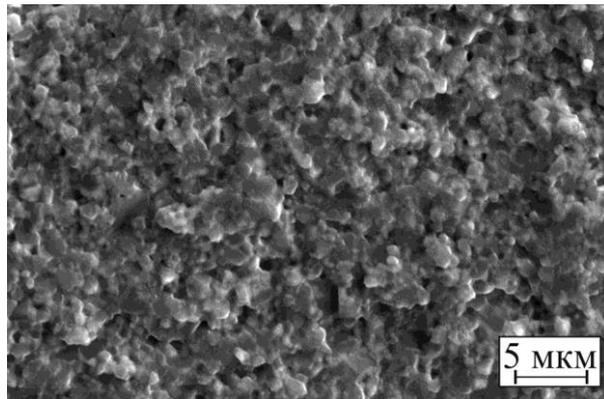


Рисунок 4.21 – Типичный снимок межкристаллитного разрушения образцов после прочностных испытаний на изгиб

Для оценки характера поведения материалов под действием изгибающей нагрузки были проведены исследования поверхностей разрушения с использованием метода растровой электронной микроскопии. Снимки типичных изломов образцов композиционной керамики после испытаний на изгиб представлены на рисунках 4.18 и 4.19. Поверхности изломов имеют сложный рельеф, что свидетельствует о высокой энергоёмкости процесса разрушения. Анализ полученных результатов позволяет сделать вывод о типичном хрупком разрушении исследуемых керамических материалов.

Очагами зарождения трещины (фокусами изломов) во всех анализируемых материалах являются дефекты, расположенные в приповерхностных слоях образцов (область 1). Анализ изломов исследованных в работе образцов свидетельствует о неодновременности процесса разрушения. Для ряда материалов характерно при-

существование нескольких источников зарождения трещины. Такое поведение материалов зафиксировано, к примеру, при исследовании образцов серии 80(A-3SrA<sub>6</sub>)-20Z (рисунок 4.18 б, в). Анализ результатов структурных исследований свидетельствует о том, что в качестве очагов зарождения трещин выступают как сферические поры размерами 3–10 мкм, так и несплошности в виде стыков бывших гранул, не до конца разрушенных при прессовании компактов.

Различие в доле структурных составляющих композиционных материалов существенного влияния на параметры очагов зарождения трещин не оказывает (рисунок 4.19). Однако при изучении термически травленных изломов образцов серии 15(A-3SrA<sub>6</sub>)-85Z в дефектных областях, проявившихся в качестве очагов разрушения, зафиксированы скопления кристаллов пластинчатой формы. Локальные скопления пластин SrAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub> явились, вероятно, причиной формирования несплошностей в приповерхностном слое материала, которые при прочностных испытаниях послужили источниками концентрации механических напряжений. Авторы отечественных [151] и зарубежных [141] работ ссылаются на исследования А. Smekal, в которых на примере испытания стеклянных образцов делается вывод о том, что разрушение хрупких материалов всегда обусловлено каким-либо структурным дефектом.

Выделенные на рисунках 4.18, 4.19 области 2 соответствуют сравнительно медленному развитию трещин. В сравнении с остальными зонами отмеченные области характеризуются более гладкой поверхностью и называются «зеркалом» излома [151].

При деформации высокопрочных керамических образцов с относительно медленными скоростями нагружения зафиксировано присутствие областей, которые на рисунках 4.18, а и 4.19, а обозначены символом 3. Формируются они при достижении трещиной критической скорости или при изменении характера внутренних напряжений. Отличительной особенностью их является более грубая по сравнению с зонами 2 поверхность. В англоязычной литературе зоны типа 3 принято обозначать термином «*minor*», то есть «туман» [141]. В отечественной лите-

ратуре природа данных областей не обсуждается. Области 4, отмеченные на рисунках 4.18, а и 4.19 а, в, являются зонами долома и соответствуют быстрому распространению трещины с разрушением образцов на несколько частей.

На анализируемых фрактограммах наблюдаются четкие границы между «зеркалом» излома и зонами долома, что характерно для хрупких материалов. В отличие от условий формирования очагов зарождения трещин, характер их распространения в зонах долома не зависит от состояния поверхности образцов, а определяется плотностью и модулем упругости материала. Для зон долома характерны фрактограммы с узорами ручьистого типа, в пределах которых наблюдаются расходящиеся веерообразно ступеньки скола. Схематически строение области разрушения керамики представлено на рисунке 4.20. Следует подчеркнуть, что практически на всех изломах доминирует интеркристаллитный характер разрушения (рисунок 4.21).

#### **4.4.3 Определение трещиностойкости керамических материалов методом *SEVNB***

Трещиностойкость является одним из наиболее важных параметров, характеризующих свойства керамических материалов конструкционного назначения. Вопросу выбора методик, которые могут быть использованы для проведения соответствующих испытаний, уделяется большое внимание как в отечественной, так и зарубежной литературе. Полагают [57, 61], что метод четырехточечного изгиба балок с заранее нанесенными V-образными надрезами (метод *SEVNB*) позволяет оценить так называемую «истинную» трещиностойкость материалов. Важная особенность метода заключается в относительно узком диапазоне рассеяния экспериментальных данных, что дает возможность его применения при наличии минимального количества образцов (пяти штук).

Значительное влияние на результат испытаний оказывает радиус закругления формируемого концентратора напряжений (надреза). При выполнении представленной работы радиус закругления всех подготовленных для испытаний образцов

составлял 8–10 мкм, что регламентировано международным стандартом *ISO 23146:2012* [118]. На рисунке 4.22 представлены типичные снимки полученных надрезов.

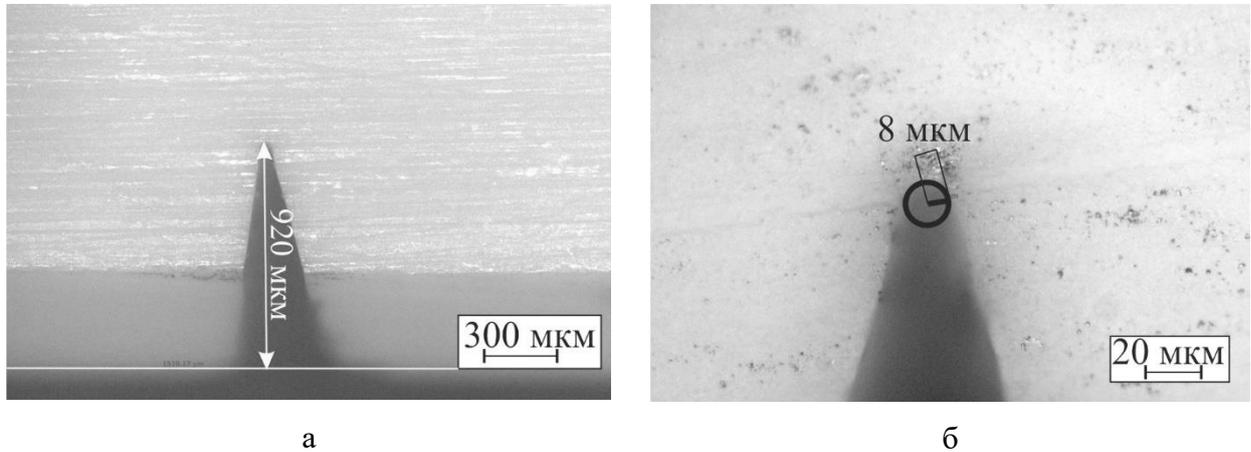


Рисунок 4.22 – Типичный концентратор напряжений на образце, используемом для определения трещиностойкости керамических материалов: а – общий вид, б – вершина надреза

Полученные в работе значения критических коэффициентов интенсивности напряжений  $K_{IC}$  представлены на рисунке 4.23. Экспериментально установлено, что присутствие в композиционной оксидной керамике  $ZrO_2$ - и  $SrAl_{12}O_{19}$ -составляющих сопровождается ростом уровня трещиностойкости. Для материалов системы  $Al_2O_3$ - $ZrO_2$  при повышении содержания диоксида циркония до 30 вес. % зафиксирован линейный рост уровня  $K_{IC}$  в диапазоне от  $3,5 \pm 0,5$  МПа\*м<sup>1/2</sup> до  $6,5 \pm 0,3$  МПа\*м<sup>1/2</sup>. Дальнейшее увеличение количества  $ZrO_2$ -составляющей существенного влияния на уровень трещиностойкости анализируемых керамических материалов не оказало.

Установлено, что формирование в структуре экспериментальных керамических материалов пластинчатых кристаллов  $SrAl_{12}O_{19}$  способствует повышению трещиностойкости керамики серии 80(A-3SrA<sub>6</sub>)-20Z и 50(A-3SrA<sub>6</sub>)-50Z в сравнении с материалами с аналогичным содержанием  $ZrO_2$ -составляющей. Наиболее высокие значения критического коэффициента интенсивности напряжений, зафиксированные при испытании образцов серии 50(A-3SrA<sub>6</sub>)-50Z, достигают 9 МПа\*м<sup>1/2</sup>, что

практически в три раза превышает аналогичный показатель для алюмооксидной керамики.

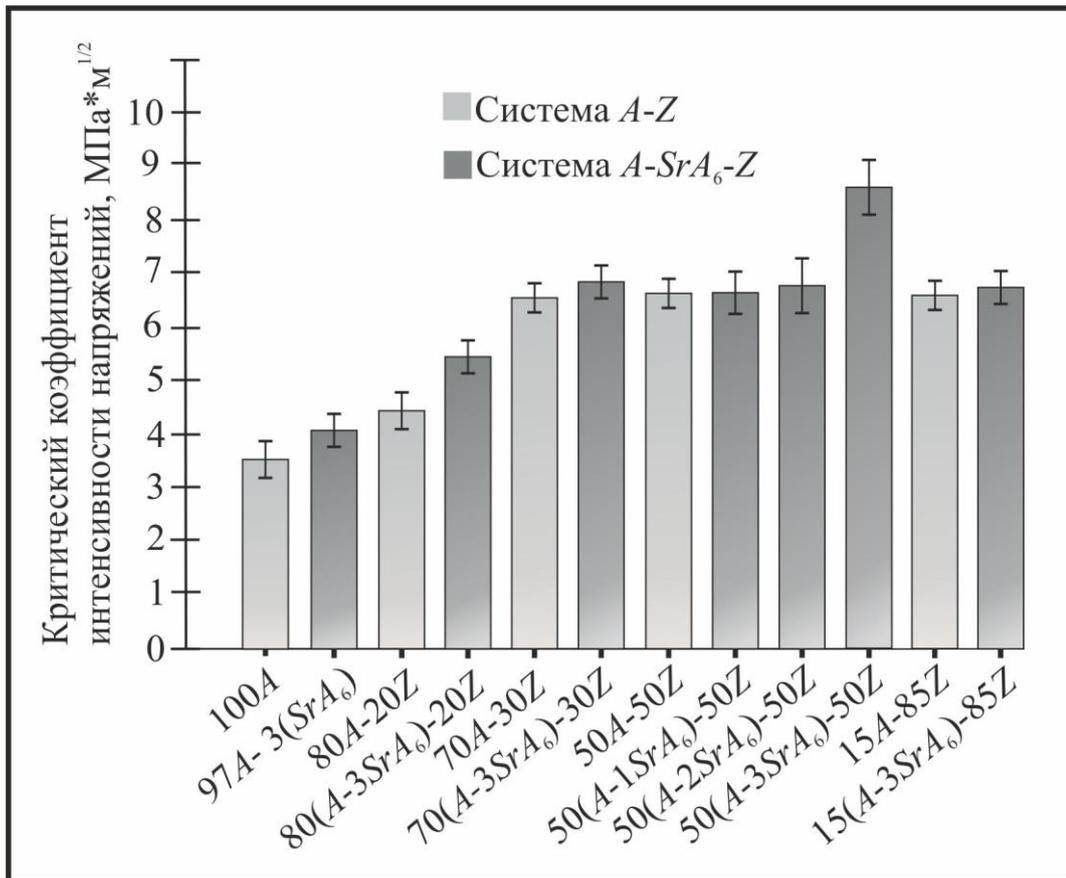


Рисунок 4.23 – Значения критического коэффициента интенсивности напряжений, определенные методом четырехточечного изгиба керамических балок с заранее нанесенными V-образными надрезами

Полученные для ряда материалов изменения значений  $K_{IC}$  находятся в диапазоне рассчитанной статистической погрешности, что согласно литературным данным, опубликованным в [69], характерно при определении «истинной» трещиностойкости методом *SEVNB*. Следует подчеркнуть, что показатель  $K_{IC}$  большинства полученных в работе материалов, определенный по методу *SEVNB*, соответствует уровню свойств, достигнутых в ряде зарубежных лабораторий [34, 98].

Результаты фрактографических исследований образцов после проведения испытаний на трещиностойкость представлены на рисунке 4.24. Установлено, что изломы преимущественно имеют межкристаллитный характер разрушения, присутствуют характерные фасетки хрупкого скола (рисунок 4.25).

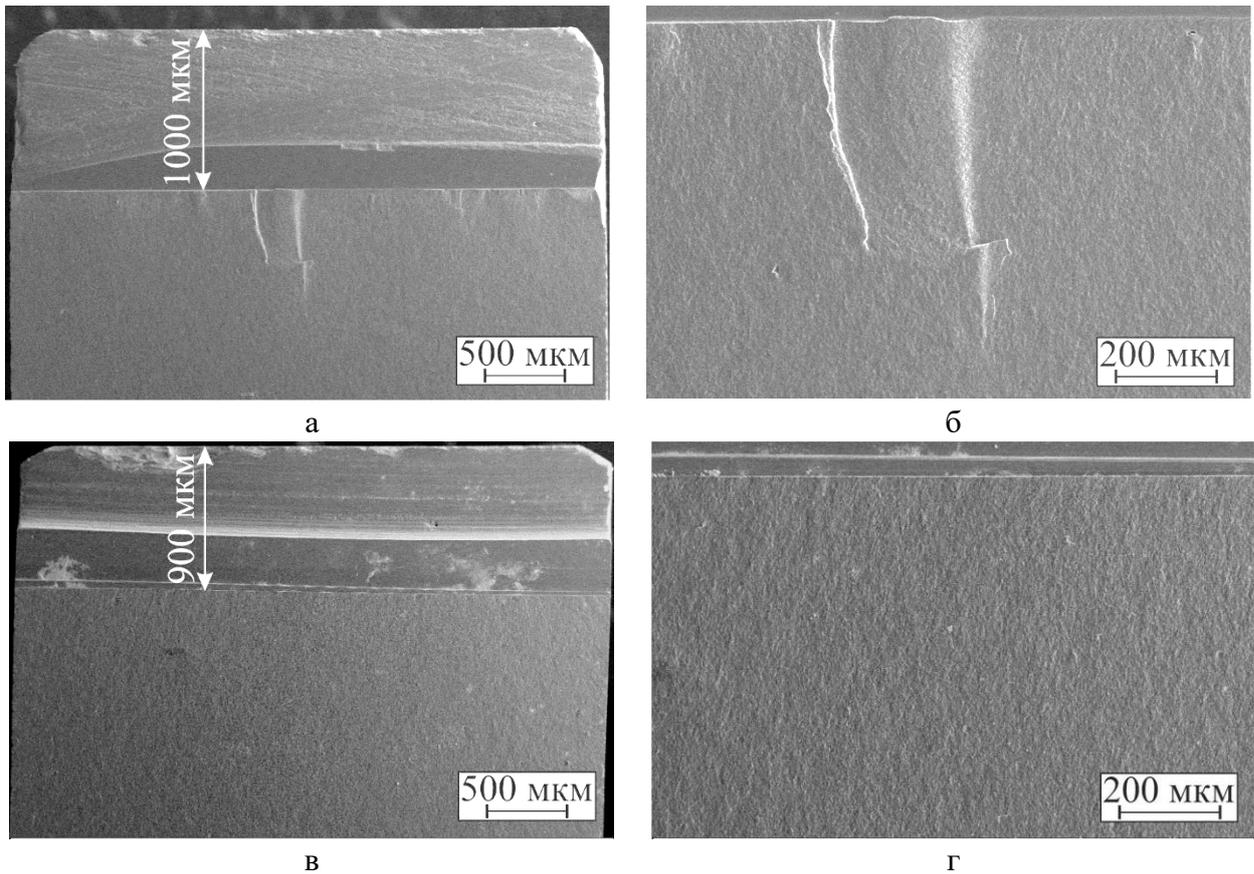


Рисунок 4.24 – Поверхности разрушения керамических образцов после испытаний на трещиностойкость методом *SEVNB*: а, б – образцы серии 80(A-3SrA<sub>6</sub>)-20Z; в, г – образцы серии 50(A-2SrA<sub>6</sub>)-50Z

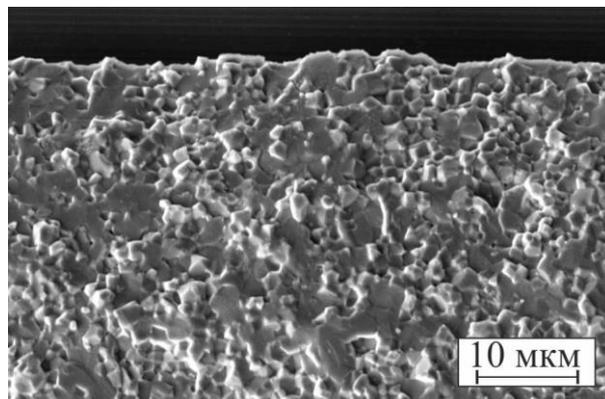


Рисунок 4.25 – Межкристаллитное разрушение керамического образца после испытаний на трещиностойкость методом *SEVNB*

#### 4.4.4 Определение трещиностойкости керамических материалов методом индентирования

Представленные выше результаты испытаний по определению трещиностойкости методом *SEVNB* позволили определить уровень критического коэффициента

напряжений  $K_{IC}$ , характеризующий сопротивление распространению трещины в объеме материала. В то же время особый интерес представляет оценка влияния локальных структурных составляющих на характер распространения трещин и уровень трещиностойкости исследуемых материалов. Для решения поставленных задач рационально использовать метод, основанный на индентировании керамических образцов.

Изучение трещиностойкости методом индентирования позволяет оценивать характер разрушения материалов по траектории распространения трещин, формирующихся в процессе нагружения керамики и исходящих из углов возникших отпечатков. Получаемые при этих испытаниях результаты дают количественные ориентиры для оценки эффективности применения гексаалюмината стронция и определяют возможность дальнейшего повышения надежности алюмоциркониевой керамики.

В технической литературе представлены различные расчетные формулы, используемые для определения трещиностойкости керамических материалов [54]. Предложены зависимости, в которых учитываются твердость материалов и длина возникших при индентировании трещин. К ним относится также расчетная формула *A.G. Evans* и *E.A. Charles* [120], которая была использована при проведении представленной диссертационной работы.

Известно, что существенное влияние на уровень критического коэффициента интенсивности напряжений оказывают значения модуля Юнга исследуемых материалов. Обоснование этой зависимости приведено в работах *K. Niihara* [119] и *О.Л. Хасанова* с соавторами [54]. Значение модуля Юнга для композиционных керамических материалов в значительной степени определяется присутствием в них дефектов типа пор и трещин. Зафиксировать вклад этих дефектов в величину модуля Юнга с использованием метода наноиндентирования невозможно. По этой причине имеющиеся в литературе сведения о модуле Юнга композитов с составом матричных составляющих, аналогичным экспериментальным, не однозначны.

При выполнении диссертационного исследования была поставлена задача оценить трещиностойкость керамических материалов по различным методикам. В

работе расчет критического коэффициента интенсивности напряжений методом индентирования проводили с использованием двух различных формул (на основании данных *A.G. Evans* и *E.A. Charles*, а также *K. Niihara*). Следует отметить, что полученные в диссертационной работе значения носят сравнительный характер.

На рисунке 4.26 представлены результаты расчетов значений  $K_{IC}$ , выполненные по формуле *A.G. Evans* и *E.A. Charles*. При испытании материала с 20 вес. %  $ZrO_2$  (серия 80A-20Z) в сравнении с алюмооксидной керамикой без каких-либо добавок зафиксировано повышение уровня трещиностойкости примерно на 60 %. При увеличении содержания диоксида циркония наблюдается нелинейное изменение уровня  $K_{IC}$ . Включения  $SrAl_{12}O_{19}$  оказывают благоприятное воздействие на трещиностойкость керамики, что следует из представленной на рисунке 4.26 диаграммы. Отмеченный эффект зафиксирован на всех исследуемых материалах. Установлено, что увеличение содержания  $SrAl_{12}O_{19}$ -составляющей в диапазоне от 1 до 3 вес. % приводит к линейному росту трещиностойкости керамических материалов.

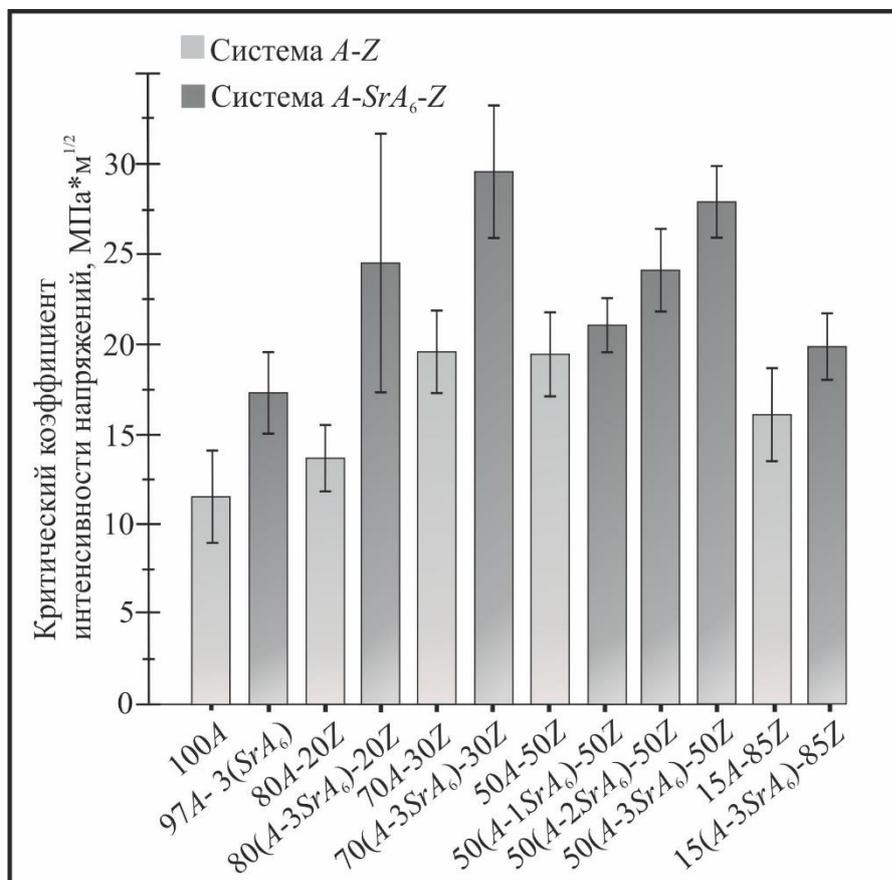


Рисунок 4.26 – Значения критических коэффициентов интенсивности напряжений, определенные методом индентирования с использованием формулы *A.G. Evans* и *E.A. Charles*

Сравнивая результаты расчетов трещиностойкости с использованием двух соотношений (A.G. Evans и E.A. Charles, а также K. Niihara), следует отметить, что формула A.G. Evans и E.A. Charles дает более высокие численные значения  $K_{IC}$  для одних и тех же керамических материалов. Целесообразность применения двух отмеченных выше соотношений обусловлена тем, что единого подхода по вопросу выбора расчетной методики среди отечественных и зарубежных специалистов нет. Полученные в представленной диссертационной работе данные могут быть соотнесены с результатами исследований, проведенных в различных лабораториях. Результаты выполненных в работе расчетов позволили оценить эффективность присутствия кристаллов  $SrAl_{12}O_{19}$  как структурных элементов, влияющих на траекторию распространения трещин в керамических материалах системы  $Al_2O_3-ZrO_2$ , полученных по одинаковым технологическим режимам.

Анализ значений критических коэффициентов интенсивности напряжений, определенных по формуле K. Niihara, также позволяет сделать вывод об эффективности введения в состав материалов диоксида циркония и гексаалюмината стронция, препятствующих распространению трещин (рисунок 4.27) [152, 153]. Для материалов, содержащих 50 вес. % диоксида циркония, зафиксирован линейный рост уровня трещиностойкости при увеличении содержания кристаллов  $SrAl_{12}O_{19}$  в пределах от 1 до 3 вес. %. Наиболее высокие значения  $K_{IC}$  зафиксированы при испытании образцов серии 80(A-3SrA<sub>6</sub>)-20Z. В сравнении с материалом серии 80A-20Z уровень их трещиностойкости выше примерно на 65 %.

Оценка трещиностойкости методом индентирования была проведена главным образом для выявления влияния границ раздела, размеров и морфологии субмикронных пластинчатых кристаллов  $SrAl_{12}O_{19}$  на траекторию распространения трещин, возникших в условиях контактного нагружения исследуемых материалов. На рисунке 4.28 представлен типичный снимок отпечатка, характерного для всех серий исследуемых материалов.

Электронно-микроскопические исследования с использованием детектора *Inlens Duo* позволили достоверно установить особенности развития трещин при встрече их со структурными составляющими различного типа (рисунок 4.29). Так,

например, зафиксировано транскристаллитное разрушение зерен оксида алюминия.

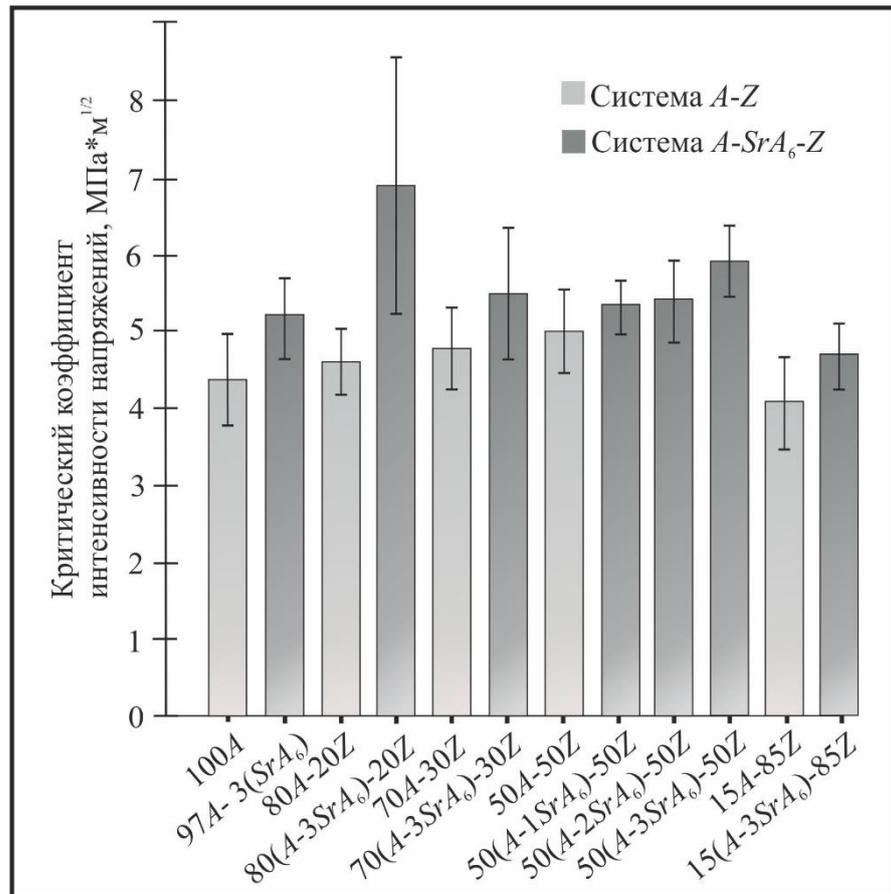


Рисунок 4.27 – Значения критического коэффициента интенсивности напряжений, определенные методом индентирования с использованием формулы *K. Niihara*

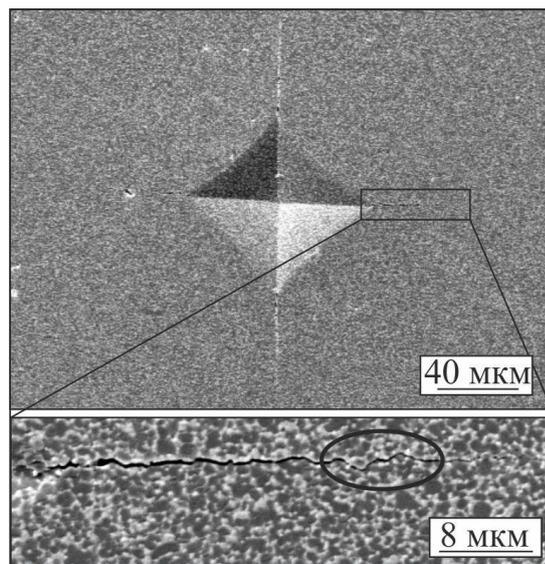


Рисунок 4.28 – Типичный снимок отпечатка, полученного при индентировании керамического материала

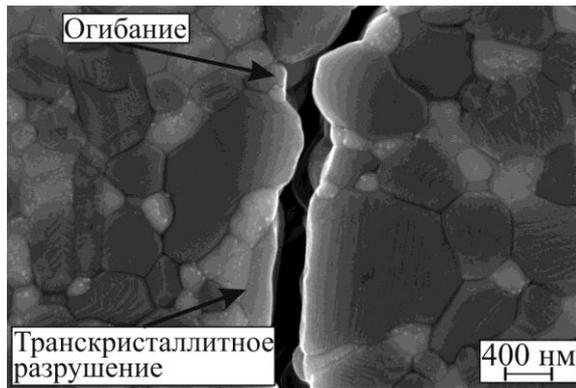


Рисунок 4.29 – Траектория распространения трещины в материале серии 50(A-3SrA<sub>6</sub>)-50Z

В представленной диссертационной работе описанный в литературе механизм отклонения фронта трещины кристаллами пластинчатой формы убедительно проявляется лишь в материале серии 80(A-3SrA<sub>6</sub>)-20Z и менее значим в образцах серии 97A-3(SrA<sub>6</sub>) (рисунок 4.30). В образцах других типов роль данного механизма незначительна. Ослабление роли пластинчатых кристаллов объясняется существенным увеличением расстояния между пластинами гексаалюмината стронция в материалах с малым количеством исходного прекурсора (оксида стронция). Расположенные на большом расстоянии друг от друга пластинчатые кристаллы гексаалюмината стронция не могут существенным образом отклонить траекторию распространения трещины и повысить таким образом энергоёмкость процесса разрушения материала.

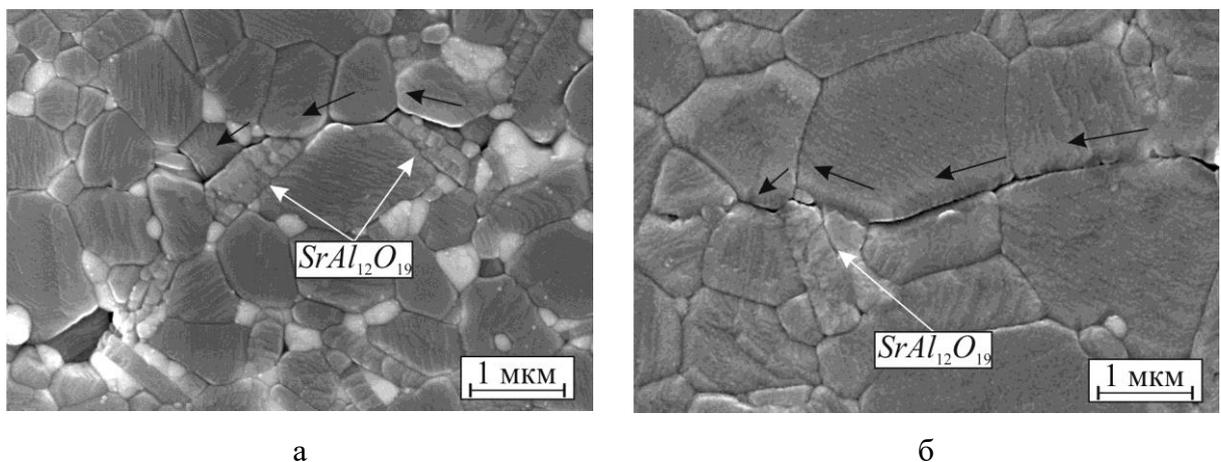


Рисунок 4.30 – Снимки, демонстрирующие отклонение трещины при встрече их с пластинами гексаалюмината стронция. а – материал серии 80(A-3SrA<sub>6</sub>)-20Z, б – материал серии 97A-3(SrA<sub>6</sub>) (черными стрелками указано направление распространения трещины)

Для проверки гипотезы о недостаточном (с позиции проявления механизма отклонения траектории трещины) количественном содержании пластин гексаалюмината стронция был проведен сравнительный эксперимент. Для этого индентированию подвергали образец серии с6\_50(A-15SrA<sub>6</sub>)-50Z, содержание гексаалюмината стронция в котором составляло 15 вес. %. Высокая пористость затрудняет количественную оценку трещиностойкости данного материала. В то же время электронно-микроскопическим методом был выполнен анализ поведения трещины, возникшей в процессе индентирования материала.

Снимок, демонстрирующий характер продвижения трещины в керамике с высоким содержанием гексаалюмината стронция, приведен на рисунке 4.31. Белыми стрелками показано направление распространения трещины. Выходя на границы пластин SrAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>, трещина отклоняется и движется далее вдоль межфазной границы (на рисунке выделено овалами). Следует подчеркнуть, что в материале серии 50(A-3SrA<sub>6</sub>)-50Z с аналогичным содержанием диоксида циркония и значительно меньшим содержанием SrAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub> данный механизм не проявляется.

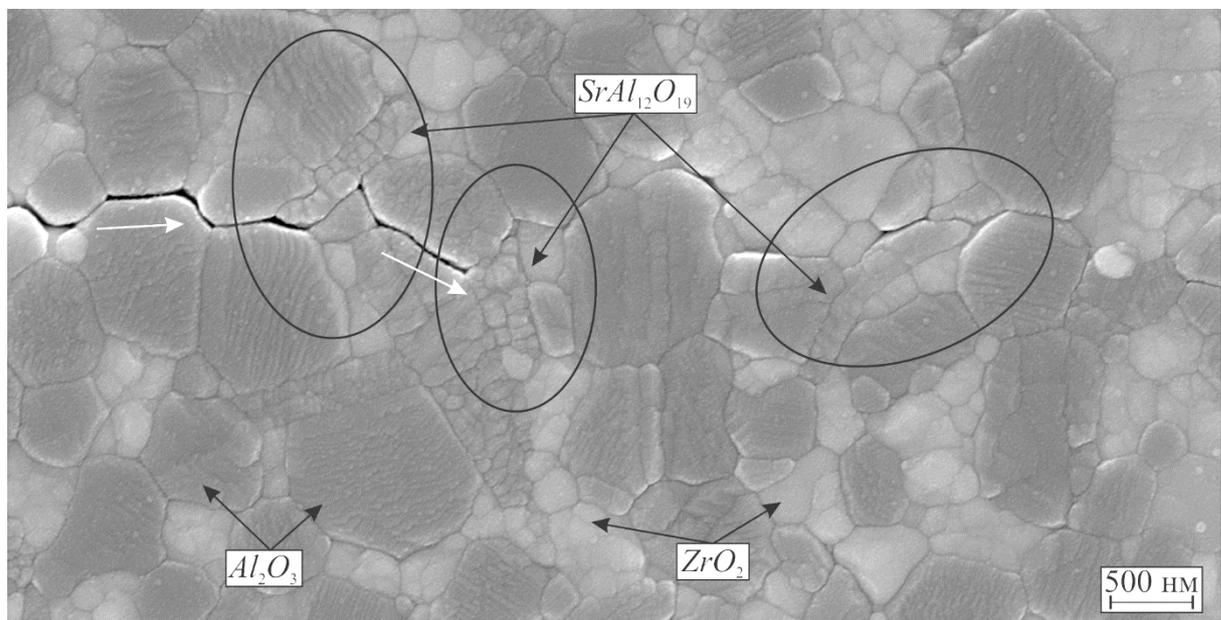


Рисунок 4.31 – Траектория распространения трещины в керамическом материале серии с6\_50(A-15SrA<sub>6</sub>)-50Z

Один из механизмов повышения трещиностойкости керамических материалов в присутствии пластин гексаалюмината стронция связан с рассеянием энергии на образование трещин-сателлитов по ослабленным границам раздела между кристаллами  $SrAl_{12}O_{19}$  и зернами  $Al_2O_3$  [149]. В диссертационной работе подобное явление зафиксировано при исследовании материала серии 97A-3( $SrA_6$ ) (рисунок 4.32, а).

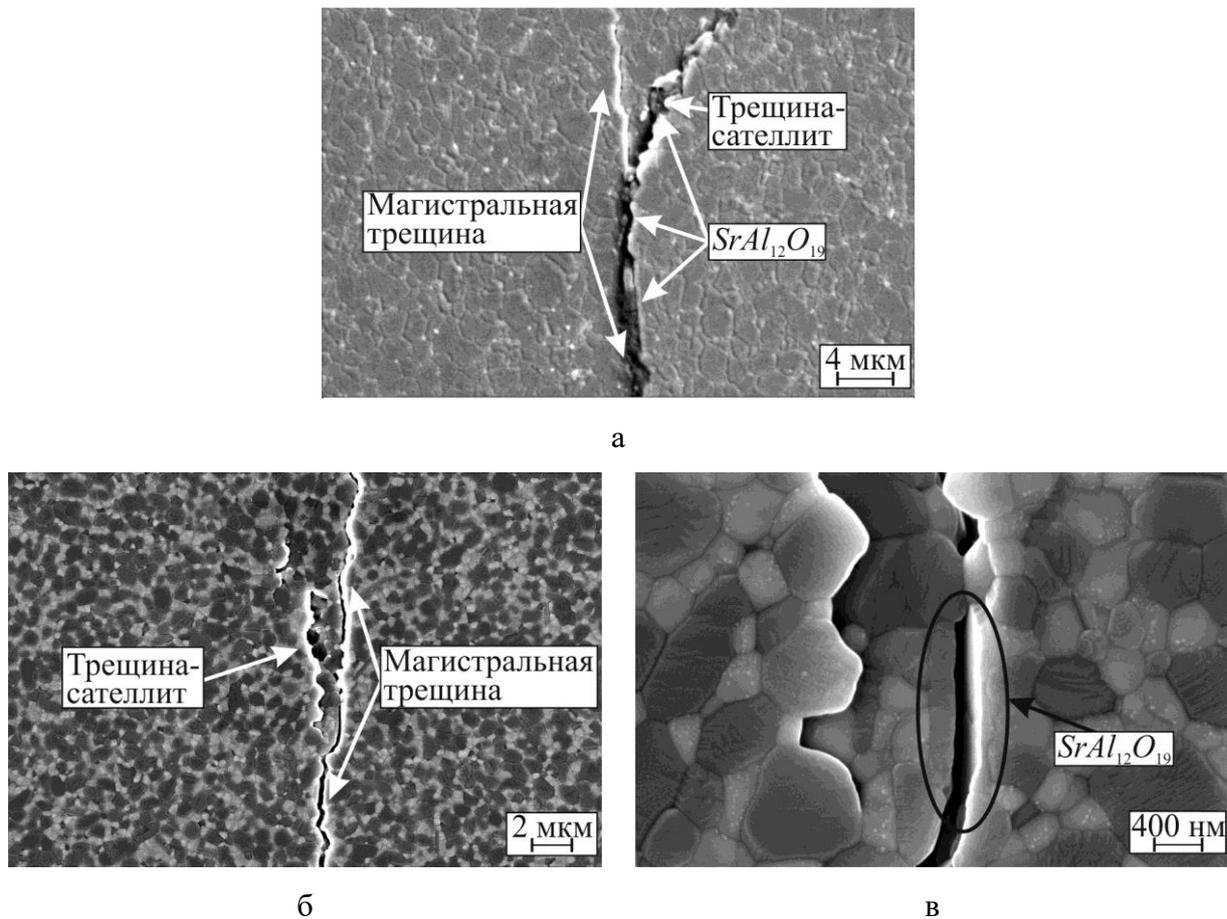


Рисунок 4.32 – Магистральные трещины и трещины-сателлиты в керамических материалах. а – материал серии 97A-3( $SrA_6$ ); б, в – материал серии 50(A-3 $SrA_6$ )-50Z. На всех представленных снимках трещины распространяются снизу вверх

Ветвление трещин наблюдали также при механическом нагружении образцов, изготовленных из керамики серии 50(A-3 $SrA_6$ )-50Z (рисунок 4.32, б). Методами структурного анализа зафиксировано разрушение пластин  $SrAl_{12}O_{19}$  в продольном направлении и деление их на отдельные блоки, как это показано на рисунке 4.32, в. Такое поведение пластин гексаалюмината стронция свидетельствует о более низкой прочности межблочных границ по сравнению с когезионной прочностью анализируемой фазы.

Описанный выше эффект ветвления трещины, сопровождающийся формированием трещин-сателлитов, обусловлен различной природой фаз, присутствующих в керамике, в том числе и различием их температурных коэффициентов линейного расширения. Уровень ТКЛР соединения  $SrAl_{12}O_{19}$  более низкий по сравнению с аналогичным показателем матричных материалов. Локальные напряжения, возникающие в окрестности зон типа «равноосное матричное зерно – пластина гексаалюмината стронция», являются фактором, способствующим образованию дополнительных трещин и рассеянию общей энергии, которая локализуется при продвижении магистральной трещины. Увеличение протяженности границ между пластинами  $SrAl_{12}O_{19}$  и окружающей их матрицей является фактором, способствующим росту межфазных напряжений и появлению в этих зонах трещин-сателлитов. Следует отметить, что на формирование полей напряжений в присутствии пластин гексаалюмината стронция влияние оказывает не только разница в соотношении их длины и толщины, но также и анизотропия свойств материалов.

Образование микротрещин вдоль слабых межфазных границ может способствовать релаксации растягивающих напряжений в зоне, находящейся на некотором расстоянии от фронта магистральной трещины, и приводить к диссипации упругой составляющей энергии. Подобный эффект также оказывает благоприятное влияние на трещиностойкость исследуемых материалов.

Многочисленные примеры поведения материалов под нагрузкой позволяют сделать вывод о том, что возможность образования пограничных трещин-сателлитов (на границах с пластинами  $SrAl_{12}O_{19}$ ) не свидетельствует о чрезмерной слабости межфазных границ. При проведении электронно-микроскопических исследований зафиксированы многочисленные случаи локального разрушения с продвижением микротрещин по телу кристаллов гексаалюмината стронция. На рисунке 4.33, а приведен пример разрушения пластины как в поперечном направлении, так и вдоль границы слагающих ее блоков.

На рисунке 4.33, а показано, что трещина, подходя к торцу кристалла гексаалюмината стронция, отклоняется от своего первоначального направления примерно на  $120^\circ$  и продолжает распространение вдоль пластины по границе между

двумя блоками (выделено овалом). Далее трещина зигзагообразно проходит через слой пластины, выходит из нее под иным углом, в дальнейшем пересекает в поперечном направлении еще одну пластину и в результате останавливается. Разрушение пластин с одновременным изменением траектории распространяющихся трещин зафиксировано при анализе материала серии 80(A-3SrA<sub>6</sub>)-20Z. Согласно литературным данным, структура гексаалюмината стронция состоит из шпинельных блоков, формируемых ионами Al<sup>3+</sup> и O<sup>2-</sup>. В промежутках между блоками расположены крупные катионы Sr<sup>2+</sup> [106]. Малое количество межатомных связей и большие расстояния между шпинельными блоками объясняют низкую когезионную прочность анализируемой фазы [97]. Таким образом, зигзагообразная траектория распространения трещины через пластины обусловлена, вероятно, слоистым строением гексаалюмината.

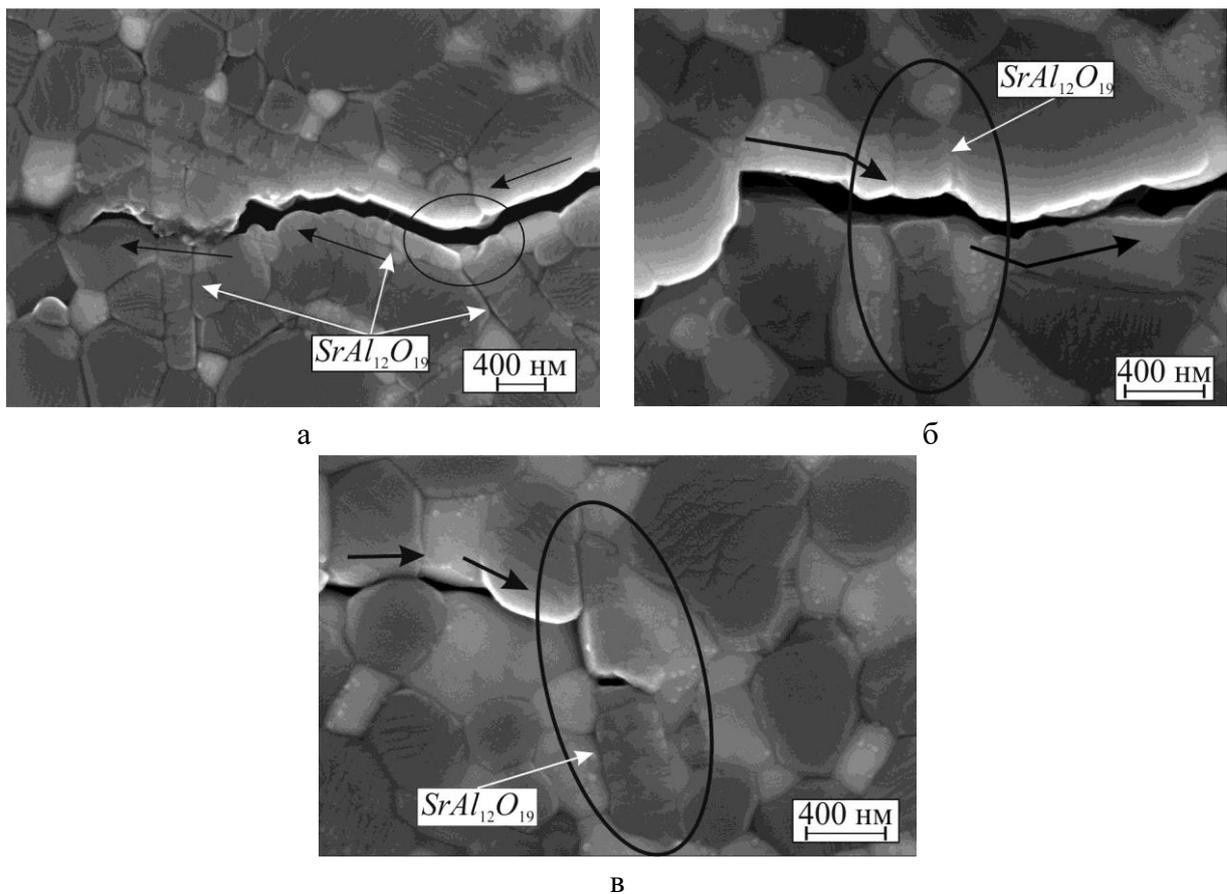


Рисунок 4.33 – Типичные снимки разрушенных пластин гексаалюмината стронция.  
а – материал серии 80(A-3SrA<sub>6</sub>)-20Z; б, в – материал серии 50(A-3SrA<sub>6</sub>)-50Z

Соотнося полученные данные с проведенным ранее анализом размеров пластин и их распределением в различных исследуемых материалах, был сделан вывод о том, что проявление механизма отклонения трещины в материалах с малым содержанием пластин гексаалюмината стронция, размер которых не превышает 3 мкм, возможен при распределении пластин на расстоянии не превышающем 1 мкм. При этом причины отклонения трещин от прямолинейного развития могут быть связаны с анизотропией механических свойств фаз, составляющих керамику, в том числе, с различием модулей упругости материала пластин и матрицы, а также с особенностями строения, когезионной прочности и характера разрушения кристаллов  $SrAl_{12}O_{19}$ . Ранее уже отмечалась особая роль блочного и фрагментированного строения пластин гексаалюмината стронция. Благоприятное влияние пластин  $SrAl_{12}O_{19}$  выражается в затруднении развития трещин в керамических материалах, а следовательно, в росте их трещиностойкости и связано с частичной диссипацией энергии в зоне дефекта (рисунок 4.33, б)

Таким образом, при изучении влияния межфазных границ, а также размеров и морфологии субмикронных пластинчатых кристаллов  $SrAl_{12}O_{19}$  на траекторию распространения трещин, возникших при индентировании исследуемых композиционных материалов системы  $Al_2O_3-ZrO_2$ , выявлены характерные особенности их поведения под действием механических напряжений. Схематически механизмы продвижения трещин в керамических материалах с различной морфологией кристаллов отображены на рисунке 4.34.

Следует отметить, что в настоящее время в литературе отражено малое количество экспериментальных исследований, в которых с использованием растровой электронной микроскопии высокого разрешения проведен обоснованный анализ механизмов повышения трещиностойкости субмикронных керамических материалов системы  $Al_2O_3-ZrO_2$  в присутствии пластинчатых кристаллов  $SrAl_{12}O_{19}$ . Следует при этом подчеркнуть, что в опубликованных работах преимущественно описаны материалы, содержащие свыше 10 вес. % пластин  $SrAl_{12}O_{19}$  длиной более 3 мкм. Полученные в данной диссертационной работе результаты позволяют расширить

представления о механизмах повышения трещиностойкости при введении в керамические материалы системы  $Al_2O_3-ZrO_2$  малых добавок гексаалюмината стронция.

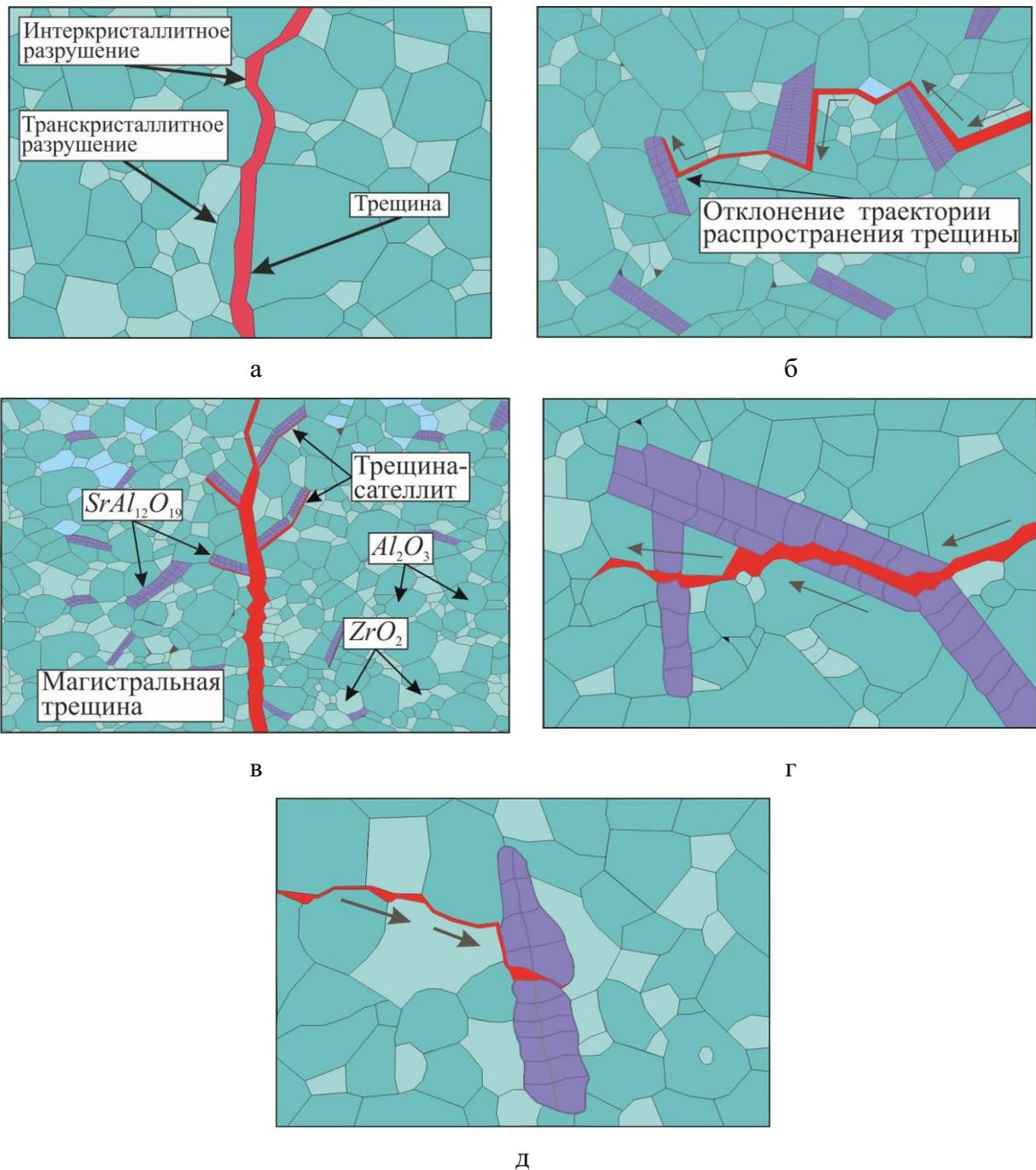


Рисунок 4.34 – Механизмы продвижения трещин в керамических материалах с различной морфологией кристаллов. а – транскристаллитное и интеркристаллитное разрушение алюмооксидной керамики; б – отклонение траектории распространения трещины в присутствии пластин гексаалюмината стронция, в – формирование трещин-сателлитов в присутствии пластин гексаалюмината стронция, г – смешанное (продольное и поперечное) разрушение пластин  $SrAl_{12}O_{19}$  трещиной, д – разрушение пластины  $SrAl_{12}O_{19}$  с остановкой трещины

## 4.5 Выводы

1. Технология холодного изостатического прессования предварительно гранулированного сферического пресс-порошка с последующим свободным спеканием обеспечивает получение керамических материалов с относительной плотностью, составляющей 93,3–98,6 % от теоретической. Уровень относительной плотности зависит от соотношения  $Al_2O_3$ - и  $ZrO_2$ -составляющих в композиционных материалах и определяется степенью завершенности диффузионных процессов, развивающихся при спекании материалов.

2. Установлена эффективность диоксида циркония в качестве составляющей, сдерживающей рост зерен оксида алюминия. Введение в порошковую смесь 20 вес. % диоксида циркония приводит к формированию структуры, средний размер зерен  $Al_2O_3$  в которой в 1,5 раза меньше по сравнению с алюмооксидной керамикой без добавок  $ZrO_2$ . При дальнейшем увеличении количества диоксида циркония от 20 до 85 вес. % эффект измельчения структуры проявляется в меньшей степени.

3. На основании анализа механических свойств исследуемых материалов обосновано соотношение структурных составляющих, обеспечивающее высокий уровень прочности композиционной керамики системы  $Al_2O_3$ - $ZrO_2$ . С позиции сочетания показателей прочности, твердости и трещиностойкости наиболее рационален состав порошковой смеси с соотношением 50 вес. %  $Al_2O_3$  : 50 вес. %  $ZrO_2$ . Полученный из такой смеси керамический материал обладает пределом прочности при изгибе на уровне 1000 МПа (максимальное значение среди материалов всех серий), средними значениями микротвердости 1800  $HV$  и трещиностойкости 6,5 МПа\*м<sup>1/2</sup> (при нагружении по схеме четырехточечного изгиба).

4. Экспериментально доказана эффективность малых добавок гексаалюмината стронция, вводимых для повышения трещиностойкости керамических материалов системы  $Al_2O_3$ - $ZrO_2$ . При проведении испытаний на трещиностойкость по методу *SEVNB* установлено, что образование в разработанных керамических мате-

риалах пластинчатых кристаллов  $SrAl_{12}O_{19}$  сопровождается ростом трещиностойкости в сравнении с аналогичными материалами без включений гексаалюмината стронция. Наиболее высокие значения критического коэффициента интенсивности напряжений, зафиксированные при испытании образцов, содержащих 47 вес. %  $Al_2O_3$ , 3 вес. %  $SrAl_{12}O_{19}$  и 50 вес. %  $ZrO_2$ , достигают  $9 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ , что в три раза превышает аналогичный показатель для алюмооксидной керамики. При этом предел прочности при изгибе на уровне 800 МПа и микротвердости на уровне 1800 HV.

5. Разработанные в диссертационной работе керамические материалы по своим механическим характеристикам не уступают зарубежным материалам, полученным по технологии прессования предварительно гранулированного пресс-порошка с последующим свободным спеканием.

6. С использованием методов рентгенофазового анализа и растровой электронной микроскопии установлено, что пластинчатые кристаллы, сформированные в процессе спекания материалов системы  $Al_2O_3-ZrO_2-SrO$ , представляют собой соединение  $SrAl_{12}O_{19}$ . Особенностью, характерной для пластин гексаалюмината стронция, является их явно выраженное фрагментарное строение. Исследуемые пластины состоят из одного или двух, разделенных границами, блоков толщиной  $\sim 150\text{--}200$  нм, каждый из которых разделен на более мелкие фрагменты.

7. Результаты структурного анализа керамических материалов свидетельствуют о том, что межзеренные границы  $Al_2O_3-SrAl_{12}O_{19}$  и  $ZrO_2-SrAl_{12}O_{19}$  более ослаблены по сравнению с границами  $Al_2O_3-ZrO_2$ . Анализ частоты формирования микротрещин на межфазных поверхностях показал, что более дефектными являются границы между кристаллами  $ZrO_2$  и  $SrAl_{12}O_{19}$ . Формирование микротрещин происходит в процессе спекания материалов и обусловлено различными температурными коэффициентами линейного расширения оксида алюминия, гексаалюмината стронция и диоксида циркония.

8. Количественный анализ структурных составляющих, присутствующих в анализируемых материалах, свидетельствует о том, что с уменьшением содержания оксида алюминия в керамике продольный размер пластин гексаалюмината стронция снижается. В композиционной керамике, содержащей 77 вес. %  $Al_2O_3$ ,

среднее значение длины кристаллов  $SrAl_{12}O_{19}$  составляет  $2,4 \pm 0,5$  мкм. Объемная доля гексаалюмината стронция существенного влияния на геометрию пластин не оказывает.

9. С использованием метода растровой электронной микроскопии высокого разрешения установлено влияние блочного и фрагментарного строения гексаалюмината стронция на траекторию распространения трещин, сформированных при индентировании субмикронных керамических материалов системы  $Al_2O_3-ZrO_2$ , в которых содержание пластинчатых кристаллов  $SrAl_{12}O_{19}$  не превышает 3 вес. %, а их длина не более 3 мкм. Выявленные механизмы продвижения трещин заключаются в транскристаллитном и интеркристаллитном разрушении алюмооксидной составляющей, отклонении траектории распространения трещины и формировании трещин-сателлитов, разрушении пластин  $SrAl_{12}O_{19}$ . При этом превалирует механизм, связанный с торможением трещин при выходе их на поверхность кристаллов гексаалюмината стронция и частичным разрушением пластин по наиболее плотно-упакованным кристаллографическим плоскостям.

## 5 АПРОБАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

При выполнении диссертационной работы были получены и исследованы композиционные керамические материалы системы  $Al_2O_3-ZrO_2$  с включениями гексаалюмината стронция  $SrAl_{12}O_{19}$ . Анализ свойств разработанных керамик свидетельствует о рациональности использования их в качестве конструкционных и функциональных материалов.

### 5.1 Применение керамических композиционных материалов системы $Al_2O_3-ZrO_2$ с включениями гексаалюмината стронция для изготовления эндопротезов тазобедренного и коленного суставов

Согласно литературным данным [154], патологические заболевания тазобедренного и коленного суставов, приводящие к необходимости операционного вмешательства и установки эндопротезов, являются одними из наиболее распространенных в Российской Федерации. В одном из ведущих в стране специализированных медицинских учреждений – ФГБУ «ННИИТО им. Я.Л. Цивьяна» ежегодно выполняется ~ 2000–2500 операций по эндопротезированию коленных суставов.

Исход подобных операций в значительной степени определяется качеством конструкции самих изделий и, в частности, материалами пары трения. На практике для изготовления имплантатов применяют металлы, высокомолекулярные соединения и керамику. Каждый из указанных материалов обладает рядом достоинств и недостатков, которые подробно проанализированы в современной литературе [9, 23, 155].

Эндопротезы, изготовленные из керамических материалов системы  $Al_2O_3-ZrO_2$ , благодаря своим физико-механическим свойствам, обладают рядом преимуществ в сравнении с полимерами и металлами. Речь идет об относительно низком и стабильном коэффициенте трения в жидкой среде, биологической инертности по

отношению к человеческому организму, отсутствию токсичности и воспалительных реакций при эксплуатации изделий. Таким образом, керамика является перспективным материалом для применения в имплантационной хирургии [156].

До недавнего времени в России практически отсутствовало производство керамических эндопротезов. Также следует отметить малый объем исследований, выполняемых отечественными специалистами и ориентированных на разработку керамических материалов с высокими механическими характеристиками, и технологий получения этих материалов в промышленных условиях.

Следует отметить, что при производстве керамических материалов с высокими показателями физико-механических свойств, предъявляются весьма жесткие требования к исходным материалам, последовательности технологических стадий и режимам формирования изделий на каждой стадии. Важнейшими этапами технологического процесса изготовления керамических изделий с уникальными свойствами являются предварительное гранулирование порошковых композиций, прессование заготовок и последующее спекание полученных компактов.

В рамках проекта «Разработка технологии производства керамики и керамических композитов для нового поколения изделий медицинского назначения, заменяющих металлоимплантаты» были разработаны состав и технология получения керамического материала, близкого по химическому составу к материалу серии 80А-20Z, разработанному в диссертационной работе. Характеристики указанного материала отвечают требованиям, предъявляемым к эндопротезам, что регламентировано российским стандартом ГОСТ Р ИСО 6474-2-2014 [157]. Для достижения заданного уровня физических и механических свойств необходимо отработать технологические режимы производства материала.

Проведенные в работе исследования позволили сформулировать рекомендации, обеспечивающие получение высокопрочных керамических материалов на основе оксида алюминия и диоксида циркония по промышленной технологии. Для получения качественных изделий из разработанного материала необходимо реализовать минимум 6 технологических этапов.

1. Из исходных порошков должны быть подготовлены 40 %-ные водные суспензии, для обеспечения стабильности которых необходимо использовать дефлокулянт.

2. Получение суспензий с размером частиц, близким к исходным, и гомогенное распределение всех составляющих обеспечивается применением горизонтальной бисерной мельницы. Диспергирование алюмооксидной и диоксидциркониевой суспензий проводят отдельно. Последующее смешивание суспензий в заданных пропорциях и введение дополнительных микродобавок необходимо проводить также в бисерной мельнице в течение 30 минут.

3. На следующем технологическом этапе с использованием метода распылительной сушки необходимо получить пресс-порошок с гранулами сферической формы размером 50–150 мкм. При этом для повышения технологичности (текучести и сыпучести) пресс-порошка в суспензии предварительно вводят временные технологические связующие поливиниловый спирт и полиэтиленгликоль (молекулярная масса 400).

4. Обеспечение высокой плотности компактов достигается за счет предварительного осевого формования пресс-порошка при давлении 50 МПа с последующим холодным изостатическим прессованием при давлении 250 МПа.

5. Получение высокоплотных мелкозернистых материалов обеспечивается свободным спеканием в воздушной атмосфере при температуре 1520 °С с изотермической выдержкой в течение 5 часов.

6. В зависимости от требований к качеству поверхности изделия проводится механическая обработка с использованием алмазного абразива.

При выполнении данного проекта был получен патент на изобретение *RU2571876C1* «Способ получения керамики» (приложение А). В нем отображены последовательность и технологические режимы синтеза алюмината магния и производства алюмооксидной керамики. Разработанные в патенте подходы к получению керамических материалов на основе оксида алюминия с микродобавками были использованы при выполнении диссертационного исследования.

Основной проблемой при разработке эндопротезов коленного сустава является сложность геометрической формы природного сустава [154]. Данная особенность лежит в основе высоких требований, предъявляемых к комплексу механических и физических свойств разрабатываемых материалов суставных поверхностей эндопротеза.

В частности, для эффективной работы таких изделий керамический композиционный материал должен обладать прочностью на изгиб не менее 1200 МПа, микротвердостью по Виккерсу не менее 1300 *HV*, трещиностойкостью не менее 7 МПа\*м<sup>1/2</sup>, а также высокой биостабильностью в условиях воздействия биологических жидкостей.

Среди рассматриваемых в диссертационной работе материалов указанным характеристикам соответствуют материалы серий 50А-50Z и 50(А-3SrA<sub>6</sub>)-50Z (таблица 5.1). Известно, что применение технологии горячего изостатического прессования способствует повышению механических свойств (прочности и трещиностойкости) в 1,5-2 раза в сравнении с технологией свободного спекания. Соответственно, можно утверждать, что материалы серии 50А-50Z и 50(47А-3SrA<sub>6</sub>)-50Z удовлетворяют требованиям, регламентируемым российским стандартом ГОСТ Р ИСО 6474-2-2014 [157], и их рекомендуется применять для изготовления суставных поверхностей эндопротезов коленных суставов.

Таблица 5.1 – Характеристики материалов серий 50А-50Z и 50(47А-3SrA<sub>6</sub>)-50Z

Серия	Прочность, МПа	Микротвердость, <i>HV</i> <sub>0,5</sub>	Трещиностойкость по методу <i>SEVNB</i> , МПа*м <sup>1/2</sup>
50А-50Z	950±50	1820±50	6,6±0,3
50(А-3SrA <sub>6</sub> )-50Z	780±50	1810±30	8,7±0,7

Одним из важных показателей, определяющих возможность применения разработанных материалов в имплантационной хирургии, является оценка их токсичности. В Национальном научном центре токсикологической и биологической безопасности медицинских изделий была проведена экспертиза экспериментальных материалов. Оценивали санитарно-химические и токсикологические параметры.

Было показано, что разработанный материал нетоксичен и может применяться для изготовления эндопротезов.

Указанные исследования были выполнены в рамках проекта «Разработка технологии импортозамещающего производства эндопротеза коленного сустава с суставными поверхностями, выполненными на основе биостабильного керамического матрикса». Результаты, полученные при выполнении указанного проекта и диссертационной работы, легли в основу разработки многокомпонентного керамического композиционного материала, на который был получен патент на полезную модель *RU189195U1* «Керамический композиционный материал» (приложение Б). Патент относится к области разработки керамических композиционных материалов с высокой прочностью, трещиностойкостью и твердостью. Формирование высокого комплекса механических свойств достигается за счет применения в качестве матричного компонента  $Al_2O_3$ , а в качестве упрочняющих компонентов используются субмикронные и наноразмерные частицы тетрагонального диоксида циркония и пластинчатые кристаллы  $SrAl_{12}O_{19}$ . Разработанный материал обладает следующими свойствами:

- предел прочности при изгибе  $\sim 1400\text{--}1600$  МПа,
- трещиностойкость  $15\text{--}17$  МПа $\cdot$ м<sup>1/2</sup>,
- твердость  $15\text{--}17$  ГПа.

Тяжелые условия эксплуатации эндопротезов суставов в определенной степени сопоставимы с условиями работы элементов запорной арматуры. В химической и нефтехимической промышленности керамические элементы запорной арматуры нашли свое применение благодаря высокой стойкости к агрессивным жидкостям, а также высоким показателям износостойкости, которая в большинстве случаев коррелирует с твердостью и в значительной степени определяет срок службы изделий [158].

Разработанные в диссертационной работе высокопрочные керамические материалы рекомендовано использовать для изготовления элементов эндопротезов тазобедренного и коленного суставов, а также запорной арматуры.

## 5.2 Применение разработанных материалов в конструкции жидкостного хроматографа «Милихром А-02»

Метод разделения и анализа смесей веществ широко распространен в химической промышленности, медицине, фармацевтике. Жидкостный хроматограф «Милихром А-02» производства ООО ИХ «ЭкоНова» позволяет проводить последовательный анализ заданного количества образцов. Прибор состоит из комплекса функционально объединенных устройств. В частности, хроматограф оснащен двухкомпонентным градиентным насосом шприцевого типа, в состав которого входит переключающий кран с шайбой. К материалу и конструкции данной шайбы предъявляют ряд требований, к которым относятся химическая стабильность при взаимодействии с кислотами, относительно высокая трещиностойкость, отсутствие схватывания при работе в паре трения с полимером, герметичность. Указанные свойства могут быть обеспечены применением керамического материала.

В настоящее время ООО ИХ «ЭкоНова» заказывает керамические шайбы у зарубежных производителей, что увеличивает их стоимость и срок доставки. Замена изделий зарубежного производства на отечественные является актуальной задачей предприятия. Коллективом Новосибирского государственного технического университета, в состав которого входит автор диссертации, керамические шайбы статора были разработаны и применены в конструкции переключающего гидравлического крана современного жидкостного хроматографа «Милихром А-02».

Большая часть требуемых характеристик достигается за счет природных свойств керамики на основе оксида алюминия. Сложность разработки заключалась в обеспечении герметичности изделия при эксплуатации и формировании отверстия диаметром 0,6 мкм. По результатам диссертационного исследования для решения указанной задачи было рекомендовано использовать исходные субмикронные порошки и диспергирование материала в бисерной мельнице в течение 1 часа. Формирование субмикронной структуры керамического материала позволяет провести механическую обработку после предварительного спекания для обеспечения

геометрии поверхностей и финишную обработку для достижения необходимой шероховатости поверхности после окончательного спекания. По эксплуатационным характеристикам разработанное изделие не уступает промышленным зарубежным аналогам (приложение В).

### **5.3 Применение результатов исследований для повышения твердости и износостойкости рабочих поверхностей изделий**

Повышение стойкости поверхностных слоев изделий, подвергающихся различным видам изнашивания, является актуальной задачей современного машиностроения и других отраслей промышленного производства. Увеличение срока эксплуатации деталей машин и элементов конструкций возможно за счет формирования на их поверхности керамических или металлокерамических покрытий, которые способствуют повышению твердости и износостойкости материалов. Помимо химического состава покрытий на повышение указанных характеристик влияние оказывает размер зерен структурных составляющих, а, следовательно, дисперсность исходных порошковых материалов.

Анализ структуры и дюрOMETрических характеристик экспериментальных материалов свидетельствует о целесообразности применения предложенных в диссертационной работе способов и режимов диспергирования порошковых смесей для обеспечения равномерного распределения всех составляющих и формирования мелкозернистой структуры материала. Указанные подходы способствуют формированию высокой твердости и износостойкости, а также стабильности данных характеристик в поверхностных слоях изделий, подвергающихся износу.

Предложенные в диссертации технологические режимы диспергирования суспензий были использованы при разработке технологии формирования металлокерамических покрытий на штоках плунжерных насосов. Эксплуатация данных штоков предполагает работу в паре с уплотнением и направляющей втулкой в следующих условиях:

- давление жидкости до 100 МПа,

- класс чистоты жидкости 2 по ГОСТ 17216-2001,
- коррозионная активность соответствует раствору 100 г/л  $NaCl$  в воде.

Основными факторами, приводящими к выходу изделий из строя, являются наличие твердых частиц в перекачиваемой жидкости, износ штока из-за трения о направляющую втулку и уплотнение, коррозионная активность жидкости.

Поверхностное упрочнение штоков плунжерных насосов было проведено в Новосибирском государственном техническом университете. Сравнительные испытания изделий в условиях промышленной эксплуатации проведены в ООО «Гло-Бел лаб». С этой целью была подготовлена партия штоков из хромоникелевой стали 12Х18Н10Т с поверхностным упрочняющим металлокерамическим покрытием. Установлено, что по уровню износостойкости и коррозионной стойкости штоки с покрытием превосходят аналогичные изделия, изготовленные из нержавеющей стали. Предприятием изготовлено и реализовано 10 плунжерных насосов, укомплектованных поверхностно упрочненными штоками. Акт промышленных испытаний разработанных материалов приведен в приложении Г.

#### **5.4 Разработка режущих пластин из керамических композиционных материалов системы $Al_2O_3-ZrO_2$ с включениями гексаалюмината стронция**

Одна из важных задач современного машиностроения связана с повышением качества и производительности механической обработки заготовок из металлических материалов. Известно, что работоспособность металлообрабатывающего технологического оборудования в значительной степени определяется качеством используемого режущего инструмента. Выбор материалов для изготовления режущего инструмента обусловлен исходными характеристиками обрабатываемых заготовок. Особую сложность вызывает резание заготовок с высоким уровнем твердости – закаленных сталей и отбеленных чугунов.

Закаленные углеродистые и легированные стали, жаропрочные и другие высокопрочные сплавы традиционно обрабатывают режущими пластинами из сверх-

твердых материалов, твердых сплавов и керамики. В России основными производителями режущего инструмента из керамики и твердого сплава являются АО «Кировградский завод твердых сплавов» (г. Кировград), завод твердых сплавов АО «Победит» (г. Владикавказ), ООО «Вириал» (г. Санкт-Петербург), ООО «Завод технической керамики» (г. Москва).

Разработка материалов для изготовления режущего инструмента представляет собой одну из наиболее актуальных проблем современного материаловедения. В каждом российском регионе имеются крупные промышленные предприятия, оснащенные десятками и сотнями единиц металлорежущего оборудования, в том числе высокопроизводительными станками с числовым программным управлением. Если говорить о Новосибирской области, то в качестве таких предприятий следует отметить Новосибирское авиационное производственное объединение им. В.П. Чкалова, публичное акционерное общество НПО «Элсиб», акционерное общество «ПО «Север», Новосибирский завод металлоконструкций, Новосибирский инструментальный завод, Новосибирский металлургический завод им. Кузьмина, Новосибирский приборостроительный завод (холдинг «Швабе»), а также ряд других машиностроительных предприятий. Эффективность производства перечисленных предприятий в значительной степени определяется качеством и доступностью используемого режущего инструмента.

В рамках проекта «Разработка передовых керамических материалов для импортозамещающего производства сменных многогранных режущих пластин» при поддержке программы по формированию принципиально новых рынков и созданию условий для глобального технологического лидерства России к 2035 году «Национальная технологическая инициатива» был разработан керамический композиционный материал. Предлагаемый материал состоит из оксида алюминия, диоксида циркония и гексаалюмината стронция. Отличительными характеристиками керамических пластин по сравнению с твердосплавными являются высокая теплоустойчивость (выше 1200 °С) и износостойкость, что обеспечивает значительное повышение скорости резания.

Алюмооксидная керамика обладает высокой твердостью и термической стойкостью, что позволяет обрабатывать высокотвердые металлические материалы на скоростях, в 2,5 раза превышающих скорости резания твердосплавными инструментами. Присутствие диоксида циркония, а также гексаалюмината стронция способствует увеличению надежности и долговечности режущих пластин, изготавливаемых из разработанного композита. Предложенная в диссертационной работе технология позволяет в массовых масштабах производить отечественный керамический инструмент.

Для оценки эффективности результатов проведенных исследований были изготовлены сменные режущие пластины из керамики, отличающейся высокими показателями твердости и трещиностойкости. В диссертационной работе было показано, что гексаалюминат стронция, введенный в материал серии 80(A-3SrA<sub>6</sub>)-20Z способствует повышению его трещиностойкости до  $\sim 5,5 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$  в сравнении с аналогичным материалом без SrAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>-составляющей, при этом твердость материала сохраняется на высоком уровне (2000 HV).

Таким образом, для проведения натурных испытаний были изготовлены режущие пластины из экспериментальных материалов серий 80A-20Z и 80(A-3SrA<sub>6</sub>)-20Z. Технология производства опытных образцов аналогична реализуемой в диссертационной работе при получении балок для механических испытаний. На рисунке 5.1 представлен снимок одной из экспериментальных режущих пластин, закрепленной на державке токарного резца. Для сравнения использовали режущие пластины компании *Iscar* (Израиль) из алюмоциркониевой керамики.

В качестве обрабатываемого материала использовали сталь ХВГ твердостью 55 HRC. Предварительная термическая обработка стальной заготовки заключалась в закалке с последующим низким отпуском. Обработку материала осуществляли на токарном станке с ЧПУ *CTX 310 eco (DMG)*. Режимы резания и технологические условия эксперимента представлены в таблицах 5.2 и 5.3, соответственно.

Стойкость режущих пластин оценивали по износу задней поверхности согласно методике, описанной в [159]. Для замера износа использовали инструмен-

тальный микроскоп. Результаты испытаний представлены в таблице 5.4. Установлено, что износ пластин, изготовленных из материала серии 80A-20Z, сопровождается сколом по задней поверхности, зафиксированным на нескольких исследуемых образцах. Возникновение подобного дефекта свидетельствует о недостаточной трещиностойкости материала. При этом уровень износа режущих пластин, изготовленных из материала серии 80(A-3SrA<sub>6</sub>)-20Z, соизмерим с аналогичным показателем для промышленных пластин компании *Iscar*.

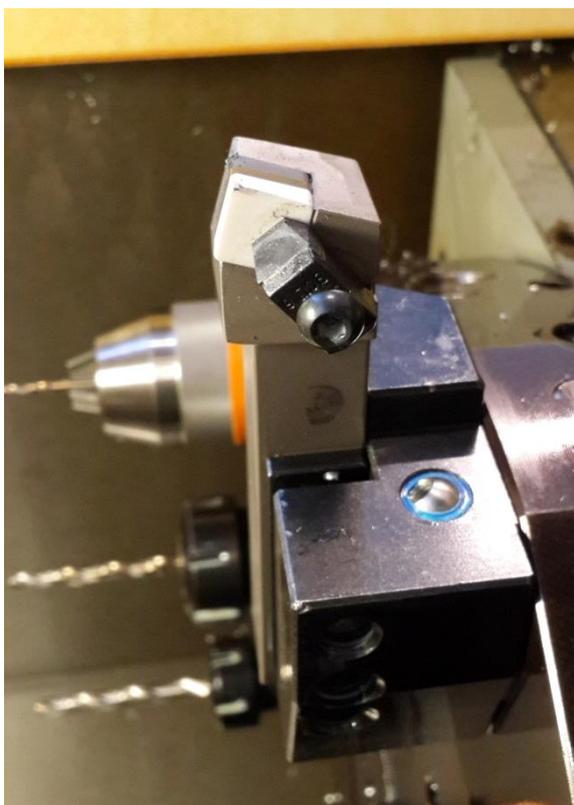


Рисунок 5.1 – Керамическая режущая пластина на державке токарного резца

Таблица 5.2 – Режимы резания

Скорость резания, м/мин	Глубина резания, мм	Подача, мм/об
300	0,1	0,05

Таблица 5.3 – Технологические условия эксперимента

Диаметр обработки, мм	Длина обрабатываемой поверхности, мм	Количество проходов, шт.	Длина обработки, мм	Основное время, мин
48–50	105	2	210	2

Таблица 5.4 – Результаты испытаний режущих пластин

Пластина	Износ, (мм)
Промышленная, <i>Iscar</i> ( $Al_2O_3+ZrO_2$ )	0,10±0,03
Из экспериментального материала серии 80A-20Z	0,45±0,03 (скол)
Из экспериментального материала серии 80(A-3SrA <sub>6</sub> )-20Z	0,14±0,02

Таким образом, результаты апробации опытной партии режущих пластин свидетельствуют о целесообразности изготовления их из разработанного в диссертационной работе керамического композиционного материала, в состав которого входит 77 вес. %  $Al_2O_3$ , 3 вес. %  $SrAl_{12}O_{19}$  и 20 вес. %  $ZrO_2$ .

### 5.5 Применение результатов работы в учебном процессе

Полученные в ходе выполнения диссертационной работы результаты используются в учебном процессе на механико-технологическом факультете Новосибирского государственного технического университета при подготовке бакалавров и магистров, обучающихся по направлениям «Материаловедение и технологии материалов» и «Наноинженерия». Результаты проведенных исследований используются в лекционных курсах, а также при выполнении практических и лабораторных работ по дисциплинам «Основы технической керамики», «Наноструктурированные керамические материалы», «Прогрессивные материалы и технологии».

В лекционных курсах студентам демонстрируются рациональные подходы к получению высокопрочных изделий при разработке технологии производства керамических материалов. Пол ученные в работе зависимости способствует формированию у студентов представлений о влиянии состава керамики на структуру и свойства спеченных материалов. Реализуемые в диссертационной работе методики определения физических и механических свойств материалов и изделий адаптированы для выполнения практических и лабораторных работ.

На кафедре материаловедения в машиностроении НГТУ ежегодно осуществляется целевая подготовка высококвалифицированных кадров в области разработки керамических материалов для холдинговой компании «Новосибирский электровакуумный завод Союз» по направлению 22.03.01 «Материаловедение и технологии материалов» (квалификация «бакалавр»). Автор диссертационной работы

принимает участие в реализации научно-исследовательских практик и курировании практической составляющей выпускных квалификационных работ по темам, связанным с разработкой современных керамических материалов. Акт, отражающий применение результатов диссертационной работы в учебном процессе, приведен в приложении Д.

## 5.6 Выводы

1. На основании проведенных исследований даны рекомендации по технологическим режимам получения высокоплотных высокопрочных керамических материалов системы  $Al_2O_3-ZrO_2$ . Технология производства материалов включает в себя стадии холодного изостатического прессования предварительно гранулированного порошка с последующим спеканием. Полученные данные могут быть использованы при разработке эндопротезов тазобедренного и коленного суставов, а также элементов запорной арматуры.

2. Разработаны технологические режимы получения плотных керамических материалов на основе оксида алюминия, обладающих высокими физико-механическими характеристиками и удовлетворяющих медицинским требованиям для производства имплантатов. Результаты исследований отражены в патенте *RU2571876C1* «Способ получения керамики» и используются в АО «НЭВЗ-КЕРАМИКС» при изготовлении эндопротезов тазобедренного и коленного суставов.

3. С использованием результатов экспериментальных исследований разработан керамический композиционный материал, на который получен патент на полезную модель *RU189195U1*. Формирование высокого комплекса механических свойств достигается за счет использования в качестве матричной фазы оксида алюминия, а в качестве упрочняющих фаз – субмикронных и наноразмерных частиц тетрагонального диоксида циркония и пластинчатых кристаллов  $SrAl_{12}O_{19}$ . Разработанный материал обладает пределом прочности при изгибе ~ 1400-1600 МПа, трещиностойкостью 15-17 МПа\*м<sup>1/2</sup>, твердостью 15-17 ГПа.

4. По результатам диссертационного исследования разработаны состав и технология получения керамических шайб для жидкостных хроматографов «Милихром А-02» производства ООО ИХ «ЭкоНова». Достижение необходимого уровня характеристик изделий обеспечивается часовым диспергированием материалов в бисерной мельнице. Формирование субмикронной структуры керамического материала позволяет проводить механическую обработку предварительно- или окончательно спеченного изделия до требуемого уровня шероховатости и формировать отверстия диаметром 0,6 мкм. По эксплуатационным характеристикам разработанные изделия не уступают промышленным зарубежным аналогам.

5. Технологические режимы диспергирования суспензий, реализованные при выполнении диссертационной работы, были использованы при разработке технологии формирования металлокерамических покрытий на штоках плунжерных насосов. Испытания изделий проведены на предприятии ООО «Гло-Бел лаб» в условиях промышленной эксплуатации. Установлено, что износостойкость и коррозионная стойкость штоков с покрытиями превосходят аналогичные показатели изделий, выполненных из хромоникелевой аустенитной стали. Предприятием изготовлено и реализовано 10 плунжерных насосов, укомплектованных упрочненными штоками.

6. Проведенные в работе натурные испытания позволили рекомендовать разработанный в диссертационной работе керамический композиционный материал серии 80(A-3SrA<sub>6</sub>)-20Z (77 вес. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3 вес. % SrAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub> и 20 вес. % ZrO<sub>2</sub>) для изготовления сменных режущих пластин. Формирование пластин гексаалюмината стронция в композиционном керамическом материале на основе оксида алюминия и диоксида циркония обеспечивает необходимый уровень его трещиностойкости (5,5 МПа\*м<sup>1/2</sup>) при сохранении высокой твердости (2000 HV).

7. Результаты проведенных исследований используются в учебном процессе Новосибирского государственного технического университета при выполнении лабораторных работ и в лекционных курсах по дисциплинам «Основы технической керамики», «Наноструктурированные керамические материалы», «Прогрессивные материалы и технологии».

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Основным фактором, препятствующим использованию алюмоциркониевых керамических материалов при изготовлении машиностроительных и биомедицинских изделий ответственного назначения, является относительно невысокий уровень их трещиностойкости. Одно из наиболее рациональных решений данной проблемы заключается в формировании структуры, способствующей торможению магистральных трещин, и связано с синтезом в керамике включений гексаалюмината стронция  $SrAl_{12}O_{19}$ .

2. Установлено, что при термической обработке субмикронных порошковых смесей гексаалюминат стронция формируется в два этапа. При нагреве в диапазоне температур 900–1200 °C оксиды  $\alpha-Al_2O_3$  и  $SrO$  взаимодействуют между собой с образованием моноалюмината ( $SrAl_2O_4$ ), а в температурном интервале 1200–1500 °C образуется соединение  $SrAl_{12}O_{19}$ . Введение диоксида циркония в количестве 50 вес. % в порошковую смесь  $\alpha-Al_2O_3$ - $SrO$  не влияет на последовательность химических реакций при твердофазном синтезе оксидов, однако способствует смещению температурного диапазона интенсивного образования гексаалюмината стронция в область более высоких температур (1400–1500 °C).

3. Установлено, что размеры кристаллов оксида алюминия в композиционной керамике  $Al_2O_3$ - $SrAl_{12}O_{19}$  меньше, чем в алюмооксидной керамике без каких-либо добавок, спеченной в одинаковых температурно-временных условиях. Показано, что с увеличением количества оксида стронция, вводимого в порошковую смесь, а, следовательно, с увеличением объемной доли включений  $SrAl_{12}O_{19}$  эффект измельчения зерен  $Al_2O_3$  возрастает. Максимальный размер кристаллов  $Al_2O_3$  в алюмооксидной керамике составлял 1,5 мкм, в композиционной керамике этот параметр был менее 1,0 мкм. Таким образом в присутствии гексаалюмината стронция зеренная структура может быть измельчена более чем на 30 %.

4. На основании данных рентгенофазового анализа и электронной микроскопии предложена схема формирования в субмикронной алюмооксидной матрице

кристаллов гексаалюмината стронция, включающая стадии образования моноалюмината стронция и пластин соединения  $SrAl_{12}O_{19}$  в процессе спекания смеси оксидов  $Al_2O_3$ - $SrO$ .

5. Введение в исходную порошковую смесь 20 вес. % диоксида циркония сопровождается полуторакратным снижением среднего размера зерна  $Al_2O_3$  в спеченной керамике. При дальнейшем увеличении количества  $ZrO_2$  до 85 вес. % эффект измельчения структуры проявляется значительно в меньшей степени. Анализ механических свойств исследуемых материалов показал, что с позиции сочетания показателей прочности, твердости и трещиностойкости наиболее рационально равное соотношение структурных составляющих композиционной керамики (50 вес. %  $Al_2O_3$  : 50 вес. %  $ZrO_2$ ). Полученный из такой смеси керамический материал обладает пределом прочности при изгибе на уровне 1000 МПа (максимальное значение среди материалов всех серий), средними значениями трещиностойкости  $6,5 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$  (при нагружении по схеме четырехточечного изгиба) и микротвердости 1800 *HV*.

6. Экспериментально доказана эффективность малых количеств гексаалюмината стронция, вводимых для повышения трещиностойкости керамических материалов системы  $Al_2O_3$ - $ZrO_2$ . При проведении испытаний материалов по методу *SEVNB* установлено, что образование в разработанных керамических материалах пластинчатых кристаллов  $SrAl_{12}O_{19}$  сопровождается ростом трещиностойкости в сравнении с аналогичными материалами без включений гексаалюмината стронция. Наиболее высокие значения критического коэффициента интенсивности напряжений, зафиксированные при испытании образцов, содержащих 47 вес. %  $Al_2O_3$ , 3 вес. %  $SrAl_{12}O_{19}$  и 50 вес. %  $ZrO_2$ , достигают  $9 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ , что в три раза превышает аналогичный показатель для алюмооксидной керамики при сохранении предела прочности при изгибе на уровне 800 МПа и микротвердости на уровне 1800 *HV*.

7. Установлено влияние блочного и фрагментарного строения гексаалюмината стронция на траекторию распространения трещин, возникающих при индентировании субмикронных керамических материалов системы  $Al_2O_3$ - $ZrO_2$ , содержание пластинчатых кристаллов  $SrAl_{12}O_{19}$  в которых не превышает 3 вес. %, а

их продольный размер составляет не более 3 мкм. Выявленные механизмы торможения трещин связаны с отклонением траектории их распространения и продвижением вдоль ослабленных межфазных границ, формированием трещин-сателлитов, разрушением пластин гексаалюмината стронция  $SrAl_{12}O_{19}$ . Экспериментально зафиксирован механизм разрушения пластинчатых кристаллов по границам блоков и расположенных внутри них фрагментов.

8. Разработан и запатентован способ получения плотных керамических материалов на основе оксида алюминия (патент  $RU2571876C1$ ) с высокими физико-механическими характеристиками, удовлетворяющих медицинским требованиям и пригодных для производства биомедицинских имплантатов. Разработанные технологические решения, позволяющие получать керамические изделия системы  $Al_2O_3-ZrO_2$  с пластинчатыми включениями  $SrAl_{12}O_{19}$ , отличающиеся высокой прочностью на изгиб, высокими значениями твердости и трещиностойкости, используются в АО «НЭВЗ-КЕРАМИКС» при изготовлении эндопротезов тазобедренного и коленного суставов, а также апробированы в ООО ИХ «ЭкоНова» на примере керамических шайб, используемых в конструкции жидкостного хроматографа и в ООО «Гло-Бел лаб» на примере поверхностного упрочнения штоков плунжерных насосов.

9. Результаты проведенных исследований используются в учебном процессе Новосибирского государственного технического университета в лекционных курсах и при выполнении лабораторных работ по дисциплинам «Основы технической керамики», «Наноструктурированные керамические материалы», «Прогрессивные материалы и технологии».

## Перспективы дальнейшей разработки темы

Проведенные исследования показали перспективность разработки керамических материалов для изготовления изделий, отличающихся высокой прочностью, твердостью и трещиностойкостью. В частности, к таким изделиям относятся сменные режущие пластины для чистовой и отделочной механической обработки материалов с высоким уровнем твердости, детали запорной арматуры в устройствах высокого давления, детали высокоскоростных подшипниковых узлов. К перспективным направлениям развития тематики диссертационной работы относятся поиск новых метастабильных фаз и модифицирование известных, а также получение многокомпонентных материалов, содержащих слоистые соединения. Дополнительные исследования позволят адаптировать керамические материалы к конкретным условиям эксплуатации и расширить область их применения.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *A new strategy for dense Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics by spherical powders prepared via thermal plasma* / Y. Ouyang, L. Bai, Z. Sun, F. Ding, F. Yuan // *Ceramics International*. – 2019. – Vol. 45, iss. 2. – P. 2012–2019.
2. *Grinevich, A.V. The estimation of ballistic properties of ceramic materials* / A.V. Grinevich, A.V. Lavrov // *Proc. VIAM*. – 2018. – iss. 3. – P. 95–102.
3. Потешкина, А.А. Низкотемпературные порошковые керамические наполнители для технологии LTCC / А.А. Потешкина, Ю.А. Уваренкова, В.И. Иванова // *Электроника и микроэлектроника СВЧ*. – 2015. – Т. 1, № 1. – С. 75–78.
4. *Low  $\kappa$ , low loss alumina-glass composite with low CTE for LTCC microelectronic applications* / I. J. Induja, K. P. Surendran, M. R. Varma, M. T. Sebastian // *Ceramics International*. – 2017. – Vol. 43, iss. 1. – P. 736–740.
5. *Azhar, A.Z.A. Effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/YSZ microstructures on wear and mechanical properties of cutting inserts* / A.Z.A. Azhar, M.M.Ratnam, Z.A. Ahmad // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2009. – Vol. 478, iss. 1–2. – P. 608–614.
6. *Kumar A.S. Ytria ceramics: Cutting tool application* / Kumar A.S., Durai A.R., Sornakumar T. // *Materials Letters*. – 2004. – V. 58, iss. 11. – P. 1808–1810.
7. *Linear Shrinkage of the ZTA Ceramic Cutting Inserts* / A. M. Ali, N. S. Abdullah, M. M. Ratnam, Z. A. Ahmad // *Procedia Chemistry*. – 2016. – V. 19. – P. 879–883.
8. Прокопив, Н.М. Режущая керамика. состояние и перспективы развития / Н.М. Прокопив, С.И. Дзелялов // *Вісник Сумського державного університету. Серія Технічні науки*. – 2005. – № 11(83). – С. 129–134.
9. Кирилова, И.А. Керамические и костно-керамические имплантаты: перспективные направления / И. А. Кирилова, М. А. Садовой, В. Т. Подорожная, С. П. Буюкова, С. Н. Кульков // *Хирургия позвоночника*. – 2013. – Т. 4. – С. 52–62.
10. *Alumina and Zirconia Ceramics in Joint Replacements* / C. Piconi, G. Maccauro, F. Muratori, E. B. Del Prever // *Journal of Applied Biomaterials and*

*Biomechanics*. – 2003. – Vol. 1, iss. 1. – P. 19-32.

11. Chevalier, J. *Ceramics for medical applications: A picture for the next 20 years* / J. Chevalier, L. Gremillard // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2009. – Vol. 29, iss. 7. – P. 1245-1255.

12. *Types of ceramics* / C. Drouet, A. Leriche, S. Hampshire, M. Kashani, A. Stamboulis, M. Iafisco, A. Tampieri // *Advances in Ceramic Biomaterials*. – Woodhead Publishing, 2017. – Vol. 21-82.

13. *BIOLOX® Hip Femoral Head* [электронный ресурс]. – URL: <https://www.ceramtec.com/biolox/ball-heads/> (дата обращения: 03.02.2019).

14. Chevalier, J. *What future for zirconia as a biomaterial?* / J. Chevalier // *Biomaterials*. – 2006. – Vol. 27. – P. 535–543.

15. Willmann, G. *Ceramic Femoral Head Retrieval Data* / G. Willmann // *Clinical Orthopaedics and Related Research*. – 2000. – Vol. 379. – P. 22–28.

16. Cales, B. *Zirconia as a sliding material: histologic, laboratory, and clinical data* / B. Cales // *Clinical Orthopaedics and Related Research (1976-2007)*. – 2000. – Vol. 379. – P. – 94–112.

17. Trubelja, M.F. *Phase Equilibria and Ordering in the System Zirconia-Hafnia-Yttria* / M.F. Trubelja, V.S. Stubican // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1988. – Vol. 71, iss. 8. – P. 662–666.

18. *Surface Coating of Oxide Powders: A New Synthesis Method to Process Biomedical Grade Nano-Composites* / P. Palmero, L. Montanaro, H. Reveron, J. Chevalier // *Materials*. – 2014. – Vol. 7, iss. 7. – P. 5012–5037.

19. Hbaieb, K. *Reducing sintering temperature of yttria stabilized zirconia through addition of lithium nitrate and alumina* / K. Hbaieb // *Ceramics International*. – 2012. – Vol. 38, iss. 5. – P. 4159–4164.

20. *Synthesis, microstructure and mechanical properties of ceria stabilized tetragonal zirconia prepared by spray drying technique* / S. C. Sharma, N. M. Gokhale, R. Dayal, R. Lal // *Bulletin of Materials Science*. – 2002. – Vol. 25, iss. 1. – P. 15–20.

21. Канаки, А.В. Влияние отжига на структуру и фазовые превращения в керамических порошках  $ZrO_2$ - $MgO$  / А.В. Канаки, С.П. Буюкова, С.Н. Кульков //

Перспективные материалы. – 2016. – Т. 1. – С. 49–56.

22. *Sintering in a graphite powder bed of alumina-toughened zirconia/carbon nanotube composites: a novel way to delay hydrothermal degradation* / M. Estili, J. Echeberria, J. Vleugels, K. Vanmeensel, O. B. Bondarchuk, N. Rodríguez, L. Larrimbe, A. Reyes-Rojas, A. Garcia-Reyes, C. Domínguez-Rios, M.H. Bocanegra-Bernal, A. Aguilar-Elguezabal // *Ceramics International*. – 2015. – Vol. 41, iss. 3. – P. 4569–4580.

23. *Zirconia-based composites for biomedical applications: Role of second phases on composition, microstructure and zirconia transformability* / M. Fornabaio, P. Palmero, R. Traverso, C. Esnouf, H. Reveron, J. Chevalier, L. Montanaro // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2015. – Vol. 35, iss. 14. – P. 4039–4049.

24. Реслер, И. Механическое поведение конструкционных материалов / И. Реслер, Х. Хардерс, М. Бекер; пер. с нем. под ред. С. Л. Баженова. – Долгопрудный: Интеллект, 2011. 504 с.

25. Формирование и механические свойства алюмоокислородной керамики на основе микро и наночастиц оксида алюминия / Е. Г. Земцова, А. В. Монин, В. М. Смирнов, Б. Н. Семенов, Н. Ф. Морозов // *Физическая мезомеханика*. – 2014. – Т. 17, № 6. С. 53–58.

26. *Erkalfa, H. Densification of alumina at 1250 °C with MnO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> additives* / Erkalfa H., Misirli Z., Baykara T. // *Ceramics International*. – 1995. – Vol. 21, iss. 5. – P. 345–348.

27. *Dean Mckee, Jr. W. Aluminum Oxide-Titanium Oxide Solid Solution* / Jr. W. Dean Mckee, E. Aleshin // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1963. – Vol. 46, iss. 1. – P. 54–58.

28. *Sathiyakumar, M. Influence of MnO and TiO<sub>2</sub> additives on density, microstructure and mechanical properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>* / M. Sathiyakumar, F. Gnanam // *Ceramics international*. – 2002. – Vol. 28, iss. 2. – P. 195–200.

29. *Rittidech, A. The relationship between microstructure and mechanical properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–MgO ceramics* / A. Rittidech, Portia L., Bongkarn T. // *Materials Science and Engineering: A*. – 2006. – Vol. 438. – P. 395–398.

30. *Jorgensen, P.J. Modification of Sintering Kinetics by Solute Segregation in*

$Al_2O_3$  / P.J. Jorgensen // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1965. – Vol. 48, iss. 4. – P. 207–210.

31. Rahaman, M. N. *Ceramic processing and sintering* / M. N. Rahaman. – New York CRC press, 2003. – 875 p.

32. Kuntz, M. *The effect of microstructure and chromia content on the properties of zirconia toughened alumina* / M. Kuntz, R. Krüger // *Ceramics international*. – 2018. – Vol. 44, iss. 2. – P. 2011–2020.

33. Smuk, B. *Alumina ceramics with partially stabilized zirconia for cutting tools* / B. Smuk, M. Szutkowska, J. Walter // *Journal of Materials Processing Technology*. – 2003. – Vol. 133, iss. 1–2. – P. 195–198.

34. *On the wide range of mechanical properties of ZTA and ATZ based dental ceramic composites by varying the  $Al_2O_3$  and  $ZrO_2$  content* / A. Nevarez-Rascon, A. Aguilar-Elguezabal, E. Orrantia, M. H. Bocanegra-Bernal // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. – 2009. – Vol. 27, iss. 6. – P. 962–970.

35. Структурные особенности композита диоксид циркония/многостенные углеродные нанотрубки, полученного электрофорезом / Е. А. Ляпунова, О. Б. Наймарк, С. Н. Кульков, Е. С. Дедова, И. А. Соболев // *Неорганические материалы*. – 2015. – Т. 51, № 1. – С. 23–28.

36. *Densification behavior of Spark Plasma Sintered  $La_2O_3$ -YSZ ceramic composites* / K. R. Arellano, L. Bichler, K. Akkiraju, R. Fong, K. Mondal // *Ceramics International*. – 2014. – Vol. 40, iss. 1. – P. 715–722.

37. Wachtman, J.B. *Mechanical properties of ceramics* / J.B. Wachtman, W.R. Cannon, M.J. Matthewson. – New York: John Wiley & Sons, 2009. – 479 p.

38. Pugh, R.J. *Surface and colloid chemistry in advanced ceramics processing* / R.J. Pugh, L. Bergstrom. – New York: Routledge, 2017. – 376 p.

39. Ilyas, S.U. *Stability and Agglomeration of Alumina Nanoparticles in Ethanol-Water Mixtures* / S.U. Ilyas, R. Pendyala, N. Marneni // *Procedia engineering*, 2016. – Vol. 148. – P. 290–297.

40. Lyckfeldt, O. *Stabilization of alumina with polyelectrolyte and comb copolymer in solvent mixtures of water and alcohols* / O. Lyckfeldt, L. Palmqvist,

*E. Carlström // Journal of the European Ceramic Society. – 2009. – Vol. 29, iss. 6. – P. 1069–1076.*

41. *Tsetsekou, A. Optimization of the rheological properties of alumina slurries for ceramic processing applications Part I: Slip-casting / A.Tsetsekou, C.Agrafiotis, A.Milias // Journal of the European Ceramic Society. – 2001. – Vol. 21, iss. 3. – P. 363–373.*

42. *Belousova, N.S. Performance Evaluation of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Powder Dispersion by Bead and Ball Mills / N.S. Belousova, O.A. Goryaynova, E.V. Melnikova // Applied Mechanics and Materials. – 2014. – Vol. 682. – P. 32–34.*

43. Акимов, Г.Я. Особенности уплотнения агрегированных керамических порошков при изостатическом прессовании / Г. Я. Акимов, Я. Е. Бейгельзимер, Э.В. Чайка // Физика и техника высоких давлений. – 2003. – Т. 13, № 4. – С. 93–99.

44. Лукин, Е.С. Прочная керамика в системе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–ZrO<sub>2</sub>–Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / Е. С. Лукин, А. С.Власов, Н. М. Астахова, Е. В. Быкова // Огнеупоры и техническая керамика. – 1987. – Т. 2. – С. 8–10.

45. Акимов, Г.Я. Влияние ХИП на прочность керамики, изготовленной из порошка ZrO<sub>2</sub> + 3 мол.% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / Г. Я. Акимов, В. М. Тимченко, А. Д. Васильев, Э. В. Чайка, А. В. Самелюк // Огнеупоры и техническая керамика. – 1999. – Vol. 10. – P. 22–25.

46. *Veselov, S. The influence of granulated powder temporary organics composition on ceramic structure and properties / S. Veselov, N. Belousova, A. Zamyatina, I. Sokolov, A. Felofyanova // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2016. – Vol. 124, iss. 1. – P. 012118.*

47. Хасанов, О. Л. Методы компактирования и консолидации наноструктурных материалов и изделий / О. Л. Хасанов, Э. С. Двилис, З.Г. Бикбаева – Томск: Изд-во Том. политехн. ун-та, 2008. – 212 с.

48. *Kang, S.-J.L. Sintering : densification, grain growth, and microstructure. – Burlington: Elsevier Butterworth-Heinemann, 2005. – 265 p.*

49. *Rice, R.W. Grain-Size Dependence of Fracture Energy in Ceramics: I, Experiment / R.W. Rice, S.W. Freiman, P.F. Becher // Journal of the American ceramic*

*society*. – 1981. – Vol. 64, iss. 6. – P. 345–350.

50. Spusta, T. *Study of transition from open to closed porosity stage during sintering of advanced ceramic materials: master's thesis* / T. Spusta // *Joint annual meeting of the slovak silicate scientific-technological society & workshop processing and properties of advanced ceramics*. – Brno. – 2015. – 53 p.

51. Баринов, С.М. Прочность технической керамики / С.М. Баринов, В.Я. Шевченко. – Москва: Наука, 1996. – 159 с.

52. Каньгина, О.Н. Хрупкое разрушение керамического материала, армированного SiC-частицами / О. Н. Каньгина, И. Н. Анисина, Р. Р. Давлетбаков // *Вестник ОГУ*. – 2014. – Т. 9. – С. 108–113.

53. Каньгина, О.Н. Физические аспекты термостойкости оксидной керамики / О.Н. Каньгина. – Бишкек: КРСУ, 2003. 192 с.

54. Методы измерения микротвердости и трещиностойкости наноструктурных керамик: учебное пособие / О. Л. Хасанов, В.К. Струц, В. М. Соколов, В. В. Полисадова, Э. С. Двилис, З. Г. Бикбаева. – Томск: Томский политехнический университет, 2011. – 101 с.

55. Гогоци, Г.А. Исследование керамики при внедрении алмазной пирамиды Виккерса / Г.А. Гогоци, А.В. Башта // *Проблемы прочности*. – 1990. – Т. 9. – С. 49–54.

56. Гогоци, Г.А. Сопротивление керамики разрушению: базовая диаграмма и R-линия / Г.А. Гогоци // *Проблемы прочности*. – 2006. – Т. 3. – С. 60–74.

57. Гогоци, Г.А. Изучение трещиностойкости керамики на образцах с V-образным надрезом / Г.А. Гогоци // *Проблемы прочности*. – 2000. – Т. 1. – С. 120–127.

58. *Fracture Resistance of Ceramics: Edge Fracture Method* / G. A. Gogotsi, V. I. Galenko, B. I. Ozerskii, T. A. Khristevich // *Strength of materials*. – 2005. – Vol. 37, iss. 5. – P. 499–505.

59. Gogotsi, G.A. *Mechanical behaviour of yttria- and ferric oxide-doped zirconia at different temperatures* // *Ceramics international*. – 1998. – Vol. 24, iss. 8. – P. 589–595.

60. Gogotsi, G.A. *Mechanical property characterization of 9 Mol % Ce-TZP ceramic material—II. Fracture toughness* / G. A. Gogotsi, V. P. Zavada, M. V. Swain // *Journal of the European Ceramic Society*. – 1996. – Vol. 16, iss. 5. – P. 545–551.
61. Gogotsi, G.A. *Fracture toughness of ceramics and ceramic composites* / G. A. Gogotsi // *Ceramics international*. – 2003. – Vol. 29, iss. 7. – P. 777–784.
62. Gogotsi, G.A. *Fracture barrier estimation by the edge fracture test method* / G. A. Gogotsi, S. P. Mudrik // *Ceramics international*. – 2009. – Vol. 35, iss. 5. – P. 1871–1875.
63. *Fracture behaviour of Y-TZP ceramics: New outcomes* / G. A. Gogotsi, V. I. Galenko, S. P. Mudrik, B. I. Ozersky, V. V. Khvorostyany, T. A. Khristevich // *Ceramics international*. – 2010. – Vol. 36, iss. 1. – P. 345–350.
64. Kubler, J. *Fracture Toughness of Ceramics Using the SEVNB Method: Preliminary Results* / J. Kubler // *Proceedings of the 21st Annual Conference on Composites, Advanced Ceramics, Materials, and Structures—B: Ceramic Engineering and Science Proceedings*. – Hoboken, NJ, USA : John Wiley & Sons, Inc, 1997. – P. 155–162.
65. Kubler, J. *Fracture Toughness of Ceramics Using the SEVNB Method: Round Robin* / J. Kubler // *VAMAS Rep.* – 1999. – Vol. 37. – P. 92-99.
66. Damani, R. *Critical notch-root radius effect in SENB-S fracture toughness testing* / R. Damani, R. Gstrein, R. Danzer // *Journal of the European Ceramic Society*. – 1996. – Vol. 16, iss. 7. – P. 695–702.
67. Fischer, H. *Influence of preparation of ceramic SEVNB specimens on fracture toughness testing results* / H. Fischer, A. Waindich, R. Telle // *Dental Materials*. – 2008. – Vol. 24, iss. 5. – P. 618–622.
68. Батанова, О.А. Закономерности образования трещин при скалывании кромки образца и индентировании хрупких материалов / О. А. Батанова, Ю. Г. Матвиенко // *Физическая мезомеханика*. – 2015. – Т. 18, № 2. – С. 22–36.
69. *Nanoindentation and fracture toughness of nanostructured zirconia/multi-walled carbon nanotube composites* / L. Melk, J. J. R. Rovira, F. García-Marro, M. L. Antti, B. Milsom, M. J. Reece, M. Anglada // *Ceramics International*. – 2015. –

Vol. 41, iss. 2. – P. 2453–2461.

70. Wang, X. *Contact-damage-resistant ceramic/single-wall carbon nanotubes and ceramic/graphite composites* / X. Wang, N. P. Padture, H. Tanaka // *Nature materials*. – 2004. – Vol. 3, iss. 8. – P. 539–544.

71. Эванс, А.Г. *Конструкционная керамика* / А.Г. Эванс, Т.Г. Лэнгдон. – Москва: Металлургия, 1980. – 256 с.

72. Овидько, И.А. *Механика процессов роста трещин в нанокерамиках* / И.А. Овидько, А. Г. Шейнерман, Е. С. Aifantis // *Materials Physics and Mechanics*. – 2001. – Vol. 12. – P. 1–29.

73. Ritchie, R.O. *Mechanisms of fatigue crack propagation in metals, ceramics and composites: Role of crack tip shielding* / R. O. Ritchie // *Materials Science and Engineering: A*. – 1988. – Vol. 103, iss. 1. – P. 15–28.

74. Ritchie, R.O. *Mechanisms of fatigue-crack propagation in ductile and brittle solids* / R. O. Ritchie // *International Journal of Fracture*. – 1999. – Vol. 100, iss. 1. – P. 55–83.

75. *Crack blunting, crack bridging and resistance-curve fracture mechanics in dentin: effect of hydration* / J.J. Kruzic, R. K. Nalla, J. H. Kinney, R. O. Ritchie // *Biomaterials*. – 2003. – Vol. 24, iss. 28. – P. 5209–5221.

76. Rice, R.W. *Processing of Advanced Ceramic Composites* / R.W. Rice. – Cambridge: MRS Proceedings, 1984. – Vol. 32. – P. 337.

77. Faber, K.T. *Crack deflection processes—I. Theory* / K.T. Faber, A.G. Evans // *Acta Metallurgica*. – 1983. – Vol. 31, iss. 4. – P. 565–576.

78. Раков, Э.Г. *Нанотрубки и фуллерены: учебн. пособие* / Э. Г. Раков. – Москва: Университетская книга, Логос, 2006. – 376 с.

79. *Processing and characterization of high-density zirconia–carbon nanotube composites* / R.K. Chintapalli, F. G. Marro, B. Milsom, M. Reece, M. Anglada // *Materials Science and Engineering: A*. – 2012. – Vol. 549. – P. 50–59.

80. *Processing of yttria stabilized zirconia reinforced with multi-walled carbon nanotubes with attractive mechanical properties* / M. Mazaheri, D. Mari, R. Schaller, G. Bonnefort, G. Fantozzi // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2011. – Vol. 31,

iss. 14. – P. 2691–2698.

81. *Slip casting of nanozirconia/MWCNT composites using a heterocoagulation process / N. Garmendia, I. Santacruz, R. Moreno, I. Obieta // Journal of the European Ceramic Society. – 2009. – Vol. 29, iss. 10. – P. 1939–1945.*

82. *Synthesis, microstructure and mechanical properties of Ytria Stabilized Zirconia (3YTZP)–Multi-Walled Nanotube (MWNTs) nanocomposite by direct in-situ growth of MWNTs on Zirconia particles / A. Datye, K. H. Wu, G. Gomes, V. Monroy, H. T. Lin, J. Vleugels, K. Vanmeensel // Composites Science and Technology. – 2010. – Vol. 70, iss. 14. – P. 2086–2092.*

83. *Shin, J.-H. Microstructure and mechanical properties of single wall carbon nanotube reinforced yttria stabilized zirconia ceramics / J.-H. Shin, S.-H. Hong // Materials Science and Engineering: A. – 2012. – Vol. 556. – P. 382–387.*

84. *The effects of multiwalled carbon nanotubes on the hot-pressed 3 mol% yttria stabilized zirconia ceramics / J. P. Zhou, Q. M. Gong, K. Y. Yuan, J. J. Wu, Y. fang Chen, C. S. Li, J. Liang // Materials Science and Engineering: A. – 2009. – Vol. 520, iss. 1–2. – P. 153–157.*

85. *Yi, J. Zirconia-based nanocomposite toughened by functionalized multi-wall carbon nanotubes / J. Yi, T. Wang, Z. Xie, W. Xue // Journal of Alloys and Compounds. – 2013. – Vol. 581. – P. 452–458.*

86. *Failure investigation of carbon nanotube/3Y-TZP nanocomposites / J. Sun, L. Gao, M. Iwasa, T. Nakayama, K. Niihara // Ceramics International. – 2005. – Vol. 31, iss. 8. – P. 1131–1134.*

87. *Zirconia–multiwall carbon nanotubes dense nano-composites with an unusual balance between crack and ageing resistance / N. Garmendia, S. Grandjean, J. Chevalier, L. A. Diaz, R. Torrecillas, I. Obieta // Journal of the European Ceramic Society. – 2011. – Vol. 31, iss. 6. – P. 1009–1014.*

88. *Композиционный материал на основе  $Al_2O_3:MgO$  упрочненный углеродными нанотрубками / Ч. Т. Т. Зьонг, П. П. Файков, Н. А. Попова, Д. М. Сovyк, Е. В. Жариков // Успехи в химии и химической технологии. – 2014. – Т. 28, № 6. С. 79–82.*

89. *A novel structure for carbon nanotube reinforced alumina composites with improved mechanical properties* / G. Yamamoto, M. Omori, T. Hashida, H. Kimura // *Nanotechnology*. – 2008. – Vol. 19, iss. 31. – P. 315708.
90. *Mechanism of pore generation in calcium hexaluminate (CA6) ceramics formed in situ from calcined alumina and calcium carbonate aggregates* / R. Salomão, V. L. Ferreira, I. R. de Oliveira, A. D. Souza, W. R. Correr // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2016. – Vol. 36, iss. 16. – P. 4225–4235.
91. *Forming and sintering of porous calcium-hexaaluminate ceramics with hydraulic alumina* / T. Nagaoka, T. Tsugoshi, Y. Hotta, M. Yasuoka, K. Watari // *Journal of materials science*. – 2006. – Vol. 41, iss. 22. P. 7401–7405.
92. *Vishista, K. Sol-Gel Synthesis and Characterization of Alumina-Calcium Hexaaluminate Composites* / K. Vishista, F. D. Gnanam, H. Awaji // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2005. – Vol. 88, iss. 5. – P. 1175–1179.
93. *Novel Synthesis Method and Characterization of Porous Calcium Hexaaluminate Ceramics* / X. Liu, D. Yang, Z. Huang, S. Yi, H. Ding, M. Fang, S. Zhang, Y. Liu // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2014. Vol. 97, iss. 9. – P. 2702–2704.
94. *Asmi, D. Physical and Mechanical Characteristics of In-situ Alumina/calcium Hexaluminate Composites* / D. Asmi, I. M. Low // *Journal of materials science letters*. – 1998. – Vol. 17, iss. 20. – P. 1735–1738.
95. *Techniques of SrAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub> Platelets Formation in ZTA* / N. Belousova, S. Veselov, N. Cherkasova, A. Lazarev, R. Kuzmin, M. Perepyolkin // *In Applied Mechanics and Materials*. – 2015. – Vol. 788. – P. 246–251.
96. *Pezzotti, G. On the actual contribution of crack deflection in toughening platelet-reinforced brittle-matrix composites* / G. Pezzotti // *Acta metallurgica et materialia*. – 1993. – Vol. 41, iss. 6. – P. 1825–1839.
97. *Chen, P.-L. In-Situ Alumina/Aluminate Platelet Composites* / P.-L. Chen, I.-W. Chen // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1992. – Vol. 75, iss. 9. – P. 2610–2612.
98. *Burger, W. High Strength and Toughness Alumina Matrix Composites by Transformation Toughening and “In Situ” Platelet Reinforcement (ZPTA) - The New*

*Generation of Bioceramics / W. Burger, H.G. Richter // Key Engineering Materials. – 2000. – Vol. 192–195. – P. 545–548.*

99. Arab, A. *Effect of SrCO<sub>3</sub> addition on the dynamic compressive strength of ZTA / A. Arab, R. Ahmad, Z. A. Ahmad // International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials. – 2016. – Vol. 23, iss. 4. – P. 481–489.*

100. Oungkulsolmongkol, T. *Hardness and Fracture Toughness of Alumina-Based Particulate Composites with Zirconia and Strontia Additives / T. Oungkulsolmongkol, P. Salee-art, W. Buggakupta // Journal of Metals, Materials and Minerals. – 2010. – Vol. 20, iss. 2. – P. 71–78.*

101. *Slow crack growth and hydrothermal aging stability of an alumina-toughened zirconia composite made from La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped 2Y-TZP / F. Zhang, J. Chevalier, C. Olagnon, B. Van Meerbeek, J. Vleugels // Journal of the European Ceramic Society. – 2017. – Vol. 37, iss. 4. – P. 1865–1871.*

102. Tsukuma, K. *Mechanical Property and Microstructure of TZP and TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Composites / K. Tsukuma, T. Takahata // MRS Online Proceedings Library Archive. – 1986. – Vol. 78. – P. 123–135.*

103. *Damage-resistant SrO-doped Ce-TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites / R. A. Cutler, J. M. Lindemann, J. H. Ulvensøen, H. I. Lange // Materials & Design. – 1994. – Vol. 15, iss. 3. – P. 123–133.*

104. *In situ formation of LaAl<sub>11</sub>O<sub>18</sub> rodlike particles in ZTA ceramics and effect on the mechanical properties / R. Guo, D. Guo, Y. Chen, Z. Yang, Q. Yuan // Ceramics International. – 2002. – Vol. 28, iss. 7. – P. 699–704.*

105. Lee, S.J. *Densification and mechanical properties of multiphase composites fabricated by a polymer complexation rate / S.J. Lee, H. Lee, K. Cho // Journal of Ceramic Processing & Research. – 2005. – Vol. 6, iss. 1. – P. 85–89.*

106. Stevels, A.L.N. *Eu<sup>2+</sup> Luminescence in Hexagonal Aluminates Containing Large Divalent or Trivalent Cations / A.L.N. Stevels, A.D.M. Schrama-de Pauw // Journal of the Electrochemical Society. – 1976. – Vol. 123, iss. 5. – P. 691–697.*

107. Iyi, N. *Crystal chemistry of hexaaluminates: β-alumina and magnetoplumbite structures / N. Iyi, S. Takekawa, S. Kimura // Journal of Solid State*

*Chemistry*. – 1989. – Vol. 83, iss. 1. – P. 8–19.

108. Горяйнова, О.А. Эффективность диспергирования порошка  $Al_2O_3$  в бисерной мельнице / О.А. Горяйнова, Е.В. Мельникова, Р. И. Кузьмин // Современные техника и технологии : сб. докл. 20 междунар. науч.-практ. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых. В 3 т. – Томск : Томский политехнический университет, 2014. – Т. 2. – С. 21-22.

109. *Influence of  $Al_2O_3$ -slurries dispersion modes on ceramic sintering behavior* / N.Yu. Cherkasova, S.V. Veselov, N.S. Stukacheva, R.I. Kuzmin // *Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies: 5 intern. conf.* – Novosibirsk : IPC NSU, 2018. – P. 107.

110. ГОСТ 10779-78. Спирт поливиниловый. Технические условия. – Введ. 1980–01–01. – Москва : Изд-во стандартов, 1995. – 19 с.

111. *The Influence of Molding Powder Breakup on the Sintered Ceramic Quality* / N. Belousova, S. Veselov, R. Kuzmin, E. Melnikova // *Applied Mechanics and Materials*. – 2014. – Vol. 698. – P. 513–518.

112. Белоусова, Н.С. Влияние давления прессования и влажности пресс-порошка на структуру компактов керамического материала / Н.С. Белоусова, С.В. Веселов, Д.А Ануфриенко // Инновационные технологии и экономика в ТПУ, 2014. – Т. 1. – С. 339-341.

113. *Evaluating the Effectiveness of Axial and Isostatic Pressing Methods of Ceramic Granular Powder* / N. Belousova, S. Veselov, D. Anufrienko, O. Goryainova // *Applied Mechanics and Materials*. – 2014. – Vol. 698. – P. 472–477.

114. *Development Modes of Prior Free Sintering to Form a High-Density Fine Grain Ceramics after HIP* / S. Veselov, N. Belousova, R. Timarevskiy, N. Cherkasova // *Applied Mechanics and Materials*. – 2014. – Vol. 698. – P. 457–460.

115. Исследование влияния режимов выжигания органических связок на структуру плотной керамики / Р. С. Тимаревский, Н. Ю. Черкасова, Д. А. Ануфриенко; науч. рук. С. В. Веселов // Современные техника и технологии : сб. докл. 20 междунар. науч.-практ. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых. В 3 т. – Томск : ТПУ, 2014. – Т. 2. – С. 107–108.

116. ГОСТ 2409-2014. Огнеупоры. Метод определения кажущейся

плотности, открытой и общей пористости, водопоглощения. – Введ. 2015–09–01. – Москва : Стандартиформ, 2014. – 7 с.

117. *EN 843-1-2008 Advanced technical ceramics. Mechanical properties of monolithic ceramics at room temperature. Part 1: Determination of flexural strength.* – Введ 2008–08–01. – Германия : DIN, 2008. – 22 с.

118. *ISO 23146:2012. Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics). Test methods for fracture toughness of monolithic ceramics. Single-edge V-notch beam (SEVNB) method.* – Введ. 2016–05–15. – Ирландия : NSAI Standards, 2016. – 22 с.

119. *Niihara, K. Evaluation of  $K_{IC}$  of brittle solids by the indentation method with low crack-to-indent ratios / K. Niihara, R. Morena, D.P.H. Hasselman // Journal of materials science letters.* – 1982. – Vol. 1, iss. 1. – P. 13–16.

120. *Evans A.G., Charles E.A. Fracture Toughness Determinations by Indentation // Journal of the American Ceramic society.* – 1976. – Vol. 59, iss. 7–8. – P. 371–372.

121. ГОСТ 2999-75. Металлы и сплавы. Метод измерения твердости по Виккерсу. – Введ. 1976–07–01. – Москва : Изд-во стандартов, 1987. – 29 с.

122. *JMicroVision: Image analysis toolbox for measuring and quantifying components of high-definition images. Version 1.2. 7.* [электронный ресурс]. – URL: <https://jmicrovision.software.informer.com/1.2/> (дата обращения 23.03.2018)

123. *Douy, A. Crystallisation of spray-dried amorphous precursors in the SrO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system: a DSC study / A. Douy, M. Capron // Journal of the European Ceramic Society.* – 2003. – Vol. 23, iss. 12. – P. 2075–2081.

124. *Vishista K., Microstructural development of SrAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub> in alumina–strontia composites / K. Vishista, F.D. Gnanam // Journal of the European Ceramic Society.* – 2009. – Vol. 29, iss. 1. – P. 77–83.

125. *Microstructure and mechanical behaviour of SrO doped Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics / K. S. Chandra, M. Monalisa, C. V. Chowdary, G. Ghosh, D. Sarkar // Materials Science and Engineering: A.* – 2019. – Vol. 739. – P. 186–192.

126. *Phase transformation behavior and pseudoelastic deformation in SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> /*

*H. Matsuo, K. Ikeda, S. Hata, H. Nakashima, H. Yamada, C. N. Xu // Journal of Alloys and Compounds. – 2013. – Vol. 577. – P. S507–S516.*

127. *Chang, Y.-L. Phase Evolution During Formation of SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> from SrCO<sub>3</sub> and α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / AlOOH / Y.-L. Chang, H.-I. Hsiang, M.-T. Liang // Journal of the American Ceramic Society. – 2007. – Vol. 90, iss. 9. – P. 2759–2765.*

128. *Jacob, K.T. Thermodynamic properties of SrAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub> and SrAl<sub>4</sub>O<sub>7</sub> / K.T. Jacob, V. Shreyas // Journal of Materials Science. – Vol. 53, iss. 3. – P. 1723–1730.*

129. *Collection of phase diagrams. SrO-ZrO<sub>2</sub>. Data from Thermodata nuclear database. [электронный ресурс]. – URL: [http://www.crct.polymtl.ca/fact/phase\\_diagram.php?file=SrO-ZrO2.jpg&dir=TDnucl/](http://www.crct.polymtl.ca/fact/phase_diagram.php?file=SrO-ZrO2.jpg&dir=TDnucl/) (дата обращения 05.03.2019)*

130. *Strontium hexaaluminate/ZTA composites: Preparation and characterization / S. M. Naga, M. Elshaer, M. Awaad, A. A. Amer // Materials Chemistry and Physics. – 2019. – V. 232. – P. 23-27.*

131. *Effect of LaMgAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub> addition and temperature on the mechanical properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based ceramics / H. Tang, M. Fang, C. Tang, Z. Huang, H. Liu, H. Zhu, Y. Liu, X. Wu // Materials Science and Engineering: A. – 2016. – Vol. 655. – P. 160–167.*

132. Третьяков, Ю.Д. Твердофазные реакции / Ю. Д. Третьяков // Соросовский образовательный журнал. – 1999. – Vol. 4. – P. 35–39.

133. Балякин, К.В. Синтез цирконатов щелочноземельных металлов с применением механоактивации: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.21 / К. В. Балякин. – Новосибирск. – 2015. – 137 с.

134. *Observation of anisotropic oxygen diffusion in hexaaluminate / M. Machida, T. Shiomitsu, K. Eguchi, H. Arai, Y. Shimizu // Journal of Solid State Chemistry. – 1991. – Vol. 95, iss. 1. – P. 220–223.*

135. *Effect of nickel hexaaluminate mirror cation on structure-sensitive reactions during n-tetradecane partial oxidation / T. H. Gardner, D. Shekhawat, D. A. Berry, M. W. Smith, M. Salazar, E. L. Kugler // Applied Catalysis A: General. – 2007. – Vol. 323. – P. 1–8.*

136. *Catalytic properties and surface modification of hexaaluminate microcrystals for combustion catalyst* / M. Machida, A. Sato, T. Kijima, H. Inoue, K. Eguchi, H. Arai // *Catalysis today*. – 1995. – Vol. 26, iss. 3–4. – P. 239–245.
137. *Changes of Crystalline Phase and Catalytic Properties by Cation Substitution in Mirror Plane of Hexaaluminate Compounds* / H. Inoue, K. Sekizawa, K. Eguchi, H. Arai // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1996. – Vol. 121, iss. 1. – P. 190–196.
138. *Chen, Z. Microstructure and mechanical properties of in situ synthesized alumina/Ba- $\beta$ -alumina/zirconia composites* / Z. Chen, K. Chawla, M. Koopman // *Materials Science and Engineering: A*. – 2004. – Vol. 367, iss. 1–2. – P. 24–32.
139. *Domínguez, C. Microstructure development in calcium hexaluminate* / C. Domínguez, J. Chevalier, R. Torrecillas, G. Fantozzi // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2001. – Vol. 21, iss. 3. – P. 381–387.
140. *Structural evolution of ZTA composites during synthesis and processing* / C. Exare, J. M. Kiat, N. Guiblin, F. Porcher, V. Petricek // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2015. – Vol. 35, iss. 4. – P. 1273–1283.
141. *Carter, C.B. Ceramic materials: science and engineering* / C.B. Carter, M.G. Norton. – New York: Springer Science+Business Media, 2007. – 716 p.
142. *Chen, I.-W. Mobility control of ceramic grain boundaries and interfaces* / I.-W. Chen // *Materials Science and Engineering: A*. – 1993. – Vol. 166, iss. 1–2. – P. 51–58.
143. *Cahn, J.W. The impurity-drag effect in grain boundary motion* / J.W. Cahn // *Acta metallurgica*. – 1962. – Vol. 10, iss. 9. – P. 789–798.
144. *Hwang, S.-L. Grain Size Control of Tetragonal Zirconia Polycrystals Using the Space Charge Concept* / S.-L. Hwang, I.-W. Chen // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1990. – Vol. 73, iss. 11. – P. 3269–3277.
145. *Microstructure and properties of 3Y-TZP ceramic fabricated using PEG temporary binder* / S. Veselov, N. Cherkasova, R. Kuzmin, E. Drobyaz, A. Felofyanova, Y. Kalugina // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. – 2018. – Vol. 286, iss. 1. – P. 012022

146. Структура и механические свойства керамических материалов системы  $Al_2O_3-ZrO_2$  / С.В. Веселов, Н. С. Стукачева, Р. И. Кузьмин, Н. Ю. Черкасова, М. Ю. Перепелкин, А. Л. Мызь // Научный вестник Новосибирского государственного технического университета. – 2016. – Т. 4(65). – С. 207–217.

147. Вириал. Диоксид циркония, оксид алюминия и их соединения. [электронный ресурс]. – URL: <http://www.virial.ru/materials/95/> (дата обращения 10.04.2019)

148. Кингэри, У.Д. Введение в керамику / У.Д. Кингэри. – Москва: Стройиздат, 1967. – 499 с.

149. Kern, F. Reinforcement Mechanisms in Yttria-Ceria-Co-Stabilized Zirconia-Alumina-Strontium Hexaaluminate Composite Ceramics / F. Kern, A. Gommeringer // *Journal of Ceramic Science and Technology*. – 2018. – Vol. 98. – P. 93–98.

150. Papst, W. Effective thermal and thermoelastic properties of alumina, zirconia and alumina-zirconia composite ceramics / W. Papst, E. Gregorova // *New developments in materials science research*. – 2007. – P. 77-137

151. Фридман, Я.Б. Строение и анализ изломов металлов / Я.Б. Фридман, Т.А. Гордеева, А.М. Зайцев. Москва: Гос. научно-техн. изд-во машиностроит. лит., 1960. – 128 с.

152. Структура и трещиностойкость керамики на основе  $Al_2O_3$  и  $ZrO_2$  с добавкой  $SrAl_{12}O_{19}$  / Н.Ю. Черкасова, А.А. Батаев, С.В. Веселов, Р.И. Кузьмин, Н.С. Стукачева, Т.А. Зимоглядова // Письма о материалах. – 2019. –Т.9. – №2. – С.179-184

153. Влияние процентного содержания  $SrAl_{12}O_{19}$  на трещиностойкость алюмоциркониевой керамики / Н.Ю. Черкасова, А.А. Батаев, С.В. Веселов, Р.И. Кузьмин, А.В. Фелюфьянова, Л.С. Чемерис // Огнеупоры и техническая керамика. – 2019. – № 4-5. – С. 18–23.

154. Прохоренко, В.М. Профилактика и лечение гонартроза / В.М. Прохоренко, М.А. Садовой, С.М. Фоменко. – Новосибирск: АНО «Клиника НИИТО», 2009. – 444 с.

155. Буйкова, С.П. Пористая цирконевая керамика для эндопротезирования

костной ткани / С.П. Буякова, И.А. Хлусов, С.Н. Кульков // Физическая мезомеханика. – 2004. – № 7. Спец. выпуск. – С. 127–130.

156. Адрианов, Н. Т. Термическое старение керамики / Н. Т. Адрианов, Е. С. Лукин. – Москва: Металлургия, 1979. – 98 с.

157. ГОСТ Р ИСО 6474-2-2014. Имплантаты для хирургии. Керамические материалы. Часть 2. Композитные материалы на основе оксида алюминия высокой чистоты с усилением цирконием. – Введ. 2016–01–01. – Москва : Стандартинформ, 2015. – 15 с.

158. НефтеГазСервис. Крамика в запорной арматуре. [электронный ресурс]. – URL: <https://ngs-penza.ru/about/poleznaya-informatsiya/keramika-v-zapornoj-armature/> (дата обращения 17.04.2019).

159. Грановский, Г.И. Резание металлов: Учебник для машиностр. и приборостр. спец. вузов / Г.И. Грановский, В.Г. Грановский. — Москва: Высш. шк, 1985. – 304с.

# Патент на изобретение «Способ получения керамики»

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



**ПАТЕНТ**

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2571876

## СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КЕРАМИКИ

Патентообладатель(ли): *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Новосибирский государственный технический университет", НГТУ (RU)*

Автор(ы): *см. на обороте*

Заявка № 2014151238

Приоритет изобретения **18 декабря 2014 г.**

Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Российской Федерации **27 ноября 2015 г.**

Срок действия патента истекает **18 декабря 2034 г.**

Руководитель Федеральной службы  
по интеллектуальной собственности

*Г.И. Ивлиев* Г.И. Ивлиев



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

(19) **RU** (11) **2 571 876** (13) **C1**(51) МПК  
C04B 35/111 (2006.01)  
C04B 35/626 (2006.01)ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ(12) **ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

(21)(22) Заявка: 2014151238/03, 18.12.2014

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
18.12.2014

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 18.12.2014

(45) Опубликовано: 27.12.2015 Бюл. № 36

(56) Список документов, цитированных в отчете о  
поиске: RU 2486160 C1, 27.06.2013. RU 2483143  
C2, 27.05.2013. RU 2522487 C2, 20.07.2014. WO  
2012/176196 A1, 27.12.2012. EP 972755 B1,  
30.07.2003.

Адрес для переписки:

630073, г. Новосибирск, пр-т К. Маркса, 20,  
НГТУ

(72) Автор(ы):

Батаев Владимир Андреевич (RU),  
Веселов Сергей Викторович (RU),  
Тюрин Андрей Геннадиевич (RU),  
Белоусова Наталья Сергеевна (RU),  
Батаев Анатолий Андреевич (RU),  
Рахмянов Харис Магсуманович (RU),  
Шемякина Ирина Владимировна (RU),  
Аронов Анатолий Маркович (RU),  
Медведко Олег Викторович (RU),  
Медведко Виктор Степанович (RU),  
Черкасова Нина Юрьевна (RU),  
Мельникова Елена Викторовна (RU),  
Горяйнова Ольга Андреевна (RU),  
Тимаревский Роман Сергеевич (RU),  
Ануфриенко Дмитрий Андреевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего  
профессионального образования  
"Новосибирский государственный  
технический университет", НГТУ (RU)

## (54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КЕРАМИКИ

## (57) Формула изобретения

Способ получения керамики, заключающийся в синтезе алюмомагнезиальной шпинели, при котором смешивают оксид алюминия с реагентом в стехиометрическом соотношении и обжигают при режимах, обеспечивающих шпинелеобразование, из порошка шпинели и реагентов для получения керамики готовят суспензию, диспергируют, подвергают распылительной сушке с получением пресс-порошка со сферическими гранулами, формуют и обжигают, отличающийся тем, что в качестве реагента для синтеза шпинели используют карбонат магния, а для получения керамики используют смесь алюмомагнезиальной шпинели и оксида алюминия при следующем соотношении компонентов, мас. %:

алюмомагнезиальная шпинель в пересчете на оксид магния 0,1-0,3;

оксид алюминия - остальное;

причем обжиг керамообразующей смеси производят при температуре 1550-1650°C.

**Патент на полезную модель «Керамический композиционный материал»**

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



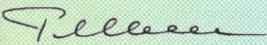
**ПАТЕНТ**  
 НА ПОЛЕЗНУЮ МОДЕЛЬ  
**№ 189195**

**КЕРАМИЧЕСКИЙ КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ**

Патентообладатель: *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Новосибирский государственный технический университет" (RU)*

Авторы: *см. на обороте*

Заявка № **2018139642**  
 Приоритет полезной модели **12 ноября 2018 г.**  
 Дата государственной регистрации в Государственном реестре полезных моделей Российской Федерации **15 мая 2019 г.**  
 Срок действия исключительного права на полезную модель истекает **12 ноября 2028 г.**

*Руководитель Федеральной службы по интеллектуальной собственности*  
 **Г.П. Ислюев**



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

(19) **RU** (11)**189 195**<sup>(13)</sup> **U1**(51) МПК  
C04B 35/119 (2006.01)ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

## (12) ОПИСАНИЕ ПОЛЕЗНОЙ МОДЕЛИ К ПАТЕНТУ

(52) СПК  
C04B 35/119 (2019.02); C04B 35/78 (2019.02); C04B 35/6455 (2019.02)

(21)(22) Заявка: 2018139642, 12.11.2018

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
12.11.2018

Дата регистрации:  
15.05.2019

Приоритет(ы):  
(22) Дата подачи заявки: 12.11.2018

(45) Опубликовано: 15.05.2019 Бюл. № 14

Адрес для переписки:  
630073, г. Новосибирск, пр. К. Маркса, 20,  
НГТУ

(72) Автор(ы):  
Веселов Сергей Викторович (RU),  
Тюрин Андрей Геннадиевич (RU),  
Рахмиянов Харис Магсуманович (RU),  
Иванцовский Владимир Владимирович (RU),  
Медведко Олег Викторович (RU),  
Кузьмин Руслан Изатович (RU),  
Аникеева Ирина Леонидовна (RU),  
Черкасова Нина Юрьевна (RU),  
Локтионов Александр Анатольевич (RU),  
Рахмиянов Андрей Харисович (RU),  
Батаев Владимир Андреевич (RU),  
Рахмиянов Константин Харисович (RU),  
Смирнов Александр Игоревич (RU)

(73) Патентообладатель(и):  
Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего  
образования "Новосибирский  
государственный технический университет"  
(RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете  
о поиске: US 2012/0163744 A1, 28.06.2012. RU  
2502705 C2, 27.12.2013. RU 2569525 C2,  
27.11.2015. US 8932971 B2, 13.01.2015.

## (54) КЕРАМИЧЕСКИЙ КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ

(57) Реферат:  
Полезная модель относится к керамическим  
композиционным материалам, в частности к  
дисперсно-упрочненным материалам,  
сочетающим высокую прочность,  
трещиностойкость и твердость, и может быть  
использована в медицине при производстве  
имплантатов.

Задача (технический результат) предлагаемой  
полезной модели заключается в разработке  
керамического композиционного материала,  
сочетающего высокую прочность,  
трещиностойкость и твердость.

Поставленная задача достигается тем, что  
композиционный керамический материал состоит  
из матрицы и трех видов упрочнителей: в качестве  
матрицы субмикронный (диапазон размеров от  
0,2 до 1 мкм) порошок оксида алюминия ( $Al_2O_3$ ),  
в качестве первого упрочнителя - армирующие  
субмикронные (диапазон размеров от 0,1 до 0,8  
мкм) частицы диоксида циркония ( $ZrO_2$ ), в  
качестве второго упрочнителя - пластинчатая  
фаза, состоящая из алюмината стронция  
( $SrAl_{12}O_{19}$ ), имеющая длину пластин от 1 до 5 мкм  
и ширину от 0,2 до 1 мкм, в качестве третьего

RU 1 8 9 1 9 5 U 1

RU 1 8 9 1 9 5 U 1

## Информационное письмо о результатах совместной работы с ООО ИХ «ЭкоНова»



**ООО ИХ "ЭкоНова"**  
630090, Новосибирск, ул. Инженерная, 28  
тел.: +7-383-207-84-70, факс: +7-383-207-84-71  
эл.-почта: [info@econova.ru](mailto:info@econova.ru) <http://www.econova.ru>

Исх. №74 от 31 июля 2019 г.  
на Ваш № \_\_\_\_\_ от \_\_\_\_\_

Проректору по научной работе  
Новосибирского государственного  
технического университета  
Вострецову А.Г.

### Информационное письмо

О результатах  
совместной работы

Настоящим письмом информируем Вас о том, что в результате совместной работы коллектива НГТУ и коллектива ООО ИХ «ЭкоНова» было разработано керамическое изделие – уплотняющая шайба статора шестипортового переключающего гидравлического крана, применяемого в конструкциях высокоэффективных жидкостных хроматографов, в частности, в «Миличром А-02», производимых ООО ИХ «ЭкоНова». Коллективом НГТУ в составе к.т.н. С.В. Веселова, Ю.Н. Амосовой, к.т.н. Стукачевой, Р.И. Кузьмина, Н.Ю. Черкасовой, А.О. Лазарева, А.В. Фелюфьяновой проведена научно-исследовательская работа по разработке технологии нового керамического материала для изготовления шайб статора.

В результате коллективом НГТУ были изготовлены опытные образцы. Данные образцы протестированы, испытаны и применены в конструкции гидравлического крана, выпускаемого ООО ИХ «ЭкоНова».

Результаты испытаний показали, что опытные образцы соответствуют техническим требованиям и не уступают зарубежным аналогам.

Заместитель генерального директора  
ООО ИХ «ЭкоНова»



*(Handwritten signature)*  
А.Н. Волков

## Акт промышленных испытаний результатов научно-исследовательской работы в ООО «Гло-Бел лаб»

«УТВЕРЖДАЮ»

Генеральный директор  
ООО «Гло-Бел лаб»



Николашев В.В.

2016 г.

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по научной работе  
НГТУ



Вострецов А.Г.

2016 г.

### АКТ

#### промышленных испытаний результатов научно-исследовательской работы

Научно-исследовательская работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Новосибирский государственный технический университет» (НГТУ). За основу разработки взяты результаты научных исследований, выполненных к.т.н. С.В. Веселовым, Ю.Н. Амосовой, Р.И. Кузьминым и Н.Ю. Черкасовой.

Исследования заключались в разработке составов защитных покрытий и технологических режимов их формирования на стальных изделиях. Разработанные составы представляют собой смеси керамических и металлокерамических порошков, которые обеспечивают необходимый уровень твердости и износостойкости поверхностного слоя рабочих поверхностей изделий при одновременно высокой коррозионной стойкости и адгезии с основным металлом. Адаптированная технология электрофоретического нанесения материала покрытия с последующим жидкофазным спеканием позволяет упрочнять изделия сложной формы и различного химического состава в мелкосерийном и серийном производстве.

На производственной базе Общество с ограниченной ответственностью «Гло-Бел лаборатория» были проведены испытания штоков плунжерных насосов с применением упрочняющего покрытия. Эксплуатация данных штоков предполагает работу в паре с уплотнением и направляющей втулкой в следующих условиях: давление жидкости до 100 МПа, класс чистоты жидкости 2 по ГОСТ 17216-2001, коррозионная активность соответствует раствору 100 г/л NaCl в воде. Основными факторами, приводящими к быстрому выходу изделий из строя,

являются: наличие твердых частиц в перекачиваемой жидкости, износ штока из-за трения о направляющую втулку и уплотнение, коррозионная активность жидкости.

Для проведения испытания была подготовлена партия штоков из нержавеющей стали 12Х18Н10Т содержащих на рабочей поверхности разработанное упрочняющее покрытие. Сравнительные испытания были проведены в условиях промышленной эксплуатации. В результате проведенных работ было установлено, что штоки выдержали испытание: при работе штоков с покрытием их износостойкость и коррозионная стойкость соответствует деталям, целиком изготовленным из твердого сплава и более чем в 5 раз (по показателю износостойкости) превосходит аналогичные изделия, выполненные из нержавеющей стали. Сравнение с изделиями, изготовленными из высокопрочной стали не производили в связи с их низкой коррозионной стойкостью в данных условиях.

На сегодняшний день предприятием изготовлено и реализовано 10 плунжерных насосов, укомплектованных штоками с покрытием.

Ведущий конструктор

ООО «Гло-Бел лаб»



А.В. Исупов

Зам. заведующего кафедрой

«Материаловедение в машиностроении»

НГТУ, д.т.н., профессор



В.А. Батаев

Доцент кафедры

«Материаловедение в машиностроении»

к.т.н.



С.В. Веселов

## Акт использования результатов диссертационной работы в учебном процессе

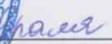
УТВЕРЖДАЮ

Первый проректор

Новосибирского государственного  
технического университета

д.т.н., профессор

Г. И. Расторгуев

 2019 г.

АКТ

использования результатов диссертационной работы  
аспиранта Н.Ю. Черкасовой в учебном процессе

В процессе подготовки диссертационной работы Черкасовой Нины Юрьевны проведен комплекс теоретических и экспериментальных исследований, посвященных установлению закономерностей формирования структуры композиционных керамических материалов системы  $Al_2O_3-ZrO_2$  с добавкой  $SrAl_{12}O_{19}$  и их взаимосвязи с механическими свойствами. Результаты исследований опубликованы в отечественных и зарубежных журналах, рекомендованных ВАК, а также представлены на всероссийских и международных конференциях.

Результаты диссертационной работы, полученные Черкасовой Н.Ю., используются в учебном процессе на механико-технологическом факультете Новосибирского государственного технического университета при подготовке бакалавров и магистров, обучающихся по направлению «Материаловедение и технологии материалов» и «Наноинженерия», в лекционных курсах и при выполнении лабораторных работ по дисциплинам «Основы технической керамики», «Наноструктурированные керамические материалы», «Прогрессивные материалы и технологии».

Декан механико-технологического  
факультета к.т.н., доцент

В.В. Янпольский