

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТОМСКИЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи

Задорожная Ольга Юрьевна

**РАЗРАБОТКА СОСТАВА И ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ
ИЗНОСОСТОЙКОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ
И ЦИРКОНИЯ, УСТОЙЧИВОЙ К НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ
ДЕГРАДАЦИИ**

Специальность 2.6.14 – Технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов

Диссертация

на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:

д.т.н., профессор

Хабас Т.А.

Томск – 2022

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ АЛЮМОЦИРКОНИЕВОЙ КЕРАМИКИ	13
1.1 Свойства циркониевых и алюмоциркониевых керамических материалов и основные области их применения	13
1.2 Перспективные направления повышения физико-механических свойств ZTA-керамики	21
1.2.1 Возможности применения совмещенных составов и технологий алюмоциркониевой керамики.....	23
1.2.2 Влияние режимов обжига на физико-механические свойства алюмоциркониевой керамики.....	33
1.3 Факторы, обуславливающие термическую устойчивость фазового состава керамики, и пути повышения стабильности физико- механических свойств керамики.....	37
ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ, МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И МЕТОДОЛОГИЯ РАБОТЫ.....	47
2.1 Материалы для проведения исследований	47
2.2 Методы исследования структуры и свойств образцов.....	50
2.2.1 Гранулометрический состав порошков и смесей	50
2.2.2 Удельная поверхность	51
2.2.3 Влажность и потери при прокаливании	52
2.2.4 Вязкость суспензий.....	52
2.2.5 рН суспензий	53
2.2.6 Сканирующая электронная микроскопия	53
2.2.7 Термогравиметрия и дифференциальный термический анализ.....	54
2.2.8 Рентгенофазовый анализ	54
2.2.9 Кажущаяся, относительная плотность и водопоглощение.....	55
2.2.10 Линейная усадка.....	56
2.2.11 Предел прочности при статическом изгибе	56
2.2.12 Микротвердость	56

2.2.13 Стойкость к абразивному износу	57
2.2.14 Профилометрия	58
2.2.15 Исследование низкотемпературной деградации алюмоциркониевой керамики	59
2.3 Методология проведения исследований	59
ГЛАВА 3. ВЛИЯНИЕ СООТНОШЕНИЯ ОСНОВНЫХ ОКСИДНЫХ СОСТАВЛЯЮЩИХ И ДОБАВОК НАНОПОРОШКОВ НА МИКРОСТРУКТУРУ, ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СВОЙСТВА АЛЮМОЦИРКОНИЕВОЙ КЕРАМИКИ..	
3.1 Анализ распределения частиц по размерам и морфологии исходных порошков основных оксидных составляющих	62
3.2 Технология подготовки керамических образцов.....	65
3.3 Микроструктура и физико-механические свойства образцов корундовой и ЗТА керамики с различным соотношением оксидных составляющих и с добавками нано-ZrO ₂	66
3.4 Износостойкость образцов корундовой и алюмоциркониевой керамики с различным соотношением оксидных составляющих и с добавками нано-ZrO ₂ .	74
Выводы по 3 главе.....	82
ГЛАВА 4. ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ ОБЖИГА НА МИКРОСТРУКТУРУ, СВОЙСТВА И НИЗКОТЕМПЕРАТУРНУЮ ДЕГРАДАЦИЮ АЛЮМОЦИРКОНИЕВОЙ КЕРАМИКИ	
4.1 Определение основных параметров двухстадийного спекания образцов корундовой и алюмоциркониевой (ЗТА) керамики	84
4.2 Микроструктура, фазовый состав и физико-механические свойства образцов керамики после спекания	88
4.3 Низкотемпературное старение образцов	95
Выводы по 4 главе.....	102
ГЛАВА 5. ТЕХНОЛОГИЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ИЗДЕЛИЙ ИЗНОСОСТОЙКОЙ КЕРАМИКИ.....	
5.1 Разработка состава органических добавок для пресс-порошков	104
5.2 Технологическая схема изготовления изделий износостойкой керамики...	115
5.3 Выводы по 5 главе.....	116
ГЛАВА 6. ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ.....	
6.1 Узлы затвора шарового крана Ду50	118

6.1.1 Испытание на работоспособность.....	120
6.1.2 Испытание на герметичность	121
6.2 Испытания штуцеров для дисковых задвижек	122
6.3 Испытания алюмоциркониевых сопел.....	124
6.4 Физико-механические свойства разработанной керамики.....	124
Выводы по 6 главе.....	125
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	126
ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ	127
СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ	130
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	131
ПРИЛОЖЕНИЕ 1	146
ПРИЛОЖЕНИЕ 2	150
ПРИЛОЖЕНИЕ 3	152
ПРИЛОЖЕНИЕ 4	154
ПРИЛОЖЕНИЕ 5	156

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность исследования: Конструкционные и функциональные керамические материалы на основе диоксида циркония обладают высокой прочностью, твердостью, трещиностойкостью, коррозионной и эрозионной стойкостью, стойкостью к тепловому удару. Но многие из привлекательных свойств циркониевой керамики, особенно вязкость разрушения и прочность, ухудшаются после длительного воздействия паров воды при средних температурах (30 – 300 °С) в процессе низкотемпературной деградации (Low-Temperature Degradation, LTD). Поэтому в настоящее время широкое применение в различных отраслях техники находят керамические материалы системы ZrO_2 – Al_2O_3 , благодаря уникальному сочетанию физико-механических свойств, высокой химической и термической стабильности, а также более низкой склонности к низкотемпературной деградации, с одной стороны, и коммерческой доступности – с другой.

Оксид алюминия, упрочненный диоксидом циркония (Zirconia Toughened Alumina, ZTA), является одним из наиболее широко используемых видов керамики на основе смешанных оксидов. Микроструктура алюмоциркониевой керамики может быть существенно усовершенствована путем распределения в матрице из микро- Al_2O_3 субмикронных или наноразмерных частиц ZrO_2 , что приводит к повышению физико-механических свойств. Проявление различных механизмов преобразования в упрочненной диоксидом циркония алюмооксидной керамике – удержание $t-ZrO_2$ в метастабильном состоянии в матрице после спекания и обеспечение прохождения индуцированной t - m -трансформации при уровне напряжений, не превышающем прочность материала при разрушении – до сих пор является предметом обсуждения и не выяснено в полной мере. Исследования по разработке составов и технологии керамики на основе оксидов алюминия и циркония, её физико-механических и эксплуатационных свойств и низкотемпературной деградации является актуальными.

Степень разработанности темы:

Получению плотной конструкционной корундовой керамики, а также керамики на основе оксидов алюминия и циркония посвящены работы отечественных ученых Лукина Е.С., Верещагина В.И., Кулькова С.Н., Буяковой С.П., Порозовой С.Е., зарубежных ученых Chinelatto, Massauro, Montanaro, Naglieri, Chevalier, Deville, Fantozzi, Bartolome и др. Особое внимание в этих работах уделяется влиянию химического и фазового состава керамики на физико-механические свойства.

Значительный вклад в развитие представлений о процессе двухстадийного спекания корундовой, циркониевой и алюмоциркониевой керамики внесли зарубежные ученые Bodisova, Galusek, Isobe, Loh, Duran, Tartaj, Chinelatto, C.J. Wang и др. Процесс двухстадийного спекания позволяет получить плотную керамику с мелкозернистой структурой и повышенными физико-механическими свойствами.

Явление низкотемпературного старения циркониевой и алюмоциркониевой керамики изучали американский ученый Lange, японские ученые Sato, Shimada, Yoshimura, немецкие ученые Guo и Schober, французские ученые Chevalier, Gremillard, Montagnac, итальянский ученый Pezzotti, английский ученый Fabris и др. В настоящее время установлены методы повышения устойчивости циркониевой керамики к низкотемпературной деградации: диспергирование второй фазы, уменьшение размера зерен, покрытие и модификация поверхности частиц ZrO_2 и др. Для алюмоциркониевой керамики было выявлено, что матрица Al_2O_3 может частично ингибировать трансформацию.

Исследования процессов низкотемпературного старения алюмоциркониевой керамики, где диоксид циркония выступает в качестве второй фазы, и влияние режимов спекания на низкотемпературную деградацию алюмоциркониевых материалов, практически не рассматриваются в научной литературе.

Объект исследования

Керамические материалы на основе оксидов алюминия и циркония различной степени дисперсности.

Предмет исследования

Физико-химические процессы формирования микроструктуры керамики на основе оксидов алюминия и циркония, в том числе с применением нанодисперсного компонента, процессы абразивного износа и низкотемпературного старения керамических изделий.

Цель работы: разработка состава и технологии получения износостойкой керамики на основе оксидов алюминия и циркония, устойчивой к низкотемпературному старению.

Для достижения поставленной цели сформулированы следующие **задачи:**

1. Исследование влияния соотношения Al_2O_3/ZrO_2 и добавок нано- ZrO_2 на фазовый состав, микроструктуру, физико-механические свойства и низкотемпературную деградацию алюмоциркониевой керамики.
2. Исследование влияния режима спекания и параметров двухстадийного спекания на микроструктуру, физико-механические свойства и низкотемпературную деградацию алюмоциркониевой керамики с различным содержанием ZrO_2 и добавками нано- ZrO_2 .
3. Разработка состава и технологии изготовления изделий из алюмоциркониевой керамики, устойчивой к низкотемпературному старению.
4. Реализация на практике научных результатов для разработки технологии изготовления износостойких алюмоциркониевых керамических изделий.

Научная новизна работы

1. Установлено, что при спекании до температуры 1630 °С в керамике алюмоциркониевого состава медианный размер частиц корунда снижается по мере увеличения количества ZrO_2 (стабилизированного 3 мол. % оксида иттрия) от 5,3 мкм для чисто корундового состава до 2,2 мкм для алюмоциркониевой

керамики с 30 % ZrO_2 , при этом медианный размер частиц диоксида циркония увеличивается от 1,1 мкм до 1,5 мкм вследствие увеличения числа собственных контактов частиц ZrO_2 . При изменении дисперсности порошка ZrO_2 с субмикронной на наноразмерную (состав с 15 % ZrO_2) фиксируется самый низкий медианный размер зерен (Al_2O_3 -1,61 мкм, ZrO_2 -0,89 мкм) и одновременно самое широкое распределение зерен Al_2O_3 и ZrO_2 по размерам по сравнению с алюмоциркониевой керамикой всех других составов.

2. Установлены количественные значения изменения моноклинной фазы в оксидноциркониевой составляющей керамики ZTA в результате фазовой t-m-трансформации ZrO_2 в процессе абразивного износа. Количество m- ZrO_2 уменьшается на величину от 12,1 % до 3,2 % при увеличении общего содержания ZrO_2 от 10 до 30 мас.%. Кроме того, частицы диоксида циркония, располагаясь по границам зерен корунда, препятствуют во время спекания их рекристаллизации, а в процессе износа способствуют уменьшению деформации кристаллической решетки α - Al_2O_3 . Уменьшение размера частиц оксида циркония от субмикронного до наноразмерного в составе алюмоциркониевой керамики с 15 мас. % $3YZrO_2$ повышает износостойкость в 1,5 раза.

3. Установлено, что обжиг по режиму двухстадийного спекания с параметрами $T_1=1560$ °C, 3 ч, $T_2=1460$ °C, 8 ч приводит к снижению размера зерен Al_2O_3 (в 1,2-2,8 раз) и ZrO_2 (в 1,4-1,5 раз) в структуре корундовой и ZTA керамики по сравнению с керамикой после спекания в одну стадию с параметрами $T=1630$ °C, 2 ч. Уплотнение структуры керамики происходит за счет длительной выдержки при сниженной температуре спекания ($T_2=1460$ °C). Прочность при изгибе образцов алюмоциркониевой керамики, спеченных по режиму двухстадийного спекания, на 12 % выше по сравнению с образцами после обжига в одну стадию.

4. Установлено, что при низкотемпературной автоклавной обработке (гидротермальном старении) в течение 24 ч ($P = 10$ бар, $T = 180$ °C; и $P = 20$ бар, $T = 210$ °C) количество трансформируемого в m-фазу ZrO_2 увеличивается прямо пропорционально содержанию ZrO_2 в алюмоциркониевой керамике и повышению давления и температуры при обработке. При этом:

- для образцов ZTA с содержанием ZrO_2 10-15 % прочность при изгибе, по мере повышения давления и температуры при низкотемпературном старении, возрастает при увеличении количества $m-ZrO_2$ в оксидноциркониевом компоненте керамики, причем для образцов, прошедших обжиг по режиму двухстадийного спекания, ее значения на 7-21 % выше, чем для образцов, прошедших обжиг по режиму одностадийного спекания.

- для образцов ZTA с содержанием ZrO_2 30 % и более при обжиге по режиму одностадийного спекания прочность образцов при изгибе возрастает до порога перколяции, который составляет 17-18 мас. % $m-ZrO_2$ в составе керамики, после чего происходит резкое падение прочности. Для образцов аналогичного состава, прошедших обжиг по режиму двухстадийного спекания, в m -фазу переходит меньшее количество диоксида циркония.

Теоретическая значимость работы заключается в развитии представлений о роли малых количеств нанодисперсного оксида циркония при формировании микроструктуры износостойкой алюмоциркониевой керамики, влиянии режимов спекания на микроструктуру и свойства керамики и о влиянии этих факторов на термическое старение керамики.

Практическая значимость и реализация результатов работы:

Разработан состав и технология получения износостойкой керамики, устойчивой к низкотемпературной деградации; проведены успешные испытания изделий из алюмоциркониевой керамики составов 85 % Al_2O_3 -15 % ZrO_2 , 70 % Al_2O_3 -30% ZrO_2 , 70 % Al_2O_3 -30% ZrO_2 +5 % нано- ZrO_2 , изготовленных в рамках работ по теме диссертации; теоретические и экспериментальные данные, полученные при выполнении диссертационной работы, используются при изготовлении износостойких изделий (сопла абразивоструйные, штуцеры для дисковых задвижек) и керамических деталей запорной арматуры (узлы затвора шарового крана) на АО «НЭВЗ-КЕРАМИКС» (Новосибирск).

Методология работы

Исходя из рабочей гипотезы о том, что свойства алюмоциркониевой керамики, такие как износостойкость и устойчивость к низкотемпературной деградации, зависят от соотношения компонентов, размера зерен Al_2O_3 и ZrO_2 , фазового состава диоксида циркония, в работе проводилось установление оптимального режима спекания для получения механически прочной износостойкой керамики и исследование влияния двухстадийного спекания на микроструктуру и низкотемпературную деградацию керамики.

Методы исследования:

Для исследования свойств исходных материалов и конечных продуктов применялись современные методы: термогравиметрия и дифференциальный термический анализ, рентгенофазовый анализ, растровая электронная микроскопия, определение гранулометрического состава порошков и смесей методом лазерной дифракции, определение микротвердости, профилометрия, определение стойкости к абразивному износу, автоклавная обработка. Основные физико-химические свойства керамики (усадка, пористость, плотность, микротвердость, предел прочности при сжатии и изгибе) определялись согласно требованиям соответствующих ГОСТов.

Положения, выносимые на защиту:

1. Положение о влиянии соотношения $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ (количество ZrO_2 в диапазоне 10-30 мас.%) и добавок нано- ZrO_2 на распределение по размерам зерен Al_2O_3 и ZrO_2 в микроструктуре алюмоциркониевой (ZTA) керамики после спекания при температуре 1630 °С с выдержкой в течение двух часов.
2. Положение о влиянии соотношения $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ (количество ZrO_2 в диапазоне 10-30 мас.%) и добавок нано- ZrO_2 в ZTA керамике на изменение структуры и фазового состава керамики в процессе ускоренной абразивной обработки.
3. Положение о влиянии снижения температуры спекания с последующей низкотемпературной выдержкой на фазовый состав, микроструктуру и физико-механические свойства корундовой и ZTA керамики.

4. Положение о влиянии соотношения $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ и снижения температуры спекания с последующей низкотемпературной выдержкой на фазовый состав и физико-механические свойства ZTA керамики после низкотемпературного старения.

Степень достоверности результатов работы обеспечивается проведением экспериментов на современном оборудовании с достаточной воспроизводимостью, таких как лазерный анализатор частиц Analysette 22 NanoTec plus (Fritsch GmbH, Германия), рентгеновский дифрактометр D8 Advance (Bruker, Германия), синхронный термоанализатор STA 449F3A-0010-M (NETZSCH, Германия); статистической обработкой полученных данных с заданной вероятностью, необходимым количеством повторных испытаний; положительными результатами промышленного внедрения составов и технологии изготовления изделий из износостойкой алюмоциркониевой керамики. Полученные результаты не противоречат имеющимся данным в мировой литературе в области исследований керамических материалов.

Апробация работы. Материалы диссертационной работы доложены и обсуждены на конференциях всероссийского и международного уровней: III Международной специализированной конференции КерамСиб (г. Новосибирск, 2011); IV Международной специализированной конференции КерамСиб (г. Москва, 2012); XX Международной научно-технической конференции «Конструкции и технологии получения изделий из неметаллических материалов» (г. Обнинск, 2013), Международной конференции «Материалы и технологии новых поколений в современном материаловедении» (г. Томск, 2016); Всероссийской конференции с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе». (г. Суздаль, 2018); Всероссийской конференции с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе» (г. Черноголовка, 2019), XXI Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» (г. Томск, 2020), XXII Международной научно-практической

конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» (г. Томск, 2021).

Публикации. Основные результаты диссертации отражены в 24 печатных работах, включая 11 работ в рецензируемых журналах из перечня ВАК, в том числе 7 работ, индексируемых в Scopus и Web of Science, и в 13 тезисах докладов всероссийских и международных конференций.

Личный вклад автора Соискателем совместно с научным руководителем определены цель и задачи исследования, выбраны основные направления исследований. Автором сделан анализ научно-технической литературы, проведены экспериментальные работы, обработаны и интерпретированы результаты исследований, представлены в виде научных публикаций.

Структура и объем диссертационной работы. Диссертация состоит из введения; шести глав, основных выводов по работе, заключения, списка используемой литературы из 142 наименований. Работа изложена на 157 листах машинописного текста, содержит 22 таблицы и 51 рисунок.

ГЛАВА 1. ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ АЛЮМОЦИРКОНИЕВОЙ КЕРАМИКИ

1.1 Свойства циркониевых и алюмоциркониевых керамических материалов и основные области их применения

Существующие в настоящее время промышленные процессы требуют применения износостойких материалов для предотвращения или уменьшения износа и сокращения времени простоя оборудования, работающего в контакте с абразивной средой, а также для повышения производительности и увеличения ресурса работы оборудования. Конструкционная керамика имеет высокий потенциал для использования в качестве износо- и коррозионностойкого материала различных рабочих частей оборудования для добычи, переработки, транспортировки, сбора пыли, в системах трубопроводов горнодобывающей промышленности, работающих в абразивосодержащей среде, так как обладает высокой твердостью, химической инертностью, износостойкостью, а также допускает возможность работы в высокотемпературных условиях. Технологические особенности создания высокоплотной износостойкой керамики на основе частично стабилизированного диоксида циркония, оксида алюминия, смеси этих оксидов, плотных и пористых материалов из оксида алюминия, циркония, магния, карбида кремния и других материалов активно изучались рядом отечественных авторов [1-3]. В их работах также показаны перспективы применения новых керамических материалов для решения современных научных и технических задач.

Для изготовления износостойких деталей наряду с другими видами широко используется циркониевая и алюмоциркониевая керамика [4, 44]. Керамика из диоксида циркония обладает высокой твердостью, коррозионной и эрозионной стойкостью, а также имеет высокие значения прочности и трещиностойкости. Из этого вида керамики изготавливаются датчики кислорода, топливные элементы из-за проводимости ионов кислорода и зубные протезы из-за высоких значений

механических свойств и эстетичности и биосовместимости. Кроме того, диоксид циркония является распространенным огнеупорным материалом и используется в составе теплозащитных покрытий [4-6]. Большая концентрация вакансий, вызванная компенсацией заряда вследствие легирования диоксида циркония разновалентными ионами, приводит к исключительно высокой ионной проводимости и самой низкой в ряду оксидных керамик теплопроводности, не снижающейся с повышением температуры, что позволяет использовать циркониевую керамику как материал для высокотемпературной изоляции.

Конструкционные материалы адиабатных двигателей (без системы охлаждения с высоким КПД) должны быть устойчивы в области рабочих температур 1300-1500 К, иметь прочность при изгибе не менее 800 МПа и коэффициент интенсивности напряжений не менее $8 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$. Этим требованиям удовлетворяет керамика на основе ZrO_2 . Наиболее активно разработки в области усовершенствования керамических двигателей осуществляются в Японии и США [5].

Износостойкость диоксида циркония примерно в 10 раз выше, чем оксида алюминия. Рекордные для оксидной керамики прочностные свойства и большой удельный вес позволяют использовать ее в качестве замены стальных мелющих шаров и футеровки мельниц. Кроме того, керамика из ZrO_2 обладает отличной химической стойкостью к кислотам и щелочам, к расплавам щелочей, стеклом расплавленных металлов (за исключением H_2SO_4 и HF) с практически полным отсутствием смачиваемости. ТКЛР диоксида циркония близок к ТКЛР металлов и поэтому его активно используют как износостойкое покрытие, на прочность которого не влияет изменение температуры внешней среды.

Таким образом, можно выделить следующие основные области применения циркониевой керамики.

– в машиностроении: режущий инструмент; фильеры; сопла; подшипники скольжения; ролики для проката; футеровка мельниц, гидроциклонов, бетономешалок, транспортеров, экструдеров, труб и прочего изнашиваемого оборудования; мелющие тела, износостойкие защитные покрытия.

- в энергетике: твердые электролиты в топливных элементах; ионные химические источники тока; мембраны для солнечных батарей; покрытия деталей турбин; нагреватели;
- в химической промышленности: носители катализаторов; фильтры-ионообменники; сорбенты; жаростойкие эмали; термозащитные покрытия.
- в металлургии: тигли; огнеупоры; датчики контроля окисленности жидкой стали; датчиков термодинамической активности кислорода (в атомной промышленности); распылители.
- в медицине: протезы (зубные каркасы, эндопротезы и др.); ингаляторы; скальпели.
- в электронике: детали датчиков кислорода; лезвийный инструмент для оптоволокна; сенсоры, датчики влажности [4, 5].

Диоксид циркония обладает полиморфизмом: он существует в трех кристаллических модификациях: моноклинной (М), тетрагональной (Т) и кубической (С). Параметры кристаллической решетки различных модификаций диоксида циркония приведены в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Параметры кристаллической решетки различных модификаций диоксида циркония [7]

Кристаллическая структура	Моноклинная	Тетрагональная	Кубическая
Параметры структуры	a = 5,156 А b = 5,191 А c = 5,304 А $\beta = 98,9^\circ$	a=b=5,094А c=5,177А	a=b=c=5,124 А
Плотность, кг/м ³	5830	6100	6090

При комнатной температуре ZrO_2 стабилен в моноклинной фазе и переходит при нагревании в тетрагональную фазу при температуре порядка 1170 °С, в кубическую фазу – при температуре порядка 2300 °С. Фактически и тетрагональная, и моноклинная фазы могут быть представлены, как производные

от кубической фазы, которая имеет структуру флюорита (рис. 1.1). Тетрагональная фаза образуется из кубической путем специфической перестройки кислородной кубической подрешетки (при которой одна половина атомов кислорода смещается относительно другой) и удлинения элементарной ячейки в направлении смещения атомов кислорода. Моноклинная фаза образуется из тетрагональной путем сдвиговой деформации всей элементарной ячейки с некоторым изменением длин ее сторон [8].

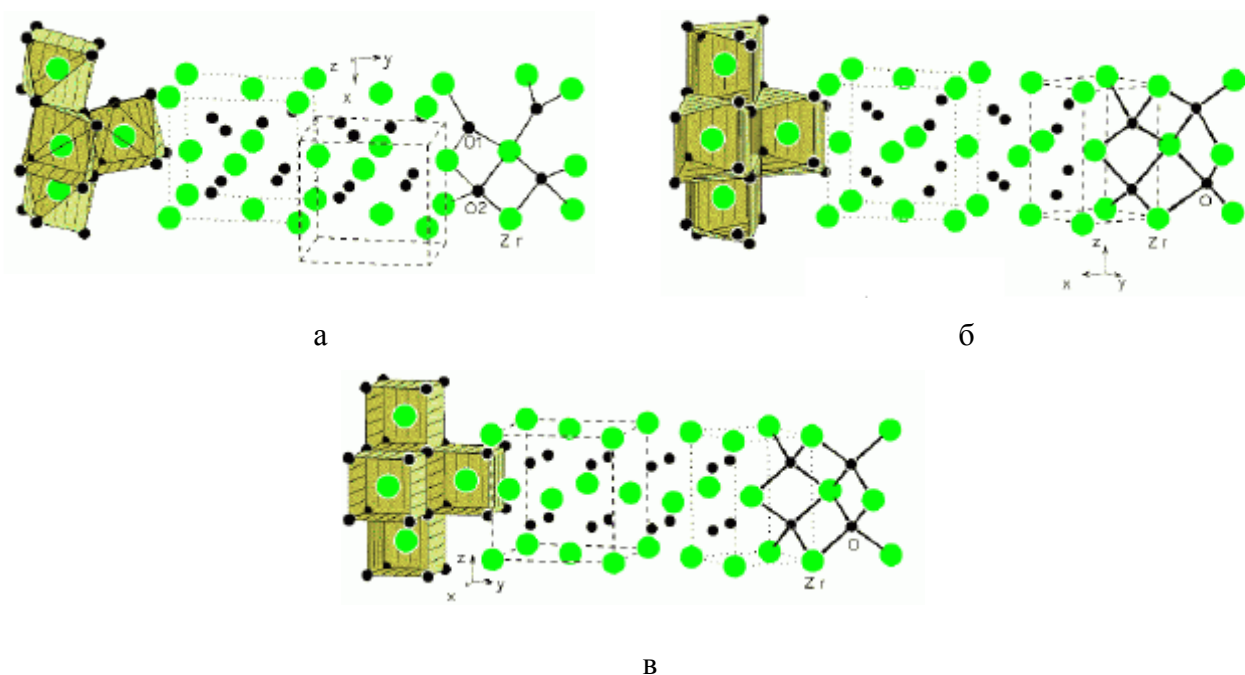


Рисунок 1.1 – Кристаллические модификации диоксида циркония:

а – моноклинная, б – тетрагональная, в – кубическая [8,9]

Фазовые преобразования диоксида циркония обратимы: переход из t- в m- фазу ZrO_2 при охлаждении сопровождается объемным расширением на 4-5 %, что приводит к образованию трещин и структурных дефектов. Обратимый характер полиморфных превращений, сопровождающийся изменением объема изделия, долгое время служил препятствием при производстве изделий из диоксида циркония.

Расширение кислородной позиции способствует созданию устойчивой флюоритовой структуры в широком интервале температур и достигается

замещением части ионов Zr^{4+} на ионы большего радиуса (Ce^{4+} , Th^{4+}), или созданием вакансий в анионной подрешетке в результате замещения Zr^{4+} ионами меньшей валентности (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Y^{3+} , Sc^{3+}). Малые размеры радиуса иона, например, $0,78\text{Å}$ для Mg^{2+} , менее благоприятны для устойчивости таких твердых растворов. Если стабилизирующим оксидом является Y_2O_3 , для создания одной кислородной вакансии необходимо ввести два иона Y^{3+} в катионную подрешетку. В результате образуется сложный комплекс ($Y'_{Zr}V''_oY'_{Zr}$), в котором два иона иттрия связаны с одной вакансией кислорода. Подобные комплексы при механическом воздействии на материал могут вести к неупругой релаксации посредством диффузии в энергетически выгодные позиции и к дополнительной устойчивости флюоритовой структуры.

Таким образом, оптимальные условия стабилизации ZrO_2 соответствуют сочетанию трехвалентности вводимого в его кристаллическую решетку катиона и достаточной близости радиуса катиона с радиусом Zr^{4+} ($0,87\text{Å}$). Это положение подтверждается на примере стабилизации ZrO_2 оксидом иттрия (Y^{3+} , $1,06\text{Å}$) и оксидами РЗМ. Высокотемпературные фазы при определенных добавках стабилизаторов и режимах охлаждения могут существовать при низких температурах без распада [10, 11]. Добавление 2-3% моль. % Y_2O_3 в качестве стабилизирующего агента для ZrO_2 позволяет получать керамический материал, состоящий из 100% метастабильных тетрагональных частиц – Y-TZP (Yttrium-Tetragonal Zirconia Polycrystal). Керамика на основе Y-TZP показывает исключительные механические и физические свойства. Показатели прочности на изгиб и трещиностойкости превосходят характеристики всех протестированных до сих пор керамических материалов.

Тем не менее, многие из привлекательных свойств циркониевой керамики, особенно вязкость разрушения и прочность, ухудшаются после длительного воздействия паров воды при средних температурах ($30\text{--}300\text{ }^\circ\text{C}$) в процессе низкотемпературной деградации (Low-Temperature Degradation – LTD), первоначально идентифицированной более двух десятилетий назад. Это особенно критично для применения в медицине, при изготовлении имплантатов и зубных

протезов. Тот же самый процесс может происходить и в циркониевых керамиках, используемых в других областях применения, например, для теплозащитных покрытий, после длительного воздействия при высокой температуре [13].

Поэтому в настоящее время уделяется пристальное внимание керамическим композиционным материалам системы $ZrO_2-Al_2O_3$. Понятие «композиционный» в данном случае относится к сочетанию, в макроскопических масштабах, двух или более материалов, различных по составу, морфологии и физико-механическим свойствам [14, 15].

Фазовая диаграмма состояния системы $Al_2O_3-ZrO_2$ приведена на рис. 1.2.

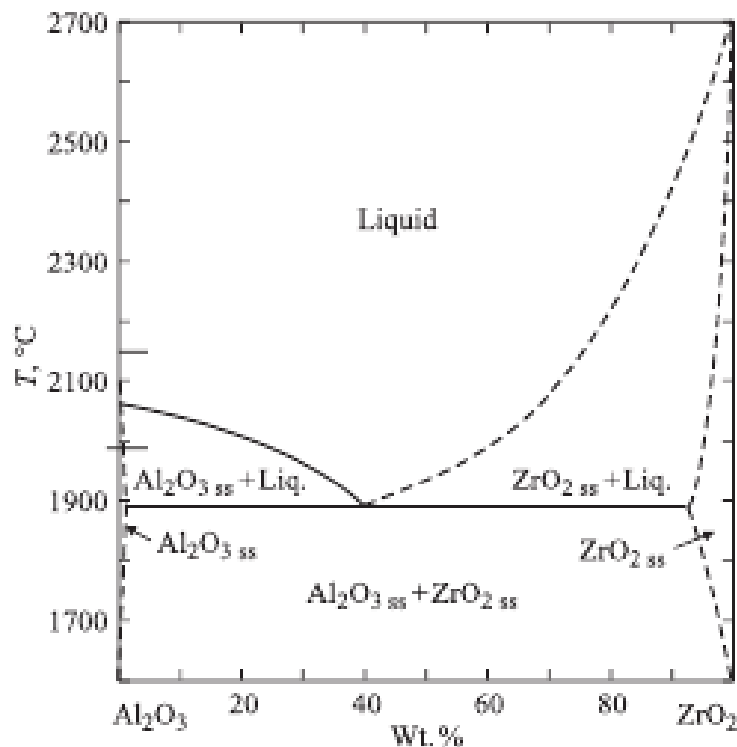


Рисунок 1.2 – Равновесная фазовая диаграмма системы $Al_2O_3-ZrO_2$ [122]

В равновесных условиях даже при высоких температурах Al_2O_3 в крупнокристаллическом состоянии обладает очень ограниченной растворимостью в решетке диоксида циркония (рис. 1.2). В свою очередь, в аналогичных условиях диоксид циркония в крупнокристаллическом состоянии и твердые растворы стабилизированного диоксида циркония, такие как $ZrO_2(Y)$, также обладают малой растворимостью в решетке Al_2O_3 , как видно из рис. 1.2. Исследование

систем с ограниченной взаимной растворимостью, таких как $ZrO_2-Al_2O_3$, является актуальной задачей, поскольку данные системы, благодаря уникальному сочетанию физико-механических свойств, находят широкое применение в различных отраслях техники [122]. Эти керамические материалы можно условно разделить на три основные группы.

1. Керамика на основе Al_2O_3 , в которой в качестве упрочняющей фазы распределены дисперсные частицы ZrO_2 (ZTA – Zirconia Toughened Alumina).
2. Керамика на основе ZrO_2 с введением Al_2O_3 для снижения роста зерна циркониевой матрицы при спекании, а также повышения термической стабильности и твердости (AFZ – Alumina Fused Zirconia).
3. Керамические материалы состава, близкого к эвтектическому [16].

Оксид алюминия, упрочненный диоксидом циркония (ZTA), является одним из наиболее широко используемых видов керамики на основе смешанных оксидов. ZTA-композиты широко используются для изготовления износостойких деталей и режущих инструментов, благодаря сочетанию высокой прочности, твердости, трещиностойкости и сопротивления истиранию [4]. Из этого материала изготавливаются: режущий и сверлильный инструмент, элементы запорной арматуры (шаровые клапаны и седла, керамические диски); пары трения (благодаря высокой износостойкости в контакте со сталью), детали автомобилей, камни для часов и элементы точной механики, например подшипники; износостойкие детали различного назначения: керамические мелющие тела (цилиндры и шары) для измельчения порошков, а также футеровки мельниц (износ при измельчении глинозема - менее 0,01% в час, что на 1-1,5 порядка меньше износа уралита); насадки для распыления абразивов.

В табл. 1.2 приведены состав и свойства основных марок режущей керамики в России и за рубежом. Как видно из таблицы, режущий инструмент на основе керамики ($Al_2O_3+ZrO_2$) обладает высокими значениями твердости и прочности [10].

Таблица 1.2 – Состав и свойства основных марок режущей керамики [10]

Фирма-изготовитель	Марка	Основная фаза	Твердость		Прочность при изгибе, МПа	Плотность, г/см ³	Средний размер зерен, мкм
			HRA	HV			
ВНИИТС* (Россия)	ВО-13	Al ₂ O ₃	92	-	450-500	3,96	1-3
	ВОК-60	Al ₂ O ₃ +TiC	94	-	600-650	4,25	1-3
Feldmuhle (Германия)	SN-60	Al ₂ O ₃ +ZrO ₂	-	2200	600	3,97	2
	SN-20	Al ₂ O ₃ +TiC	-	2100	600	4,28	2
	SN-100	Si ₃ N ₄ +Y ₂ O ₃	-	1700	800	3,3	-
Hertel Германия	АС-5	Al ₂ O ₃ +ZrO ₂	-	1700	500	4,0	1,8
	МС-2	Al ₂ O ₃ +TiC	-	2000	-	4,25	-
	НС-1	Si ₃ N ₄	-	1500	800	3,3	-
Sandvik Cerament (Швеция)	СС-620	Al ₂ O ₃ +ZrO ₂	-	1650	-	-	2-3
	СС-650	Al ₂ O ₃ +ZrO ₂ +TiO ₂	-	1800	400-500	4,27	-
	СС-680	Si ₃ N ₄	91,2	1500	-	-	-
Krupp-Widia (Германия)	Widalox	Al ₂ O ₃ +ZrO ₂ +TiO ₂	-	1730	650	4,12	-
NGK (США)	СХ-2	Al ₂ O ₃ +TiN	-	-	750	4,15	-
Россия	Эльбор	BN	-	-	700	3,45	-

*Всероссийский научно-исследовательский проектный институт твердых сплавов и тугоплавких металлов

Кроме того, керамика ZTA все более широко применяется в качестве конструкционного материала для биомедицинских имплантатов, таких как головки эндопротезов тазобедренного и коленного суставов. Ключевым вопросом для таких имплантатов является увеличения срока их службы, который в настоящее время составляет около 10 лет. С учетом увеличения продолжительности жизни, а также растущего спроса для более молодых и активных пациентов, имплантаты должны обладать сроком службы более 30 лет. По этим причинам, научные исследования в настоящее время сосредоточены на разработке новых материалов, характеризующихся высокой прочностью и ударной вязкостью, оптимальными трибологическими свойствами и долгосрочной биосовместимостью. ZTA-керамика продемонстрировала свою эффективность в области ортопедии [14].

1.2 Перспективные направления повышения физико-механических свойств ZTA-керамики

Критерии оптимизации состава, структуры и свойств конструкционной керамики приведены на рис. 1.3.



Рисунок 1.3 – Критерии оптимизации состава, структуры и свойств конструкционной керамики [10]

1.2.1 Возможности применения совмещенных составов и технологий алюмоциркониевой керамики

ZTA-композиты (керамика на основе оксида алюминия, упрочненная диоксидом циркония) получают путем смешивания порошков, при этом основной задачей является получение однородной микроструктуры спеченного материала. Наличие агрегатов диоксида циркония приводит к локализованным участкам, подверженным низкотемпературной деградации, в то время как зерна оксида алюминия могут способствовать распространению трещины. Для обеспечения более высоких значений механических свойств в этом материале необходимо обеспечить высокую плотность матрицы и оптимизировать микроструктуру частиц диоксида циркония таким образом, чтобы его максимальное количество находилось в метастабильной t-фазе [17].

Композиционные материалы ZTA и AFZ (керамика на основе ZrO_2 с введением Al_2O_3) имеют более высокие значения прочности, чем монофазные материалы, как показано в таблице 1.3. Однако, в случае AFZ (матрица из диоксида циркония), проблема, связанная с гидротермальной стабильностью, приводит к необходимости стабилизации диоксида циркония иттрием. С другой стороны, твердость ZTA-керамики (матрица из оксида алюминия) больше, что приводит к более высокой износостойкости. Самые высокие значения физико-механических свойств зафиксированы у наноразмерной алюмоциркониевой керамики (NZTA) [15, 18].

Таблица 1.3 – Физико-механические свойства корундовой, циркониевой керамики, циркониевой керамики, упрочненной оксидом алюминия (AFZ), керамики на основе оксида алюминия, упрочненной диоксидом циркония (ZTA), и наноразмерной алюмоциркониевой керамики NZTA [15]

Физико-механические свойства	Оксид алюминия (корунд)	Диоксид циркония	AFZ	ZTA	NZTA
Вязкость разрушения (трещиностойкость), МПа*√ м	4	7	5-6	7-8	10
Предел прочности по усталостным напряжениям (K_{I0}), МПа*√ м	2,5	3,5	2,5-3	5-6	7
Твердость (H_V)	1800	1200	1300	1700	1700
Гидротермальная стабильность	Высокая	Низкая	Средняя	Высокая	Высокая

После спекания механической смеси $Al_2O_3-ZrO_2$ с объемным содержанием ZrO_2 менее 20 мас.% образуется жесткая корундовая матрица, удерживающая дисперсные включения $t-ZrO_2$. Это обусловлено высоким модулем упругости и меньшим по сравнению с ZrO_2 тепловым расширением корунда, вследствие чего частицы $t-ZrO_2$ находятся в поле сжимающих напряжений и остаются стабильными после охлаждения спеченного материала. Стабильность частиц $t-ZrO_2$ зависит также от их размера: нелегированные зерна $t-ZrO_2$ в корундовой матрице превращаются в $m-ZrO_2$ при $20^\circ C$, если их размер превышает 0,6 мкм. Более крупные зерна трансформируются в m -фазу при повышенных температурах по сравнению с мелкими, максимальный прочностной эффект показывает система 85 об. % Al_2O_3 – 15 об. % ZrO_2 . Очень важным здесь является практически полное отсутствие взаимной растворимости компонентов, что исключает появление в материале промежуточных нежелательных фаз [18, 19].

В этой системе глинозем обеспечивает высокую прочность и твердость, тогда как диоксид циркония в тетрагональной фазе проявляет эффект упрочнения

благодаря контролируемой трансформации в моноклинную фазу. Помимо t - m -трансформации, инициирующей основной механизм — трансформационного упрочнения, могут играть роль другие механизмы, например, образования микротрещин, экранирования и блокирования распространяющихся трещин [20].

Механизм образования микротрещин реализуется в ZTA-керамике с нестабилизированным диоксидом циркония, который переходит в моноклинную фазу при охлаждении. Это приводит к образованию сети микротрещин в матрице из оксида алюминия, что обеспечивает высокую трещиностойкость, но низкую прочность [21]. Снижение прочности ZTA в указанном случае вызвано понижением модуля упругости матрицы. С другой стороны, напряжение, вызванное t - m -преобразованием, возникает в ZTA-керамике, если диоксид циркония в структуре керамики тонко диспергирован, находится в тетрагональной фазе и трансформируется в моноклинную фазу при зарождении трещины. Фазовое превращение, сопровождающееся объемным расширением ($\sim 4\%$) и сдвиговой деформацией ($\sim 6\%$), обеспечивает сжимающее напряжение, которое действует, чтобы уменьшить и в конечном итоге остановить дальнейшее распространение трещины [22, 23].

Сущность проявления различных механизмов преобразования в упрочненной диоксидом циркония алюмооксидной керамике – удержание t - ZrO_2 в метастабильном состоянии в матрице и обеспечение прохождения t - m -трансформации в поле напряжений распространяющейся трещины при уровне напряжений, не превышающем прочность материала при разрушении. Таким образом, это преобразование действует как механизм блокирования трещины. Эти условия могут выполняться посредством контроля количественного и дисперсного состава, использования стабилизатора для ZrO_2 (который сдвигает критический размер частиц, необходимый для удержания ZrO_2 в тетрагональной фазе, в сторону увеличения), а также путем сдвига температуры трансформации к комнатной температуре, что способствует предотвращению самопроизвольного перехода $t \rightarrow m$ - ZrO_2 во время охлаждения керамики от температуры спекания [4].

Автором работы [24] установлено влияние микроструктуры на физико-механические свойства ZTA-керамики с содержанием 1, 3 и 5 об. % нано-ZrO₂. Отмечено снижение относительной плотности спеченных образцов с повышением содержания диоксида циркония из-за агломерации порошка диоксида циркония на этапе приготовления шихты. Наличие агломератов приводит к образованию в структуре керамики после спекания рекристаллизованных зерен диоксида циркония, количество которых возрастает с увеличением содержания ZrO₂. Установлено также, что увеличение ZrO₂ от 0 до 5 об. % приводит к росту микротвердости на 8 %, прочности на изгиб на 11 % и износостойкости на 23 %.

В работе [25] установлено, что скорость износа образцов, изготовленных из Al₂O₃, армированного стабилизированным диоксидом циркония (3Y-TZP) в количестве 22 об. %, примерно в два раза ниже, чем образцов, содержащих 14 и 7 об.% 3Y-TZP. Этот результат объясняется с точки зрения кластера, формирующегося выше порога перколяции. Выше критического количества 3Y-TZP, составляющего 16 об. %, что соответствует порогу перколяции, в структуре алюмоциркониевой керамики формируется непрерывный кластер частиц диоксида циркония. В частном случае, при износе доминирует перколяционный механизм упрочнения, и t-m-преобразование диоксида циркония создает сеть микротрещин, в результате чего возрастает износостойкость материала [25]. В работах Smuk et al. [26] и Azhar et al. [27] показано, что максимальной стойкостью к износу обладает алюмоциркониевая керамика, содержащая 20-30 мас. % 3Y-TZP. Дальнейшее увеличение количества 3Y-TZP приводит к снижению твердости и в конечном итоге уменьшает общую износостойкость материала.

Полнота протекания механизма трансформационного упрочнения в алюмоциркониевой керамике зависит от зернового состава ZrO₂ и содержания стабилизатора [18, 19]. Как установлено в ряде работ [21, 23, 28], частицы диоксида циркония в алюмоциркониевой керамике должны иметь распределение зерен по размерам в диапазоне от критического минимального размера D'_c, необходимого для индуцирования t-m-трансформации при возникновении напряжений в материале, до критического максимального размера D_c, выше

которого начинается спонтанная t-m-трансформация при охлаждении материала после спекания. Значения D's и Dc для нестабилизированного диоксида циркония в алюмооксидной матрице находятся в диапазоне от 0,1 мкм до 0,5 - 0,8 мкм соответственно.

Оксид иттрия является наиболее распространенным стабилизатором для диоксида циркония, поскольку позволяет достигнуть высоких значений механических свойств цирконийсодержащей керамики [19].

Оксид церия является одним из наиболее реакционноспособных оксидов редкоземельных металлов. Из-за высокой твердости и стабильной структуры оксид церия может быть использован в качестве добавки в ZTA-керамику [29]. Tsukuma et al. обнаружили, что добавление CeO_2 в керамику на основе тетрагонального диоксида циркония (TZP) позволяет повысить ее трещиностойкость и твердость [30-33]. Тем не менее, по Mangalaraja et al. [34], присутствие CeO_2 в матрице Al_2O_3 снижает механические свойства ZTA в связи с повышением пористости, которая является следствием формирования удлиненных зерен $\text{CeAl}_{11}\text{O}_{18}$ в структуре керамики.

Использование спекающих добавок, таких как Cr_2O_3 , NiO , TiO_2 и MgO , позволяет получить высокоплотную керамику с мелкозернистой структурой при низких температурах спекания [35].

Повышение скорости уплотнения керамики зависит от добавок, снижающих температуру спекания и ускоряющих массоперенос компонентов через жидкую фазу. Алюмоциркониевая керамика (ZTA), обладающая высокими механическими свойствами при низкой температуре, была получена Chae et al. [36] путем помола и смешивания порошковой композиции, содержащей 75 % мас. Al_2O_3 и 25 % мас. ZrO_2 , с различными минерализаторами, в качестве которых использовали тальк, SiO_2 и CaCO_3 . Исследования показали, что увеличение количества спекающей добавки и повышение температуры спекания препятствует уплотнению материала и приводит к образованию пор из-за испарения жидкой фазы. В частности, образцы, содержащие CaCO_3 , имели самые вытянутые зерна. Уплотнение подавлялось при увеличении количества спекающей добавки и повышении

температуры спекания. Самая высокая плотность – 98 % от теоретической – наблюдалась у керамики ZTA без добавок, спеченной при температуре 1550 °С.

При спекании керамики, содержащей ZrO_2 , были признаны эффективными такие добавки, как CuO , B_2O_3 , TiO_2 и Mn_2O_3 [37, 38]. Было также установлено, что уплотнение Al_2O_3 можно значительно ускорить путем добавления TiO_2 - MnO_2 (особенно при весовом соотношении $TiO_2:MnO_2 = 1:1$), и развитие микроструктуры характеризуется их влиянием на рост зерна при спекании. В работе [39] изучалось влияние добавок TiO_2 - MnO_2 и CaO - Al_2O_3 - SiO_2 на свойства композита состава 3Y-TZP / Al_2O_3 (40 об. %). Было установлено, что введение TiO_2 - MnO_2 вызывает рост зерна при спекании, что приводит к увеличению количества моноклинного ZrO_2 . Увеличение размера зерна приводит к увеличению размеров и количества дефектов, что вызывает снижение прочности при изгибе. Увеличение количества диоксида циркония в моноклинной фазе обычно сопровождается ростом микротрещин, что также приводит к снижению прочности при изгибе. Введение в ZTA-керамику предварительно измельченного до субмикронного состояния стекла состава 23,0 мас. % CaO , 15,0 мас. % Al_2O_3 и 62,0 мас. % SiO_2 (CAS-стекло) способствует снижению доли моноклинной фазы по сравнению с трансформируемой t-фазой. Наиболее высокие значения прочности при изгибе и вязкости разрушения были получены для состава 60 об. % 3Y-TZP - 40 об. % Al_2O_3 , 1 % TiO_2 , 1 % MnO_2 , 1 % CAS- стекла – 759 МПа и 6,66 МПа м^{1/2}, соответственно.

Использование многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ) или однослойных углеродных нанотрубок (ОУНТ) в качестве добавки 0,01 мас. % в керамическую матрицу приводит к незначительному снижению плотности и повышению трещиностойкости керамики на 40-45 % [40]. В литературе имеются данные о канцерогенности волокон, об ограничении адгезии волокон к матрице, что вызвало снижение интереса к применению таких материалов.

Вытянутые зерна пластинчатой формы (плателеты), выступая в качестве волокон, могут формироваться внутри структуры керамики ZTA, блокируя распространение трещин. Это может быть достигнуто, например, путем

добавления оксида стронция (SrO) в ZTA для получения плателетов $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ в результате твердофазной реакции в процессе спекания. Полученный в результате материал ZPTA (оксид алюминия, упрочненный плателетами и диоксидом циркония), обладает высокими значениями механических свойств, в частности, стойкостью к износу [41]. Однако изделия ZTA-керамики, полученные таким методом, имеют высокую себестоимость.

В системе Al_2O_3 -MgO образуется только одно химическое соединение – алюмомагнезиальная шпинель, содержащая 28,3% мас. MgO и 71,7% мас. Al_2O_3 . Это стабильное соединение с точкой плавления 2135 °С. На практике при изготовлении прочных корундовых изделий широко применяют добавку MgO, которая не снижает температуру спекания, однако приводит к существенному снижению рекристаллизации α - Al_2O_3 . Введение добавки высокодисперсного оксида магния способствует образованию алюмомагнезиальной шпинели на границах зерен, которая, в свою очередь, растворяясь в корунде, вызывает образование вакансий по алюминию. Несмотря на то, что наличие вакансий по алюминию способствует спеканию зерен корунда, заметного влияния на кинетику усадки не происходит из-за того, что присутствующий на поверхности зерен оксида алюминия слой шпинели тормозит транспорт вещества через границу, в результате замедляется процесс рекристаллизации. Кристаллы корунда приобретают более изометрическую форму [42-44].

Установлено, что введение субмикронных и наноразмерных частиц MgO в ZTA приводит к увеличению твердости вследствие уменьшения размера зерен Al_2O_3 [45,46]. Таким образом, MgO является эффективной добавкой не только в корундовую керамику, но также и в керамику ZTA.

Керамические композиции на основе наноматериалов обладают повышенными физическими, механическими, термодинамическими характеристиками, реализация которых позволяет получить качественно новый класс материалов с исключительными свойствами. Разработка новых методов обработки привела к созданию новых ZTA-нанокompозитов (NZTA), в которых диоксид циркония имеет более высокую дисперсность и узкое распределение

частиц по размерам по сравнению с традиционными методами смешивания порошков. Традиционные методы измельчения и смешивания, как правило, не дают равномерного распределения фаз в структуре композита, что необходимо для получения материала с однородными свойствами. Кроме того, происходит загрязнение порошков в результате намола мелющих тел.

В литературе рассмотрен ряд методов, которые позволяют получать нано-ZTA. Широко применяются методы соосаждения солей и гидроксидов с контролируемой кинетикой нуклеации и роста, криохимическая кристаллизация, золь-гель-методы, коллоидные методы, газофазные методы, гидротермальный синтез, которые позволяют получить керамику с совершенной однородной микроструктурой, минимальным количеством дефектов и плотностью более 98% от теоретической [11, 47-57].

Однако широко известные для получения дисперсных оксидов диспергационные и конденсационные методы не универсальны и в ряде случаев являются многостадийными, требуют сложного оборудования, дорогостоящих реактивов, а также не обеспечивают получение высокодисперсных материалов в промышленном масштабе. Одним из путей решения проблемы создания дисперсных функциональных материалов является использование плазмохимического метода получения высокодисперсных порошков нитридов, карбидов, боридов и оксидов, заключающегося в протекании реакции в низкотемпературной плазме вдали от равновесия при высокой скорости образования зародышей новой фазы и малой скорости их роста.

При плазмохимическом синтезе используется низкотемпературная (4000–8000 К) азотная, аммиачная, углеводородная, аргонная плазма дугового, тлеющего, высоко- или сверхвысокочастотного разрядов; в качестве исходного сырья применяют элементы, их галогениды и другие соединения. Например, синтез дисперсных оксидов в плазме электродугового разряда проводится путем испарения металла с последующим окислением паров или окислением частиц металла в кислородсодержащей плазме. Характеристики получаемых дисперсных материалов зависят от используемого сырья, технологии синтеза и типа

плазмотрона. В плазмотронах поток исходных веществ (газообразных, жидких или твердых) с высокой скоростью проходит через зону, где поддерживается плазма, получая от нее энергию для проведения реакций химического превращения. После взаимодействия в плазме происходит образование активных частиц, находящихся в газовой фазе. В дальнейшем необходимо сохранить их наноразмеры и выделить из газовой фазы. Такой процесс не требует применения химических реагентов-осадителей, вследствие чего объем сбросных растворов сводится к минимуму.

Главные недостатки плазмохимического синтеза – широкое распределение частиц по размерам (от 5 до 5000 нм) и, вследствие этого, наличие довольно крупных (до 1–5 мкм) частиц, т.е. низкая селективность процесса, а также высокое содержание примесей в порошке [124].

Основным затруднением для серийного изготовления деталей из наноразмерных порошков является то, что большинство наноразмерных материалов по своей природе метастабильны из-за избыточной свободной энергии вследствие развитой поверхности раздела, поэтому наноструктуры отличаются высокой активностью, что может приводить к нежелательным химическим превращениям, агрегации частиц, возрастанию размеров элементов наноструктур и, как следствие, к потере их уникальных свойств [58, 59]. Кроме того, с увеличением дисперсности порошков, применяемых для технической керамики, многократно растет круг проблем, связанных с обеспечением плотной однородной структуры компакта. Внедрение в производство изделий из нанопорошков требует еще очень серьезных научных исследований.

Микроструктура алюмоциркониевой керамики может быть существенно усовершенствована путем распределения в матрице из микро- Al_2O_3 наноразмерных частиц ZrO_2 [60]. Введение частиц нано- ZrO_2 в матрицу Al_2O_3 , состоящую из частиц со средним размером порядка 0,5 - 1 мкм, позволяет получить микро-нано-ZTA - композиты с более высокой вязкостью разрушения и улучшенными высокотемпературными свойствами в сравнении с алюмоциркониевыми композитами, полученными из микропорошков [61].

Механизм упрочнения в данном случае объясняется присутствием фазы нано-ZrO₂ внутри зерен Al₂O₃. В результате композит при приложении нагрузки разрушается преимущественно по трансгранулярному (транскристаллитному) механизму, что обуславливает прочность межзеренных границ [62, 63]. Поскольку характер разрушения тесно связан с взаимодействием полей напряжений у вершины трещины с микроструктурой хрупкого материала, необходимо дальнейшее изучение такой внутриверенной микроструктуры и ее влияния на характер распространения трещины в микро-нано ZTA-керамике.

Микро-нано-ZTA синтезируются смешиванием порошка глинозема со средним размером частиц не более 1 мкм с наноразмерным тетрагональным ZrO₂(TZP), полученным методом обменных реакций [134], или с водным раствором соли циркония [64, 65] или с гелем гидроксида циркония, полученного осаждением Zr(OH)₄ из концентрированного раствора соли циркония водным раствором аммиака [61]. Полученная керамика характеризуется высокой прочностью при статическом изгибе (до 930 МПа) и плотностью, близкой к теоретической, а также высокой твердостью [61, 64-66] и трещиностойкостью [134].

Все рассмотренные способы повышения физико-механических свойств алюмоциркониевой керамики имеют свои недостатки. Введение спекающих стеклообразующих добавок при температурах, близких к температуре спекания, может препятствовать уплотнению материала и приводить к образованию пор из-за испарения жидкой фазы. Введение добавок TiO₂-MnO₂ вызывает рост зерна при спекании, что приводит к увеличению зерен корунда и количества моноклинного ZrO₂, вызывающих ухудшение физико-механических свойств. Введение нановолокон различных веществ нецелесообразно из-за канцерогенности волокон и низкой адгезии волокон к матрице. Использование наноразмерных порошков, полученных методами коллоидной обработки или золь-гель методом, требует дорогостоящего синтеза с большим количеством отходов. Наноразмерные порошки, полученные методом плазмохимического синтеза, имеют широкое распределение частиц по размерам, содержат примеси. Наибольшей

эффективностью из рассмотренных способов является легирование алюмоциркониевых шихт добавками MgO в количестве не более 0,7 % и введение в исходную шихту субмикронных или наноразмерных порошков стабилизированного иттрием диоксида циркония. При этом необходимо учитывать высокую активность наноразмерных порошков и их склонность к агломерации.

1.2.2 Влияние режимов обжига на физико-механические свойства алюмоциркониевой керамики

Спекание – один из наиболее важных процессов при изготовлении различных современных конструкционных и функциональных керамических материалов [67, 68].

Процесс спекания является сложным и многофакторным. Основными технологическими параметрами, влияющими на протекание процесса, являются максимальная температура спекания, время выдержки при максимальной температуре, скорость нагрева, атмосфера при спекании, давление газа в печи в процессе спекания, скорость охлаждения.

При спекании алюмоциркониевой керамики без приложения давления на воздухе или в различных атмосферах для полного уплотнения требуется длительное время. Кроме того, в процессе длительного спекания происходит аномальный рост зерен [56].

Для достижения полного уплотнения керамики с одновременным подавлением роста зерна применяются такие современные методы, как горячее прессование, горячее изостатическое прессование, микроволновое спекание, искровое плазменное спекание, двухступенчатое спекание [71-79, 125]. Горячее изостатическое прессование (ГИП) – наиболее дорогой и технологически сложный вид прессования, позволяющий получать материалы с наноразмерными зёрнами, обладающие плотностью, близкой к теоретической. В основе метода ГИП лежит компактирование изделий изостатическим сжатием при высоких температурах (до 2000 °C) [76]. Искровое плазменное спекание, известное как Spark Plasma Sintering (SPS), также именуемое Field Assisted Sintering Technique

(FAST) или Pulsed Electric Current Sintering (PECS), является наиболее современной техникой спекания под давлением и применяется большинством исследователей с 2000 г. [69]. Принцип SPS заключается в совместном воздействии на керамический порошок импульсного постоянного тока и механического давления [70].

Керамические материалы, полученные с использованием методов горячего прессования, горячего изостатического прессования, микроволнового спекания, искрового плазменного спекания, характеризуются плотностью, близкой к теоретической, и повышенными механическими свойствами [71, 72, 125]. Тем не менее, реализация этих методов требует вложения серьезных инвестиций и отличается высокой стоимостью обслуживания [73-78].

Chen и Wang [79] в 2000-е годы разработали метод двухступенчатого спекания (TwoStepSintering, TSS) – экономически эффективный метод, позволяющий получать высокоплотную керамику с контролируемым размером зерна.

Согласно этому методу, вначале проводится нагрев образца до температуры T_1 для проведения первого этапа спекания, на котором необходимо обеспечить достаточно высокую плотность (85-92 % от теоретической). На следующем этапе проводится быстрое охлаждение до более низкой температуры T_2 с последующей выдержкой при этой температуре в течение длительного периода времени (в диапазоне 0-30 ч) до получения плотности материала, близкой к теоретической, без существенного роста зерен. Уплотнение происходит в определенном температурном диапазоне, называемом «кинетическим окном»: подавление роста зерен достигается за счет использования разницы в кинетике между зернограничной диффузией и миграцией границ зерен [79, 80].

При обжиге изделий методом TSS температуры T_1 и T_2 на первом и втором этапах спекания имеют решающее значение для получения мелкозернистой микроструктуры и высокой конечной плотности керамики. В течение первого этапа должна быть получена высокая начальная плотность. Данные порометрии показали, что при достижении на этом этапе плотности материала выше 75 % от

теоретической происходит закрытие сквозной пористости и все поры становятся изолированными и неустойчивыми по отношению к усадке (которая происходит под действием капиллярных сил). Эти поры могут стягиваться до тех пор, пока позволяет зернограничная диффузия, даже если сеть частиц «заморожена», как это явно происходит на второй стадии [81, 82].

Метод двухступенчатого спекания (TSS) позволяет получить хорошие результаты как для оксидной, так и для бескислородной однофазной керамики [82-92]. Исследования с использованием метода двухступенчатого спекания при обжиге различных видов оксидной керамики, в том числе корундовой [82, 84, 86-93], были обобщены Luh et al. [94]. В соответствии с этими исследованиями, особое внимание должно быть сосредоточено на выборе температур T_1 и T_2 и на росте зерна на второй стадии спекания. В работах [93, 95, 96] установлено, что при достижении относительной плотности на первой стадии TSS ниже 82% от теоретической плотности (TD) образцы корундовой керамики из наноразмерных порошков не уплотнялись даже после длительной выдержки на второй стадии спекания. Vodisova et al. [93] показали, что для порошков Al_2O_3 субмикронного размера на первом этапе спекания должна быть получена плотность не ниже 92% от TD для достижения полного уплотнения без роста зерна на втором этапе спекания. Снижение скорости уплотнения на окончательной стадии спекания связано с рекристаллизацией зерен. Поскольку состояние образцов после первого этапа спекания критически влияет на последующую вторую стадию, следует не допускать на первом этапе чрезмерного роста зерна. В [93] значение среднего размера зерна корундовой керамики, спеченной по режиму TSS, было в несколько раз ниже значения, полученного при спекании керамики по режиму Single Step Sintering (SSS) с длительной выдержкой при температуре, соответствующей температуре T_1 для TSS. Tartai [97] применял различные режимы TSS для получения плотной керамики без трещин из моноклинного ZrO_2 .

Процесс двухступенчатого спекания алюмоциркониевой керамики еще недостаточно изучен. В литературе имеются данные о получении керамики состава 95 мас. % Al_2O_3 – 5 мас. % ZrO_2 со средним размером зерна 0,62-0,88 мкм

из наноразмерных порошков [82] с использованием метода спекания TSS. Полученная керамика обладала плотностью, близкой к теоретической (более 99%); но в работе не приводилось данных по основным физико-механическим свойствам керамики, в частности по значениям твердости и прочности при изгибе. В работе [98] проводились исследования алюмоциркониевой керамики из порошков nano-ZrO₂(D₅₀ 10 нм) и оксида алюминия (D₅₀ 175 нм), содержащей 10 об. % nano-ZrO₂, изготовленной методами фильтр-прессования (FP) и холодного изостатического прессования (CIP), с последующим спеканием по трем различным режимам: с постоянной скоростью нагрева (CHR) с последующей выдержкой при максимальной температуре 1600 °С в течение 2 ч, двухступенчатого спекания (TSS) с нагревом до температуры T1 1600 °С, последующим снижением температуры до T2 1350 °С с выдержкой при этой температуре в течение 8 ч, и по режиму обратного двухступенчатого спекания (RTSS) с выдержкой при температуре 1350 °С в течение 8 ч, последующим нагревом до максимальной температуры 1600 °С и выдержкой при максимальной температуре в течение 2 ч. При обжиге ZTA-керамики по режиму TSS была получена однородная мелкозернистая микроструктура и наиболее высокие значения твердости по Виккерсу ($20,8 \pm 0,2$ ГПа) и вязкости разрушения ($7,0 \pm 0,2$ МПа*м^{0,5}). Обжиг по режимам CHR и RTSS привел к формированию крупнозернистой микроструктуры ZTA-керамики.

Таким образом, двухстадийное спекание является современным экономически эффективным методом спекания для получения керамики с высокими значениями физико-механических свойств за счет тонкой микроструктуры. Двухстадийное спекание алюмоциркониевой керамики пока недостаточно изучено, в литературе отсутствуют данные по влиянию режимов TSS на микроструктуру и низкотемпературную деградацию ZTA-керамики с различным содержанием ZrO₂, а также по влиянию дисперсности исходных порошков на характер спекания.

1.3 Факторы, обуславливающие термическую устойчивость фазового состава керамики, и пути повышения стабильности физико- механических свойств керамики

Керамика из оксида алюминия, упрочненная диоксидом циркония (ZTA) используется для изготовления износостойких изделий, в том числе медицинских имплантатов. Гидротермальное старение (LTD – Low Temperature Degradation), которое является одним из механизмов разрушения при эксплуатации ZTA-керамики, активно изучалось в последние годы [99-127]. Этот процесс происходит в результате прогрессирующей спонтанной трансформации диоксида циркония из тетрагональной в моноклинную фазу после длительного воздействия паров воды в диапазоне температур 30 – 400 °С, что приводит к снижению механической прочности керамики, содержащей стабилизированный иттрием диоксид циркония Y-TZP.

Основываясь на опыте с быстрым выходом из строя циркониевых тазобедренных суставов, а также исследованиях процесса низкотемпературной деградации, было показано, что многие из проблем LTD могут быть нивелированы путем соответствующего выбора легирующих добавок и оптимизации управления процессом [12].

Предложенные механизмы объяснения явления низкотемпературной деградации, согласно сведениям из различных источников, противоречивы, в результате обобщения имеющихся данных можно выделить следующие основные признаки этого явления.

1. Тетрагонально-моноклинная трансформация распространяется с поверхности вглубь образца. Увеличение объема при фазовом превращении приводит к возникновению трещин в образцах циркониевой керамики, это разрушение является межкристаллитным.

2. Деградация происходит при относительно низких температурах (30-400 °С) и наиболее явно выражена при температуре около 250 °С. В результатах исследований процесса LTD сообщается о старении в диапазоне температур между 125 и 400 °С. Согласно [101], наиболее высокие значения скорости

старения в атмосфере сухого воздуха зафиксированы при 200-300 °С, в то время как в [100] сообщается, что во влажных средах самый высокий показатель скорости старения находится в температурном интервале 125-225 °С.

3. Из всех основных компонентов воздуха только водяной пар вызывает тетрагонально-моноклинную трансформацию. Скорость процесса возрастает с увеличением давления паров воды, деградация усугубляется в присутствии воды. Добавление кислот или щелочей в водный раствор не оказывает заметного влияния на скорость образования моноклинной фазы ZrO_2 .

4. Деградация наиболее явно выражена при низком содержании стабилизатора в циркониевой керамике.

5. Уменьшение размера зерна ZrO_2 в керамике сдерживает деградацию. Когда размер зерна диоксида циркония в тетрагональной фазе ниже критического значения, деградация значительно замедляется. Критический размер зерна зависит от содержания стабилизатора; например, критический размер зерна увеличивается от 0,2 до 0,6 мкм при увеличении концентрации Y_2O_3 в ZrO_2 от 2 до 5 моль. %.

6. Количество моноклинной фазы растет с увеличением времени выдержки образцов керамики при высоких температурах и достигает максимального значения после выдержки в течение достаточно длительного времени (явление «насыщения» моноклинной фазы, см. рис. 1.4).

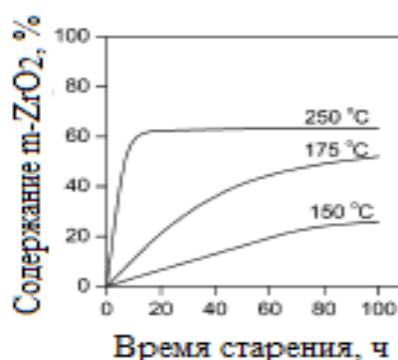


Рисунок 1.4 – Зависимость содержания моноклинной фазы в образцах стабилизированного иттрием диоксида циркония (3Y-TZP) от времени выдержки на воздухе при 150, 175 и 250 °С [99]

7. Свойства керамики после старения могут быть улучшены с помощью отжига при высоких температурах в вакууме или в атмосфере сухого воздуха. В результате отжига происходит преобразование моноклинной фазы в тетрагональную [99-110, 112-120].

Для объяснения явления низкотемпературного старения предложено несколько моделей.

Lange et al. [100], Sato et al. [101], Yoshimura et al. [102], Kimetal. [103] были выдвинуты различные объяснения явления низкотемпературного старения, которые не объясняли ряд наблюдаемых вышеописанных признаков LTD.

Моделирование [105] показало, что стабилизация тетрагональной и кубической структуры может быть достигнута путем легирования кристаллов ZrO_2 только кислородными вакансиями. Таким образом, существует критическая минимальная и максимальная концентрация кислородных вакансий для кубической, тетрагональной и моноклинной фаз, соответственно. Достаточно большой разброс в концентрации кислородных вакансий приводит к фазовой трансформации.

Во многих оксидах кислородные вакансии могут быть замещены молекулами воды в соответствии с уравнением



V_o^{**} - кислородные вакансии,

O_o^x – атом кислорода в своем регулярном узле,

$(OH)_o^{\bullet}$ - протонный дефект [103].

Основываясь на этой концепции, Guo [106] и Chevalier [128], механизм низкотемпературной деградации может быть представлен следующим образом:

- химическая адсорбция H_2O на поверхности ZrO_2 ;
- реакция H_2O с кислородом на поверхности ZrO_2 с образованием гидроксильных групп;

- проникновение гидроксильных групп во внутреннюю часть путем зернограничной диффузии;

- заполнение кислородных вакансий гидроксильными группами с последующим образованием протонных дефектов, что приводит к изменению локальной атомной конфигурации и создает внутренние растягивающие напряжения;

- тетрагонально-моноклинное преобразование при снижении концентрации кислородных вакансий до такой степени, когда тетрагональная фаза уже нестабильна, особенно быстро t-m-трансформация протекает на границах зерен, где растягивающие напряжения максимальны;

- нуклеация и рост включений m-ZrO₂ внутри существующих зёрен тетрагональной фазы;

- растрескивание вдоль границ зерен вследствие расширения при t-m-трансформации;

- дальнейшее проникновение паров воды и распространение трансформированной зоны вглубь материала, последнему способствуют растягивающие напряжения в приповерхностном слое материала (рис. 1.7).

Вышеописанный механизм требует только диффузии кислородных вакансий и/или протонных дефектов, в которых коэффициенты диффузии достаточно высоки при низкой температуре, и удовлетворительно объясняет все экспериментальные наблюдения процесса низкотемпературной деградации [106].

На рис. 1.5 приведен механизм низкотемпературной деградации керамики на основе 3Y-TZP, на рис. 1.6 – этапы процесса низкотемпературной деградации при распространении с поверхности вглубь образца [128].

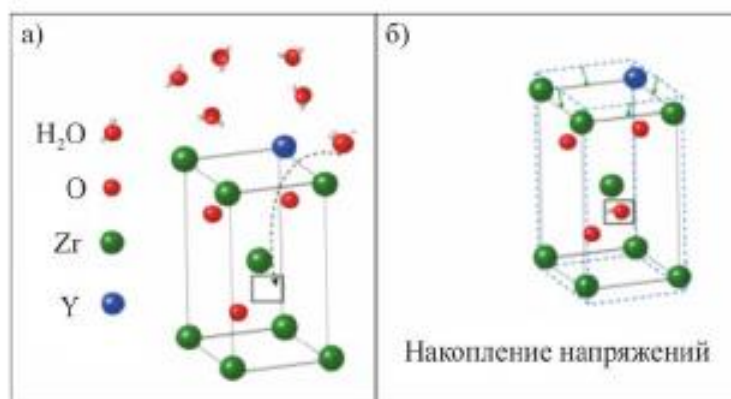


Рисунок 1.5 – Механизм низкотемпературной деградации стабилизированного иттрием диоксида циркония (3Y-TZP): а- диффузия ионов ОН в кристаллическую решетку через кислородные вакансии; б – накопление напряжений и изменение параметров решетки 3Y-TZP[125]

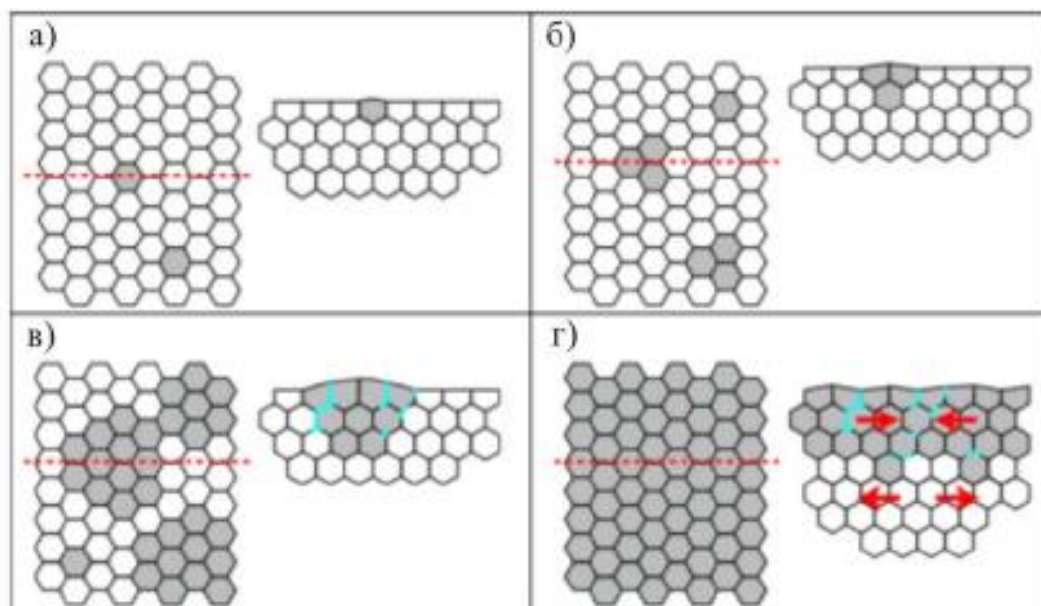


Рисунок 1.6 – Этапы процесса низкотемпературной деградации керамики на основе $t\text{-ZrO}_2$, слева – вид сверху, справа – поперечное сечение: а – в – одновременное появление новых и рост существующих включений $m\text{-ZrO}_2$, образующиеся при этом трещины выделены синим цветом; г – поверхность полностью претерпевает $t\text{-}m$ -трансформацию, преобразование переходит в объем, поскольку вода проникает через сеть микротрещин, и расположенные ниже тетрагональные зерна находятся в напряжении (направление напряжений указано стрелками) [128]

Большинство работ по деградации керамических материалов посвящено ZrO_2 , стабилизированному Y_2O_3 . Модификация дефектной структуры ZrO_2 путем легирования другими оксидами (например, MgO или CeO_2), замедляет или

останавливает низкотемпературную деградацию. Благодаря заряду ионов магния Mg^{2+} , сильно связываются кислородные вакансии $Vo^{\bullet\bullet}$, что подтверждается низкой проводимостью ZrO_2 , стабилизированного MgO . Таким образом, затруднено заполнение кислородных вакансий молекулами воды, и, как следствие, деградация $MgO-ZrO_2$ замедляется или останавливается, в зависимости от уровня легирования MgO . Дефекты структуры CeO_2-ZrO_2 значительно отличаются от $Y_2O_3-ZrO_2$, следовательно, процесс деградации CeO_2-ZrO_2 отличен от рассмотренного для $Y_2O_3-ZrO_2$.

В литературе сообщается о методах повышения устойчивости к низкотемпературной деградации: введение другого стабилизатора, диспергирование второй фазы, уменьшение размера зерен, покрытие и модификация поверхности. Кроме того, устойчивость к деградации растет с увеличением содержания Y_2O_3 . Для изучения кинетики старения Y -TZP или Ce -TZP (диоксид циркония в тетрагональной фазе, стабилизированный оксидом иттрия или церия) были проведены многочисленные исследования. Выявлено, что кривые зависимости количества моноклинной фазы от времени старения могут быть линейными или сигмоидальными. Наиболее детальные исследования показали, что сигмоидальные законы связаны с зарождением и кинетикой роста – зарождение моноклинной фазы в первую очередь на изолированных зернах на поверхности, распространение на соседние зерна в результате накопления напряжений и микродефектов [107, 108].

Согласно ISO 6474-2, гидротермальное старение проводится в автоклаве при $134\text{ }^{\circ}C$ под давлением водяного пара 2 бара в течение 10 ч. Эти условия являются грубой оценкой 40 лет эксплуатации суставов в естественных условиях, ожидаемого срока службы искусственных суставов из композитной керамики [109].

Удовлетворительное соответствие результатов различных исследований получено при исследовании старения алюмоциркониевой керамики фирмы CeramTec (Plochingen, Germany) [110], из которой изготавливаются эндопротезы тазобедренных суставов. Композитная керамика BIOLOX delta состоит из 80 об.

% Al_2O_3 , 17 об. % стабилизированного иттрием ZrO_2 и 3 об. % зерен-плателетов SrAl_2O_4 . Содержание оксида иттрия в зернах диоксида циркония составляет 1,3 мольн. %. Это ниже содержания, обычно используемого для получения моноклинной циркониевой (Y-TZP) керамики, что объясняется стабилизирующим эффектом алюмооксидной матрицы. На рис. 1.7 приведены результаты низкотемпературного старения в виде зависимостей содержания диоксида циркония в моноклинной фазе от времени выдержки в гидротермальных условиях при различных температурах старения. Несмотря на некоторые незначительные расхождения, наблюдается согласование результатов, полученных с использованием двух различных методик измерения: рентгенофазового анализа и спектроскопии комбинационного рассеяния [110] для температуры 121 °С.

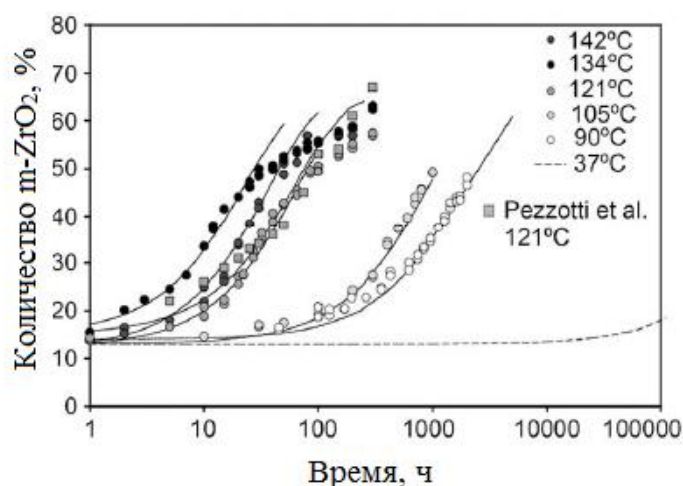


Рисунок 1.7 – Зависимость содержания диоксида циркония в моноклинной фазе от времени гидротермального старения при различных температурах для композита BIOLOX[®]delta* [110]

*BIOLOX[®]delta для биомедицинских применений является оксидом алюминия, упрочненным оксидом циркония, включает SrO , Y_2O_3 и Ce_2O_3 .

Характер низкотемпературного старения алюмоциркониевой керамики, полученной по классической технологии смешивания порошков, анализировали в [112]. Было исследовано влияние алюмооксидной матрицы и микроструктурных особенностей композита на t-m-преобразование ZrO_2 в результате влажностной низкотемпературной обработки. Выявлено, что трансформация происходит не

только в агломератах, но и в отдельных зернах диоксида циркония. Матрица Al_2O_3 приводит к снижению скорости трансформации.

Низкотемпературное старение является ограничивающим фактором для использования цирконийсодержащей керамики как конструкционной. В настоящее время исследуются возможности повышения надежности керамики из диоксида циркония, например, использование SiO_2 в качестве добавки [113]. Развитие в настоящее время алюмоциркониевых композитов и нанокompозитов выступает в качестве альтернативы: механические свойства улучшаются по сравнению с монофазными керамиками на основе оксидов алюминия и циркония, например, повышается ряд физико-механических свойств и замедляется рост трещин, и можно свести к минимуму, если не полностью избежать явления старения. Влияние добавок малого количества оксида алюминия в диоксид циркония для предотвращения старения было изучено рядом авторов [113, 114]. Но до сих пор не было уделено достаточно внимания изучению механизмов старения ZTA-композитов, где диоксид циркония выступает в качестве второй фазы. Кроме того, в литературе мало информации по предельному содержанию диоксида циркония в ZTA-композитах для полного предотвращения протекания процессов старения, если этот предел существует. Ближайшее соответствующее значение приведено в работе [113], где фазовое преобразование, вызванное старением, несколько сдерживается при добавлении от 15 мас. % до 40 мас. % Al_2O_3 в 2Y-PSZ. В керамике ZTA пороговое значение количества диоксида циркония, ниже которого старение не происходит, зависит от нескольких факторов, таких как природа и содержание стабилизатора в диоксиде циркония или состояние агломерации зерен диоксида циркония в композите. Например, пороговые значения составляют 7 об.% при наличии агломератов [126] или 16 об.% при отсутствии агломератов диоксида циркония [114]. Таким образом, процесс гидротермального старения оксида алюминия, упрочненного диоксидом циркония, еще не до конца понятен [127].

1.4 Постановка цели и задач исследования

Проведенный анализ литературных данных позволяет сделать вывод о возможности целенаправленного управления свойствами алюмоциркониевых материалов, исходя из предполагаемых условий их работы. Для обеспечения требуемых физико-механических свойств необходимо подобрать оптимальное соотношение оксидов алюминия и циркония в составе керамики, обеспечить высокую плотность корундовой матрицы и оптимизировать микроструктуру частиц ZrO_2 таким образом, чтобы максимальное его количество находилось в метастабильной тетрагональной фазе, при этом необходимо получить однородную микроструктуру спеченного материала. Одним из перспективных направлений является введение в исходную шихту субмикронных или наноразмерных порошков стабилизированного иттрием диоксида циркония. Одним из эффективных методов управления микроструктурой является двухстадийное спекание (TSS), позволяющее получить высокоплотную керамику с контролируемым размером зерна.

В то же время, практически не изучено влияние режимов TSS на микроструктуру и свойства алюмоциркониевой керамики с различным содержанием ZrO_2 , в литературе практически отсутствуют данные по прочности ZTA-материалов, полученных методом TSS. В проведенных исследованиях не уделено достаточно внимания изучению процессов низкотемпературного старения ZTA-керамики, где диоксид циркония выступает в качестве второй фазы, и практически отсутствует информация по влиянию содержания диоксида циркония в ZTA-композитах для полного предотвращения протекания процессов старения.

Вышеуказанное позволяет сформулировать следующую **цель исследования:**

Разработка состава и технологии получения износостойкой керамики на основе оксидов алюминия и циркония, устойчивой к низкотемпературному старению.

В соответствии с поставленной целью были сформулированы следующие **задачи** исследования:

1. Исследование влияния соотношения $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ и добавок нано- ZrO_2 на фазовый состав, микроструктуру, физико-механические свойства и износостойкость алюмоциркониевой керамики.
2. Исследование влияния способа спекания и параметров двухстадийного спекания на микроструктуру, физико-механические свойства и низкотемпературную деградацию алюмоциркониевой керамики с различным содержанием ZrO_2 и с добавками нано- ZrO_2 .
3. Разработка состава и технологии изготовления изделий из алюмоциркониевой керамики, устойчивой к низкотемпературной деградации
4. Реализация на практике научных результатов для разработки технологии износостойких алюмоциркониевых керамических изделий.

ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ, МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И МЕТОДОЛОГИЯ РАБОТЫ

2.1 Материалы для проведения исследований

В качестве исходного сырья для изготовления образцов использовались глинозем Almatiss CT 1200 SG (Almatiss GmbH, средний размер частиц 1,3 мкм), диоксид циркония, частично стабилизированный иттрием PSZ 5,5 Y (Stanford Materials Corp., средний размер частиц 0,9 мкм), наноразмерный диоксид циркония, частично стабилизированный иттрием ПЦИ, полученный методом плазмохимического синтеза (Северский химический комбинат, средний размер полых частиц сферической формы 3,5 мкм), среднеповерхностный размер частиц 64 нм.

Характеристики порошков Almatiss CT 1200 SG, PSZ-5,5Y и ПЦИ согласно сертификатам производителей, приведены в табл. 2.1 – 2.3 соответственно.

Таблица 2.1 – Характеристики порошка глинозема AlmatissCT 1200 SG

Наименование параметра	Ед. изм.	Значения		
		типичн.	мин.	макс.
Удельная площадь поверхности	м ² /г	3,1	2,8	4,0
Размер зерна D50	мкм	1,3	1,0	1,5
Размер зерна D90	мкм	3,2	-	3,6
Влажность	%	0,16	-	-
Потери при прокаливании	%	0,19	-	-
Содержание примесей				
Na ₂ O	%	0,06	-	0,08
Fe ₂ O ₃	%	0,02	-	0,03
SiO ₂	%	0,05	-	0,08
CaO	%	0,04	-	0,05
MgO	%	0,07	0,05	0,1

Таблица 2.2 – Характеристики порошка диоксида циркония, частично стабилизированного иттрием (PSZ-5,5Y)

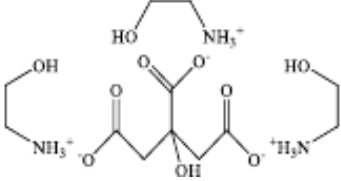
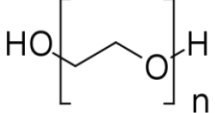
Наименование параметра	Ед. изм.	Значение
Удельная площадь поверхности	м ² /г	10,613
Размер зерна D50	Мкм	0,9
Химический состав		
ZrO ₂	%	92,66
HfO ₂	%	1,8
Y ₂ O ₃	%	5,1
Al ₂ O ₃	%	0,4
SiO ₂	%	0,02
Na ₂ O	%	0,01
Fe ₂ O ₃	%	0,006
TiO ₂	%	0,005

Таблица 2.3 – Характеристики порошка плазмохимического диоксида циркония, частично стабилизированного иттрием (ПЦИ)

Наименование параметра	Ед. изм.	Значение
Удельная площадь поверхности	м ² /г	13
Размер зерна D50	Мкм	3,5
Размер кристаллитов	Нм	23
Химический состав		
ZrO ₂	%	94,47
Y ₂ O ₃	%	4,12
Al ₂ O ₃	%	0,218
SiO ₂	%	0,1
MgO	%	0,231
CaO	%	0,218
Fe ₂ O ₃	%	0,003
TiO ₂	%	0,001

При приготовлении суспензий для распыления пресс-порошков применялись органические добавки: диспергирующий агент DolapixCE-64, связующие OptapixPAF-35, OptapixAC-95, пластификаторы CarbowaxPolyethyleneGlycol (PEG) 400, глицерин. Характеристики органических добавок приведены в табл. 2.4.

Таблица 2.4 – Характеристики органических добавок

Наименование/состав	Содержание активного вещества, мас. %	Описание	Производитель
DolarixCE-64 / цитрат этанол-аммония [123] 	65	Прозрачная жидкость с желтоватым оттенком, плотность 1200 кг/м ³ , pH 7	Zschimmer& Schwarz
Ортарix PAF-35 / поливиниловый спирт	35	Прозрачная жидкость с желтоватым оттенком, плотность 1080 кг/м ³ , pH 6, вязкость 1,3 Па*с	Zschimmer& Schwarz
Ортарix AC-95 / водная дисперсия акрилового полимера	50	Эмульсия белого цвета, плотность 1070 кг/м ³ , pH 9,5, вязкость 2,8 Па*с	Zschimmer& Schwarz
Glycerin/ глицерин $\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$	98,7	Прозрачная жидкость, плотность 1260 кг/м ³ , pH 5, вязкость 1,48 Па*с	Carl Roth
CarbowaxPolyethylene Glycol (PEG) 400/ Полиэтиленгликоль ПЭГ 400 	99	Прозрачная жидкость, плотность 1125 кг/м ³ , pH 4,5-7,5	Dow Chemical Company

Для корректировки pH суспензий применяли пропановую кислоту марки Ч ГОСТ 32746-2014.

2.2 Методы исследования структуры и свойств образцов

2.2.1 Гранулометрический состав порошков и смесей

Гранулометрический состав порошков и смесей определяли методом лазерной дифракции на анализаторе размеров частиц Analysette 22 NanoTecplus (FritschGmbH, Германия).

Принцип действия основан на регистрации оптического излучения, рассеянного частицами в проточной кювете анализатора. В качестве источников света используются два лазерных источника с длиной волн 650 нм. Рассеянное лазерное излучение под разными углами регистрируется с помощью высокочувствительного многоэлементного детектора - фотодиодной матрицы. По измеренной зависимости интенсивности рассеянного излучения от угла рассеяния осуществляется расчет распределения частиц по размерам. При проведении измерений в различных интервалах размеров частиц в модификации Analysette 22 NanoTec происходит перемещение измерительной кюветы. Система пробоподготовки обеспечивает следующие режимы диспергирования анализируемых образцов: сухих - механическое и пневматическое, в жидкости - механическое и ультразвуковое. Конструктивно анализатор состоит из одного блока, в котором размещается оптико-аналитическая система и система пробоподготовки.

Управление анализатором Analysette 22 осуществляется с помощью программного обеспечения «a-22__32-bit». Связь с персональным компьютером происходит посредством интерфейса RS-232.

Результаты измерений размеров частиц представляются в виде интегральной и дифференциальной гистограмм.

Технические характеристики прибора:

- Диапазон измерений – от 0,2 до 1000 мкм;
- Пределы допускаемой относительной погрешности:

$D_{10} - \pm 15 \%$, $D_{50} - \pm 10 \%$, $D_{90} - \pm 15 \%$, где

D_{10} - размер, определяющий границу, ниже которой находится 10% частиц;

D_{50} - размер, определяющий границу, ниже которой находится 50% частиц (медианный диаметр);

D_{90} - размер, определяющий границу, ниже которой находится 90% частиц;

- Тип лазера – He-Ne;
- Потребляемая мощность – 140 Вт;
- Электрическое питание: напряжение – 220 В, частота – 50 Гц.

Гранулометрический состав пресс-порошков определяли методом ситового анализа с использованием лабораторных сит с размерами ячеек 0,09н и 0,280н по ГОСТ 6613-89 и виброгрохота ПЭ 6800. Взвешивание остатков на ситах проводили на весах OHAUSPIONEERPA 214C с погрешностью не более 0,0001 г.

2.2.2 Удельная поверхность

Измерение удельной поверхности проводили по 4-х точечному методу БЭТ на анализаторе «МЕТА СОРБИ-М» (ЗАО МЕТА, г. Новосибирск). Прибор «СОРБИ - М» предназначен для измерения удельной поверхности дисперсных и пористых материалов путем сравнения объемов газа-адсорбата, сорбируемого исследуемым образцом и стандартным образцом материала с известной удельной поверхностью. В качестве газа-адсорбата использовали азот газообразный ГОСТ 9293-74 (особой чистоты, объемная доля не менее 99,999 %) или аргон газообразный по ГОСТ 10157-79 (высший сорт, объемная доля не менее 99,993 %). В качестве газа-носителя – газообразный гелий ТУ 0271-001-45905715-02 (марка 6.0, объемная доля не менее 99,9999 %). Управление прибором осуществляли с помощью специализированного программного обеспечения Sorbi-M.

Технические характеристики прибора:

- диапазон измерений удельной поверхности – 0,01-2000 м²/г;
- предел допускаемой относительной погрешности измерений удельной поверхности - ±6 %;
- рабочий объем ампулы – 1 см³;
- газ-адсорбат – N₂или Ar;

- газ-носитель – He.

Среднеповерхностный размер частиц рассчитывали с использованием значения величины удельной поверхности материала по уравнению (2.1).

$$r = \frac{6}{S_{уд} * \rho}. \quad (2.1)$$

где

r – среднеповерхностный размер частиц, м,

$S_{уд}$ – удельная поверхность, м²/кг,

ρ – плотность порошка, кг/м³.

2.2.3 Влажность и потери при прокаливании

Влажность порошков и суспензий измеряли термогравиметрическим методом на анализаторе влажности «Элвиз-2С». Исследуемую пробу помещали на взвешивающее устройство прибора, после чего проводилась сушка пробы посредством инфракрасного излучения до конечной температуры 90 °С, при этом анализатор автоматически фиксировал начальную массу пробы, проводил непрерывный контроль массы пробы в течение процесса сушки, производил цифровую индикацию текущих параметров измерения (значения массы, температуры и времени) и при установлении постоянной массы пробы при конечной температуре на алфавитно-цифровой индикатор подавался результат измерения: влажность пробы в процентах.

Измерение потерь при прокаливании проводили термогравиметрическим методом. Прокаливание проб порошков проводили в печи SNOL 6,7/1300 до конечной температуры 1000 °С. Взвешивание осуществляли на весах OHAUS PIONEER PA 214С с погрешностью не более 0,0001 г.

2.2.4 Вязкость суспензий

Вязкость керамических суспензий измеряли при помощи цифрового ротационного вискозиметра Brookfield DV-E. Исследуемая суспензия заливалась в стакан вискозиметра емкостью 500 мл, стакан помещался в измерительную

ячейку вискозиметра. Измерительный шпindel № 62 накручивался на вал вискозиметра и погружался в суспензию до уровня метки на шпинделе. Измерение вязкости проводили при температуре суспензии 25 °С и скорости вращения шпинделя 50 об/мин в течение 1 мин.

2.2.5 рН суспензий

Измерение рН суспензий проводили при помощи портативного рН-метра HI 99161 при погружении стеклянного электрода рН-метра в исследуемую суспензию на глубину 20-25 мм. Перед измерением рН суспензии прибор предварительно калибровали по стандартным буферным растворам с рН =4,01; 7,01; 9,01.

2.2.6 Сканирующая электронная микроскопия

Исследования размера зерна и морфологии порошков и микроструктуры образцов керамики проводили методом сканирующей электронной микроскопии на растровом электронном микроскопе JeolJSM 6460 LV (рис.1 Приложения 1) при ускоряющем напряжении 10-20 кВ. Изображения поверхности исследуемых материалов были получены с использованием детекторов обратно рассеянных электронов (режим BES) и вторичных электронов (режим SEI).

На исследуемые поверхности образцов в вакууме напыляли слой золота толщиной 5-7 нм с целью предотвращения скопления поверхностного заряда.

Для построения кривых распределения зерен по размерам в спеченной керамике проводили измерения размеров частиц методом случайных секущих на микрофотографиях излома образцов керамики при 1000-кратном увеличении путем определения числа пересечений секущих с линиями границ зерен, количество замеров не менее 200, с помощью программного обеспечения ImageScope M.

2.2.7 Термогравиметрия и дифференциальный термический анализ

Термический анализ гранулятов проводили методами термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на синхронном термоанализаторе STA 449F3A-0010-M, NETZSCH (Германия) в динамическом режиме со скоростью нагрева $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ в атмосфере $\text{N}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ в интервале температур 40–1273 К. Масса навесок составляла 9 ± 2 мг. Обработку полученных кривых осуществляли с использованием программного обеспечения прибора Proteus 61.

Технические характеристики прибора:

- Диапазон температур – до 500°C ;
- Скорость нагрева $40^{\circ}\text{C}/\text{мин}$.
- Скорость охлаждения печи $40^{\circ}\text{C}/\text{мин}$.
- Масса образца – 10,5 мг.
- Разрешение прибора по массе во всем диапазоне – 1 мкг.
- Калориметрическая точность/воспроизводимость $\pm 2\%$ (по металлическим стандартам).
- Чувствительность по ДСК сигналу- 1 мкВт.
- Используемый газ - гелий.
- Термопары –Pt / Pt-Rh (тип R).
- Тигли: керамические (Al_2O_3): 40 мкл

2.2.8 Рентгенофазовый анализ

Рентгеновские дифракционные картины регистрировали с использованием дифрактометра D8 Advance (Bruker, Германия, $\text{CuK}\alpha$ излучение, Ni фильтр).

Принцип действия дифрактометра основан на дифракции рентгеновских лучей от атомных плоскостей кристаллической решетки исследуемого вещества.

Конструктивно дифрактометр состоит из источника рентгеновского излучения с анодом из меди, гониометра, блоков детектирования и системы управления, сбора и обработки данных. Регистрация дифракционной картины

осуществляется при повороте блока детектирования, рентгеновского источника и осей гониометра с требуемыми угловыми скоростями.

Исследуемый образец помещался в стандартную кварцевую кювету. Сканирование проводилось в диапазоне углов $2\theta = 20^{\circ}$ - 100° с шагом $0,025^{\circ}$ и временем накопления 0,5 с в каждой точке. Идентификация фаз производилась по дифракционным данным ICDDPDF#46-1212, PDF#37-1484 и PDF#42-1164 для корунда α - Al_2O_3 , моноклинного и тетрагонального ZrO_2 соответственно. Анализ рентгенограмм (уточнение параметров решетки, определение весового соотношения фаз) проводился методом Ритвельда с использованием программного обеспечения TOPAS (Total Profile Analysis Solution) Bruker AXS GmBH (Карлсруэ, Германия).

2.2.9 Кажущаяся, относительная плотность и водопоглощение

Определение кажущейся плотности, водопоглощения и открытой пористости керамики проводили методом гидростатического взвешивания десяти параллельных, предварительно насыщенных жидкостью керамических образцов в виде балок $4,7 \times 4,5 \times 37$ мм в соответствии с ГОСТ 24409-80. В качестве жидкой среды использовали дистиллированную воду. Погрешность определения кажущейся плотности не превысила 0,7 %.

Теоретическую плотность образцов рассчитывали с использованием данных РФА по формуле:

$$\rho_{\text{теор}} = \frac{100}{\frac{\omega_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{\rho_{\text{Al}_2\text{O}_3}} + \frac{\omega_{\text{t-ZrO}_2}}{\rho_{\text{t-ZrO}_2}} + \frac{\omega_{\text{m-ZrO}_2}}{\rho_{\text{m-ZrO}_2}}} \quad (2.2)$$

где

$\omega_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ – содержание Al_2O_3 , мас. %,

$\rho_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ - теоретическая плотность Al_2O_3 , кг/м^3 ,

$\omega_{\text{t-ZrO}_2}$ – содержание t- ZrO_2 , мас. %,

$\rho_{\text{t-ZrO}_2}$ - теоретическая плотность t- ZrO_2 , кг/м^3 ,

$\omega_{\text{m-ZrO}_2}$ – содержание m- ZrO_2 , мас. %,

$\rho_{\text{m-ZrO}_2}$ - теоретическая плотность m- ZrO_2 , кг/м^3 .

Относительную плотность рассчитывали, как отношение кажущейся плотности к теоретической, умноженное на 100 %.

2.2.10 Линейная усадка

Линейную огневую усадку керамических материалов определяли на образцах в виде балок 4,7x4,5x37 мм как результат десяти параллельных измерений длины, ширины и высоты образцов в трех точках. Измерения геометрических размеров проводили штангенциркулем ШЦЦ1-150-0,01 по ГОСТ 166-89 с максимальной погрешностью измерений 0,04 мм. Линейную огневую усадку образцов керамики в процентах рассчитывали по формуле:

$$l = \frac{l_{\text{п}} - l_0}{l_{\text{п}}} \times 100\% \quad (2.3)$$

$l_{\text{п}}$ – значение линейного размера прессованного образца,

l_0 – значение линейного размера обожженного образца.

2.2.11 Предел прочности при статическом изгибе

Испытания предела прочности при статическом изгибе опытных керамических образцов в виде балок 4,7x4,5x37 мм проводили на разрывной машине Instron 3366 при расстоянии между опорами, равном 25 мм, путем приложения нагрузки к образцу в одной точке (трехточечный изгиб). Количество образцов для каждой опытной партии – 10 шт. Вычисление предела прочности образцов проводили в соответствии с ГОСТ 24409-80. Погрешность определения предела прочности при статическом изгибе составляет 0,5 %.

2.2.12 Микротвердость

Измерение микротвердости (по Виккерсу) проводили в соответствии с ГОСТ 9450-76 при помощи микроскопа ПМТ-3. В качестве индентора использовали миниатюрную алмазную пирамиду с квадратным основанием и углом между гранями, равным 136 °, которую вдавливали в микроучасток образца при нагрузке 500 г с выдержкой в течение 5 с. Перед измерением исследуемая

поверхность образца в виде фрагмента балки размером 4,5х4,5х5 мм подвергалась шлифовке и полировке.

2.2.13 Стойкость к абразивному износу

Испытания керамики на стойкость к абразивному износу проводили путем пескоструйной обработки образцов в виде шайб диаметром 25 мм и высотой 18,5 мм в установке, принципиальная схема которой приведена на рис. 2.1.

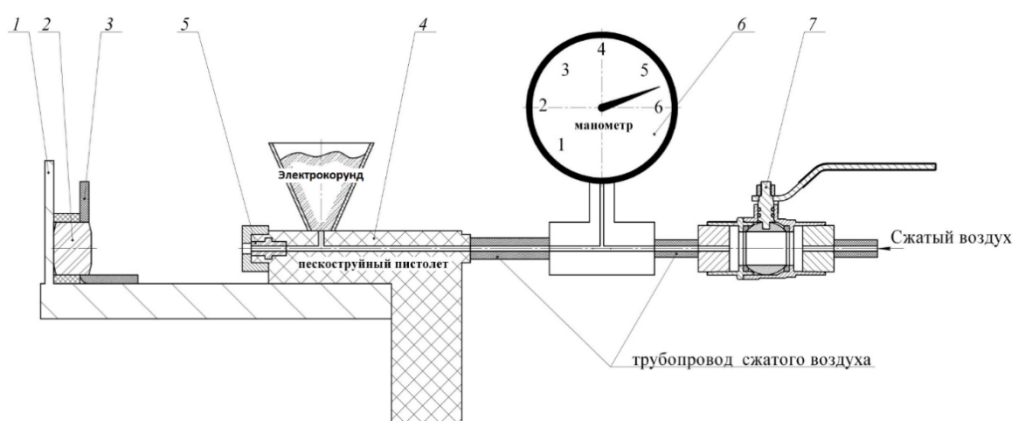


Рисунок 2.1 – Схема рабочей камеры пескоструйной установки: 1 – направляющая балка; 2 – керамический образец; 3 – резиновый отбойник; 4 – пескоструйный пистолет; 5 – сопло пистолета; 6 – манометр; 7 – запорный шаровый кран

Образец помещали в рабочую камеру установки и закрепляли на плите неподвижно при помощи резиновых отбойников 3 с упором в направляющую балку 1, соосно с выходным отверстием сопла 5 пескоструйного пистолета 4, на расстоянии 0,3 м от торца сопла. Диаметр отверстия сопла – 3,5 мм. В сопло под давлением сжатого воздуха 0,5-0,55 МПа подавался порошок электрокорунда белого 25А средней фракции 200-300 мкм в течение испытательного времени 900 с. Взвешивание образца проводили на весах OHAUS PIONEER PA 214С в начале испытания и по истечении 600 с и 900 с после испытания. Бункер пескоструйного пистолета непрерывно пополнялся абразивом в процессе обработки. Износ образца W определяли по формуле:

$$W = \frac{(m_{\text{исх}} - m_{\text{обр}})}{m_{\text{исх}}} * 100 \%, \quad (2.4)$$

$m_{\text{исх}}$ – масса образца до пескоструйной обработки, кг,

$m_{\text{обр}}$ – масса образца после пескоструйной обработки, кг.

2.2.14 Профилометрия

Изучение параметров шероховатости поверхности образцов до и после пескоструйной обработки проводили с применением бесконтактного профилометра «MICROMEASURE 3Dstation» (Франция).

Профилометр работает следующим образом. Световой пучок диаметром 2 мкм освещает поверхность керамики импульсами с частотой 30 Гц, 100 Гц, 300 Гц или 1000 Гц. Частота световых импульсов выбирается в зависимости от интенсивности отражённого света и зависит от состояния поверхности (шероховатости, степени блеска или черноты). Пучок света генерируется галогенной лампой. Затем по волоконно-оптическому проводнику пучок переходит в датчик, где он формируется в луч. Высота выступов и впадин определяется из разности интенсивностей падающего и отражённого света. Шероховатость поверхности вычисляется из профиля, зарегистрированного на отрезке определённой длины.

Трёхмерное изображение поверхности формируется в результате многократного, последовательного перемещения поверхности исследуемого образца под датчиком. Анализ полученных профилей производился с использованием компьютерной программы «MountainsMapUniversalv.2.0.13».

Профилометр оснащен цифровой камерой, позволяющей десятикратно увеличивать изображение поверхности. С помощью камеры визуально выбирается место исследования.

Для количественной оценки и нормирования шероховатости поверхности установлены основные параметры R_z и R_a , представляющие собой среднюю высоту неровностей профиля (R_z - наибольших неровностей, R_a - всех неровностей). Результаты анализа фиксировали в виде трехмерного изображения

сканированной поверхности и профиля поверхности (шероховатости) по длине трека сканирующего луча и таблиц данных и определяли такие показатели поверхности, как объем пиков и впадин. При этом расчет площади поверхности образцов после пескоструйной обработки различными способами проводили по формуле:

$$S=V/h \quad (2.5)$$

где

S - площадь исследуемого образца, V - объем поверхности образца, полученный суммированием объемов пиков и объемов впадин, h - максимальная высота пиков на исследуемом участке поверхности образца.

2.2.15 Исследование низкотемпературной деградации алюмоциркониевой керамики

Для оценки низкотемпературной деградации образцы после спекания в виде балок длиной 38-40 мм, шириной 4,5-5 мм и толщиной 4,5-5,0 мм были выдержаны в автоклаве в атмосфере водяного пара в течение 24 ч под давлением 10 бар (температура 180 °С, режим Au1) и 20 бар (температура 210 °С, режим Au2). После старения в автоклаве образцы исследовали методом РФА (дифрактометр D8 Advance, Bruker, Germany) для определения фазовой трансформации диоксида циркония, микроструктуру образцов исследовали при помощи микроскопа JSM 6460 LV, Jeol, Япония, прочность при изгибе определяли по ГОСТ 24409-80.

2.3 Методология проведения исследований

Методология работы включала следующие этапы (рис. 2.2):

- исследование влияния соотношения Al_2O_3/ZrO_2 и добавок нано- ZrO_2 на микроструктуру и физико-механические свойства керамики на основе оксидов алюминия и циркония;
- изучение влияния соотношения Al_2O_3/ZrO_2 и добавок нано- ZrO_2 на микроструктуру и фазовый состав керамики на основе оксидов алюминия и циркония в процессе абразивного износа;

- исследование влияния режимов одностадийного (SSS) и двухстадийного (TSS) спекания на микроструктуру, фазовый состав, физико-механические свойства и поведение при низкотемпературном старении керамики на основе оксидов алюминия и циркония;
- разработка технологии получения изделий из керамики на основе оксидов алюминия и циркония, с контролируемым размером зерен после спекания, обладающей повышенной износостойкостью и устойчивой к низкотемпературному старению.

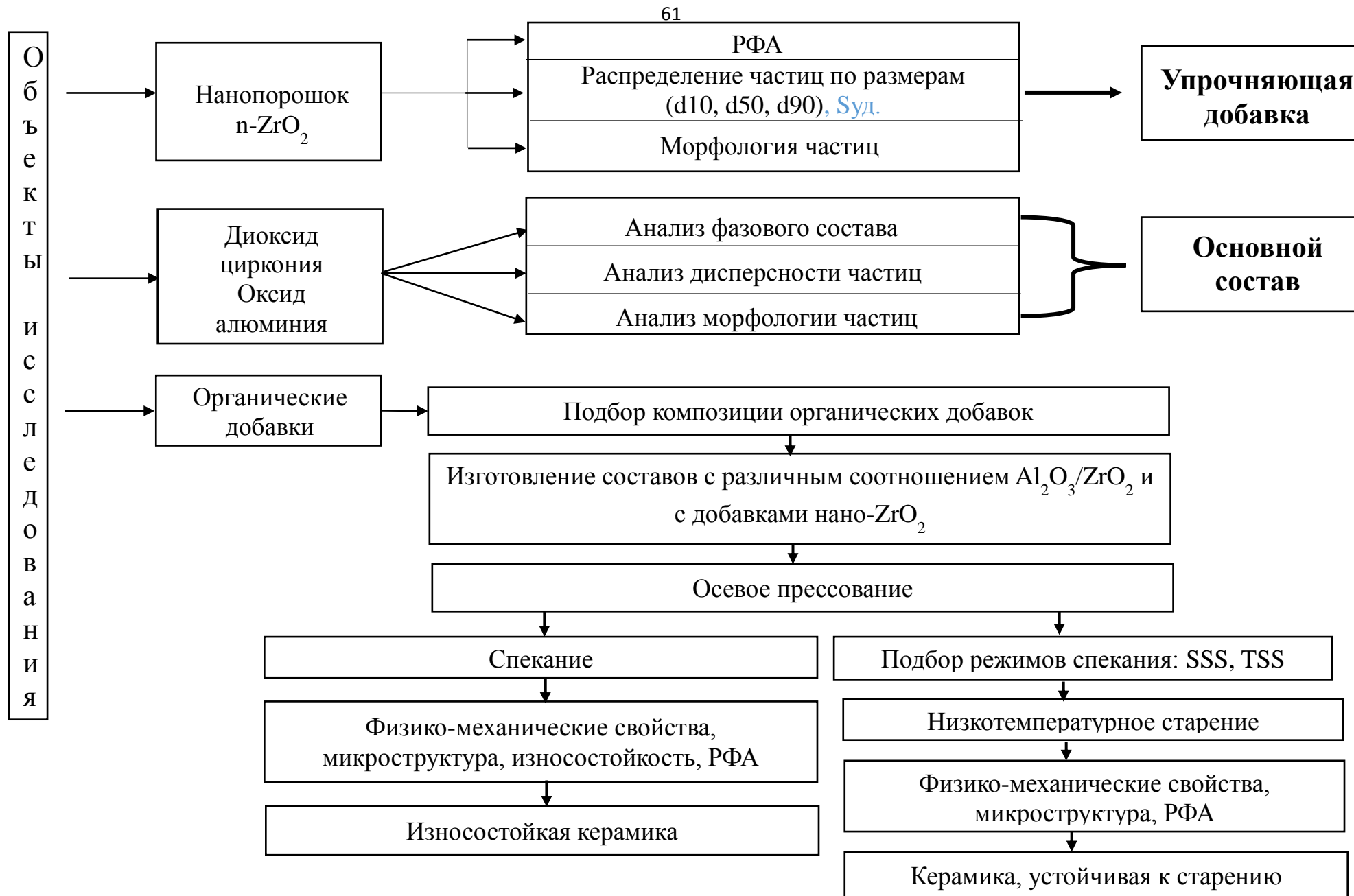
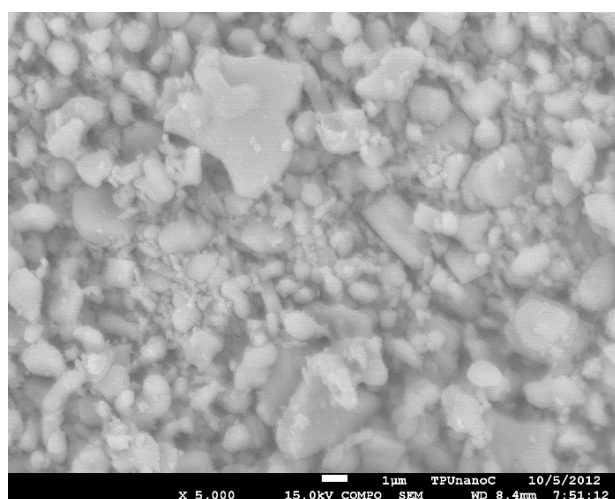


Рисунок 2.2 – Методологическая схема работы

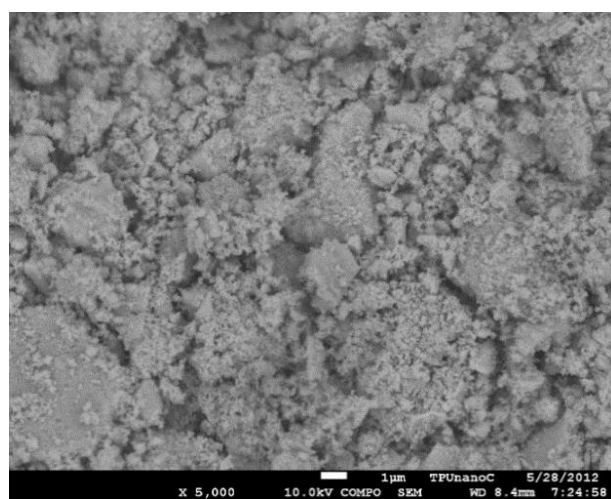
ГЛАВА 3. ВЛИЯНИЕ СООТНОШЕНИЯ ОСНОВНЫХ ОКСИДНЫХ СОСТАВЛЯЮЩИХ И ДОБАВОК НАНОПОРОШКОВ НА МИКРОСТРУКТУРУ, ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СВОЙСТВА АЛЮМОЦИРКОНИЕВОЙ КЕРАМИКИ

3.1 Анализ распределения частиц по размерам и морфологии исходных порошков основных оксидных составляющих

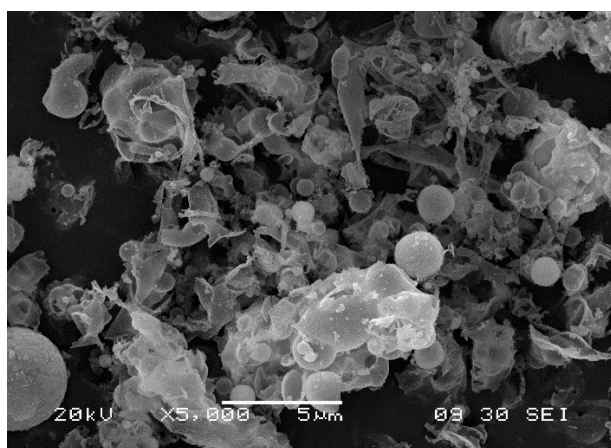
Микрофотографии исходных порошков глинозема Almatis CT 1200 SG, диоксида циркония PSZ 5,5Y и ПЦИ приведены на рис. 3.1, распределение частиц порошков по размерам – на рис. 3.2-3.4. На рис. 3.5 приведены дифрактограммы порошков PSZ-5,5 Y и ПЦИ.



а

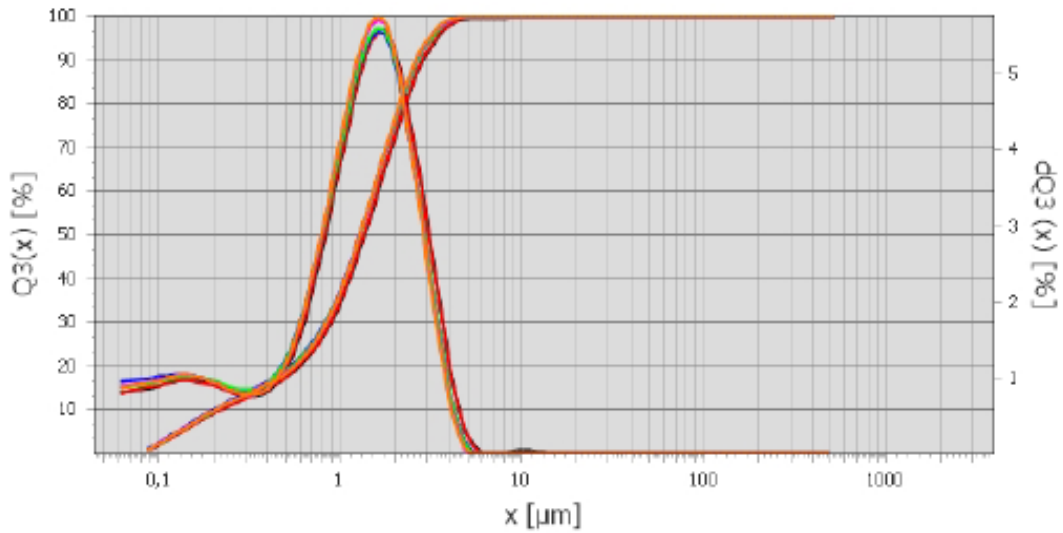


б



в

Рисунок 3.1 – Микрофотографии исходных порошков: а – глинозем AlmatisCT 1200 SG, б – субмикронный диоксид циркония, частично стабилизированный иттрием (PSZ-5,5Y Stanford Materials Corp.), в – наноразмерный ZrO_2 , частично стабилизированный иттрием, полученный методом плазмохимического синтеза (ПЦИ ОАО СХК)



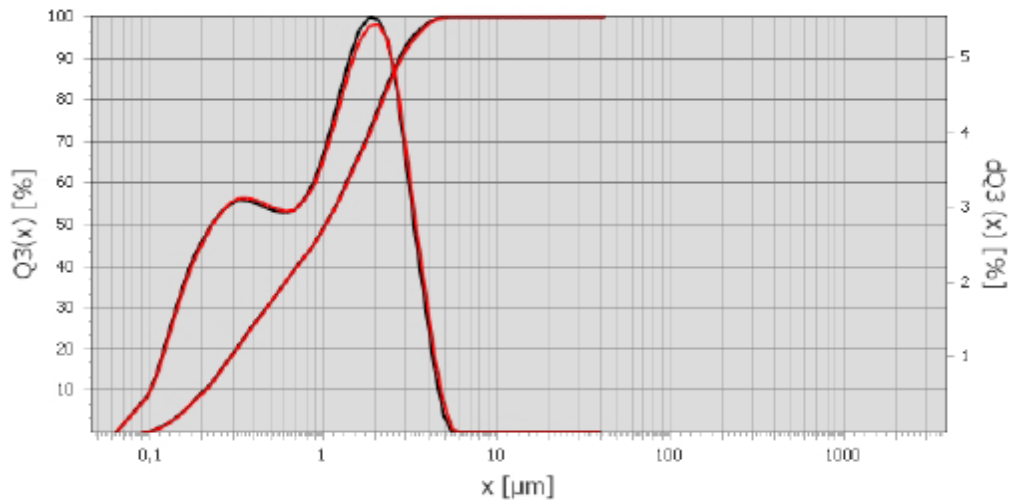
Q3(x) in %	x in μm
10	0,2
50	1,4
90	2,9

Рисунок 3.2 – Распределение по размерам частиц глинозема Almatiz CT 1200 SG:

x – эквивалентный диаметр частиц, мкм,

$Q3(x)$ – количество частиц эквивалентного диаметра, %;

$dQ3(x)$ – количество частиц эквивалентного диаметра, отнесенное к общему количеству частиц, %



Q3(x) in %	x in μm
10	0,2
50	1
90	2,8

Рисунок 3.3 – Распределение по размерам частиц порошка PSZ-5.5Y:

x – эквивалентный диаметр частиц, мкм,

$Q3(x)$ – количество частиц эквивалентного диаметра, %;

$dQ_3(x)$ – количество частиц эквивалентного диаметра, отнесенное к общему количеству частиц, %

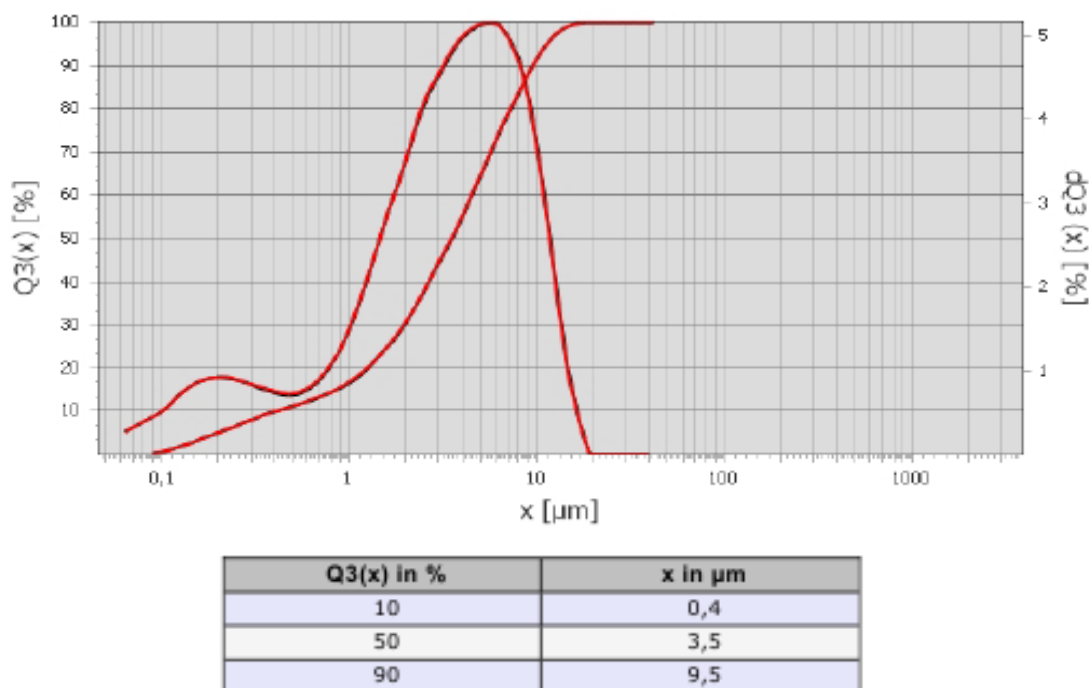


Рисунок 3.4 – Распределение по размерам частиц порошка наноразмерного диоксида циркония, частично стабилизированного иттрием, плазмохимического синтеза (ПЦИ): x – эквивалентный диаметр частиц, мкм, $Q_3(x)$ – количество частиц эквивалентного диаметра, %; $dQ_3(x)$ – количество частиц эквивалентного диаметра, отнесенное к общему количеству частиц, %

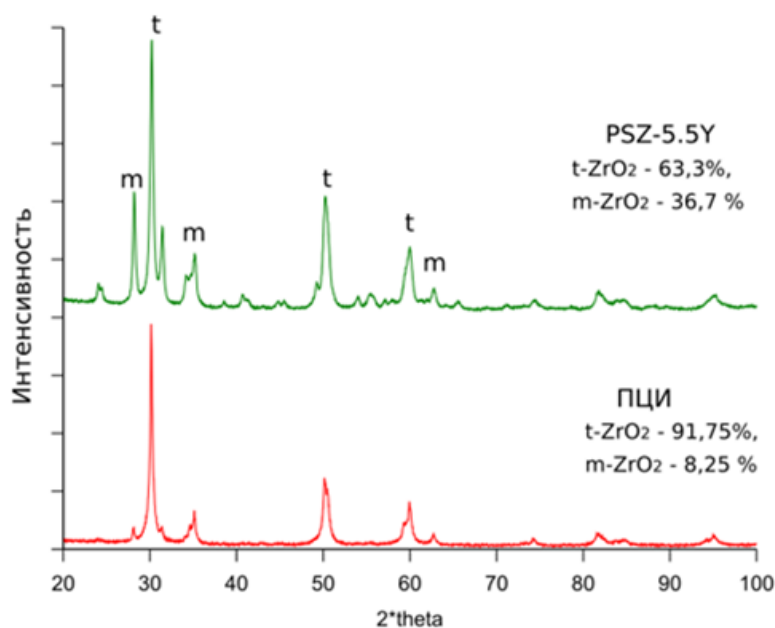


Рисунок 3.5 – Дифрактограммы исходных порошков диоксида циркония, частично стабилизированного иттрием: (PSZ-5.5Y) (верхняя кривая) и наноразмерный, полученный методом плазмохимического синтеза (ПЦИ) (нижняя кривая)

Как видно из рис. 3.1 б, порошок PSZ-5.5Y представлен частицами округлой формы, собранными в агломераты, порошок марки ПЦИ представлен полыми частицами сферической формы и осколками этих частиц, которые имеют форму поликристаллических пленок, чешуйчатую морфологию (рис. 3.1 в). Размер частиц D_{50} порошка Almatist 1200 SG – 1,4 мкм, PSZ-5.5Y – 1 мкм, ПЦИ – 3,5 мкм.

Величина удельной поверхности порошка наноразмерного диоксида циркония, частично стабилизированного иттрием, полученного методом плазмохимического синтеза (ПЦИ), равна $16,7 \text{ м}^2/\text{г}$. При плотности порошка $5640 \text{ кг}/\text{м}^3$ среднеповерхностный размер частиц, рассчитанный согласно уравнению (2.1), составляет 64 нм.

Результаты РФА исходных порошков стабилизированного диоксида циркония (рис. 3.5) показали, что оба порошка представляют собой смесь тетрагональной и моноклинной фаз ZrO_2 , при этом порошок ПЦИ на 91,75 мас. % состоит из тетрагонального ZrO_2 , а порошок PSZ-5,5Y содержит 63,3 мас. % тетрагонального и 36,7 мас. % моноклинного ZrO_2 .

3.2 Технология подготовки керамических образцов

Приготовление суспензий проводили путем мокрого помола компонентов в шаровой мельнице МШ-60 при соотношении «Материал: Шары: Вода» = «3:6:1». Для помола использовались мелющие тела цилиндрической формы диаметром 15 мм из оксида алюминия. Для стабилизации частиц и снижения вязкости суспензий вводили диспергатор DolapixCE-64. После приготовления суспензий проводилось их смешивание с органическими компонентами (связующими и пластификаторами) в течение двух часов в смесителе с мешалкой лопастного типа. рН суспензий состава А1 (табл. 3.1) перед распылением корректировали до значений 4-6 добавлением 20%-ного раствора пропановой кислоты для получения вязкости в диапазоне $100\text{-}200 \text{ мПа}\cdot\text{с}$ с целью формирования полнотелых гранул в процессе распыления.

После перемешивания суспензии сливали в емкости и транспортировали к распылительному сушилу. Распыление и сушку суспензии осуществляли в башенном распылительном сушиле Dorst D100 при давлении суспензии 18-20 бар и при температуре на выходе из сушила 83-90 °С. Регулировка температуры на выходе из сушила проводилась посредством регулировки температуры на входе в сушило в диапазоне 320-350 °С. Полученные после распыления пресс-порошки, имеющие форму гранул, просеивали через сито с размером ячейки 360 мкм.

Осевое прессование образцов для испытаний проводили на гидравлическом прессе PVE 10 при давлении прессования 250-300 МПа. Осевое прессование образцов изделий в виде плиток размерами 50x50x9 мм, а также в виде цилиндров диаметром 25 мм и высотой 18,5 мм проводили на механическом пресс-автомате EPM-120 при давлении прессования 250 МПа.

Стандартные образцы и образцы изделий обжигали в камерной печи Nabertherm LHT 08/18.

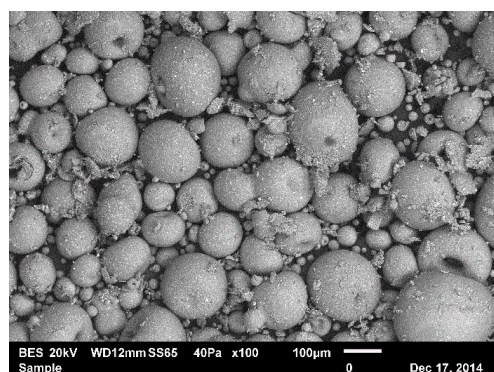
3.3 Микроструктура и физико-механические свойства образцов корундовой и ZTA керамики с различным соотношением оксидных составляющих и с добавками nano-ZrO₂

Составы образцов керамики для исследований и основные компоненты смесей приведены в таблице 3.1. Для состава AZ-30+N оптимальное количество нанопорошка ZrO₂ (5 мас. % сверх 100 %) было введено в шихту состава 70 мас. % Al₂O₃, 30 мас. % ZrO₂ для повышения значений физико-механических свойств [139,140].

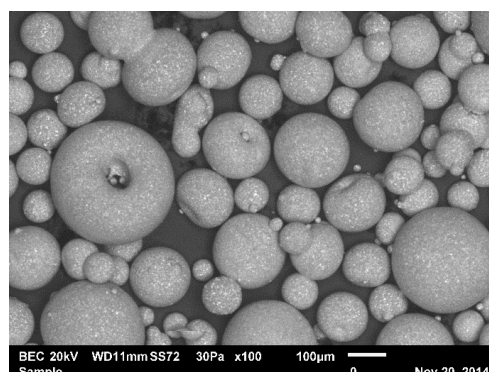
Таблица 3.1 – Основные компоненты смесей для получения образцов керамики различных составов

Шифр	Состав	Основные керамические порошки
A1	$\text{Al}_2\text{O}_3 > 99$ мас. %	Глинозем Almatis CT 1200 SG
AZ-10	$\text{Al}_2\text{O}_3 - 90$ мас.%, $\text{ZrO}_2 - 10$ мас.%	Глинозем Almatis CT 1200 SG, диоксид циркония, частично стабилизированный иттрием PSZ 5,5-Y
AZ-15	$\text{Al}_2\text{O}_3 - 85$ мас.%, $\text{ZrO}_2 - 15$ мас.%	
AZ-30	$\text{Al}_2\text{O}_3 - 70$ мас.%, $\text{ZrO}_2 - 30$ мас.%	
AZ-15N	$\text{Al}_2\text{O}_3 - 85$ мас.%, нанопорошок $\text{ZrO}_2 - 15$ мас.%	Глинозем Almatis CT 1200 SG, диоксид циркония, частично стабилизированный иттрием ПЦИ
AZ-30+N	$\text{Al}_2\text{O}_3 - 70$ мас.%, $\text{ZrO}_2 - 30$ мас.%, нано- $\text{ZrO}_2 - 5$ мас.%, сверх 100 %	Глинозем Almatis CT 1200 SG, диоксид циркония, частично стабилизированный иттрием PSZ 5,5-Y, диоксид циркония, частично стабилизированный иттрием ПЦИ

Анализ суспензий смесей (табл. 3.1) после мокрого помола в течение 6 ч показал, что они имеют сходный гранулометрический состав: размер частиц D_{50} 1,0 – 1,1 мкм, d_{90} – 2,1 – 2,3 мкм. Содержание твердой фазы в суспензиях находится в диапазоне 67 – 70 мас.%. После распыления суспензий получены пресс-порошки с полнотелыми гранулами преимущественно сферической формы, типичная морфология показана на рис. 3.6. Исследования гранулометрического состава показали, что в объеме пресс-порошков присутствуют гранулы размером от 20 до 360 мкм с преобладанием фракции 90 - 125 мкм.



а



б

Рисунок 3.6 – Микрофотографии пресс-порошков:
а – $90\text{Al}_2\text{O}_3-10\text{ZrO}_2$ (AZ-10), б – $70\text{Al}_2\text{O}_3-30\text{ZrO}_2$ (AZ-30)

В таблице 3.2 приведены значения плотности заготовок после осевого прессования (green density, GD), кажущейся плотности после обжига (apparent density, AD) и теоретической плотности (theoretical density, TD) исследуемых образцов.

Таблица 3.2 – Плотность образцов после прессования, кажущаяся плотность образцов после обжига и теоретическая плотность образцов корундовой и алюмоциркониевой керамики

Шифр образцов керамики	Плотность после прессования (GD)		Плотность после обжига (AD), кг/м ³		Теоретическая плотность (TD), кг/м ³
	кг/м ³	% от TD	кг/м ³	% от TD	
A1	2500	62,7	3880	97,3	3987
AZ-10	2600	62,95	4060	98,3	4130
AZ-15	2620	62,4	4080	97,3	4204
AZ-15N	2640	62,8	4090	97,3	4195
AZ-30	2680	60,7	4330	98,1	4413
AZ-30+N	2750	61,2	4370	97,3	4494

A1	AZ-10	AZ-15	AZ-15N	AZ-30	AZ-30+N
Al ₂ O ₃	90Al ₂ O ₃ – 10ZrO ₂	85Al ₂ O ₃ – 15ZrO ₂	85Al ₂ O ₃ – 15 n-ZrO ₂	70Al ₂ O ₃ – 30 ZrO ₂	70Al ₂ O ₃ – 30 ZrO ₂ – 5 nZrO ₂

Согласно табл. 3.2, относительная плотность прессовок снижается при увеличении содержания ZrO₂ в составе керамики. Более высокие значения плотности составов с наличием нанопорошка диоксида циркония (AZ-15N, AZ-30+N) свидетельствуют о том, что в процессе прессования наноразмерные частицы диоксида циркония смещаются в пустоты между крупными частицами основных порошков шихтовой смеси, способствуя уплотнению компакта [135, 137].

Значения физико-механических свойств образцов керамики после обжига при максимальной температуре 1630 °С с выдержкой в течение 2 ч приведены в таблице 3.3. Микроструктура излома образцов керамики после обжига приведена на рис. 3.7. Распределения зерен Al₂O₃ и ZrO₂ по размерам в спеченной керамике представлены на рис. 3.8 и 3.9 соответственно, а также в табл. 3.4.

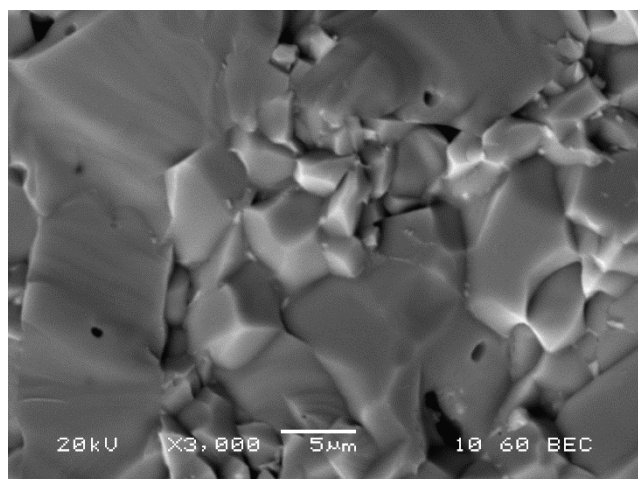
Таблица 3.3 – Основные физико-механические свойства образцов керамики

Шифр образцов керамики	Относительная плотность, %	Прочность при изгибе, МПа	Микротвердость по Виккерсу, ГПа	Трещиностойкость, МПа·м ^{1/2}
A1	97,3	370±40	16,9±0,3	4,3
AZ-10	98,3	375±30	16,6±0,2	6,5
AZ-15	97,3	420±40	15,8±0,25	7,9
AZ-15N	97,3	3850±40	16,5±0,2	9,5
AZ-30	98,1	440±40	16,5±0,2	8,2
AZ-30+N	97,3	500±25	16,0±0,2	8,7

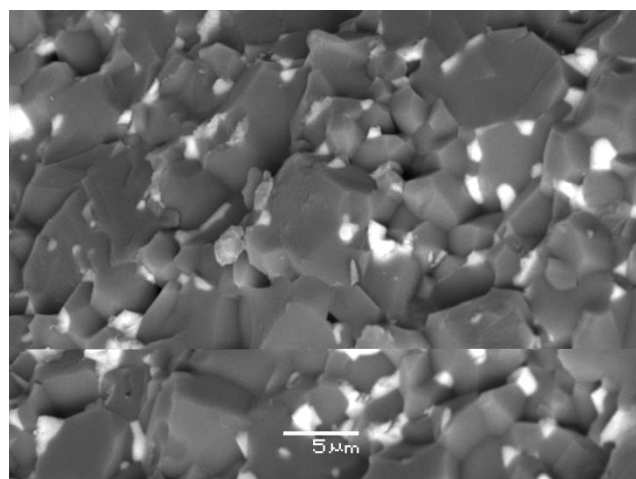
A1	AZ-10	AZ-15	AZ-15N	AZ-30	AZ-30+N
Al ₂ O ₃	90Al ₂ O ₃ – 10ZrO ₂	85Al ₂ O ₃ – 15ZrO ₂	85Al ₂ O ₃ – 15 n-ZrO ₂	70Al ₂ O ₃ – 30 ZrO ₂	70Al ₂ O ₃ – 30 ZrO ₂ – 5 nZrO ₂

Согласно таблице 3.3, при увеличении содержания диоксида циркония в составе керамики от 0 до 30 мас. % наблюдается увеличение ее прочности при статическом изгибе с 370 до 460 МПа и трещиностойкости с 4,3 до 8,2 МПа·м^{1/2}, что сопровождается снижением микротвердости от 16,9 до 15,8 ГПа. Это согласуется с выявленным Ланге [130] для алюмоциркониевой керамики подчинением закону аддитивности ряда физико-механических величин, в частности, микротвердости и трещиностойкости.

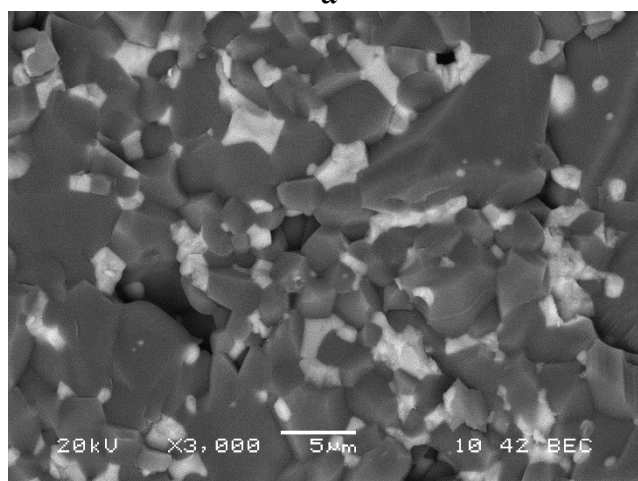
Керамика состава AZ-15N с наноразмерным порошком диоксида циркония ПЦИ по сравнению с керамикой аналогичного состава AZ-15 с порошком PSZ-5.5 Усубмикронного размера показала более низкое значение прочности при изгибе, но более высокие значения микротвердости и трещиностойкости.



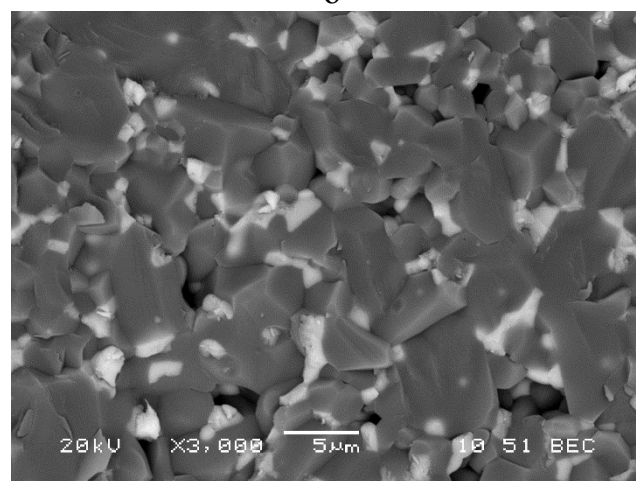
а



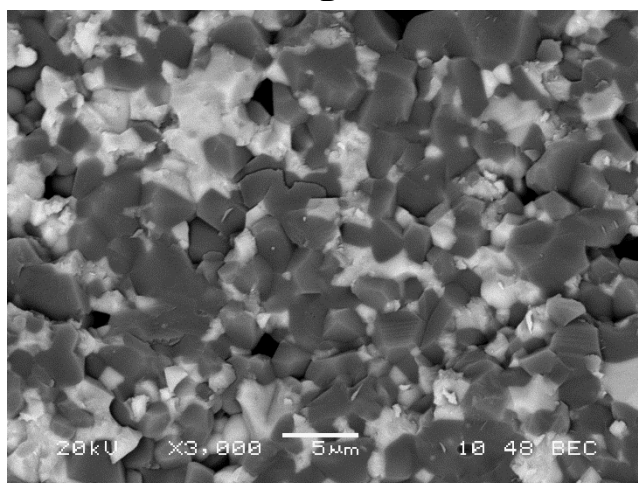
б



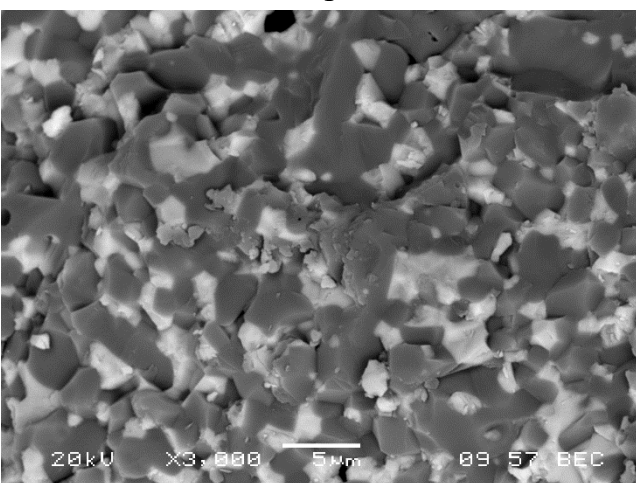
в



г



д



е

Рисунок 3.7 – Микроструктура скола образцов керамики после обжига:

а – А1, б – AZ-10, в – AZ-15, г – AZ-15N, д – AZ-30, е – AZ-30+N

A1	AZ-10	AZ-15	AZ-15N	AZ-30	AZ-30+N
Al_2O_3	$90\text{Al}_2\text{O}_3 - 10\text{ZrO}_2$	$85\text{Al}_2\text{O}_3 - 15\text{ZrO}_2$	$85\text{Al}_2\text{O}_3 - 15 \text{ n-ZrO}_2$	$70\text{Al}_2\text{O}_3 - 30 \text{ ZrO}_2$	$70\text{Al}_2\text{O}_3 - 30 \text{ ZrO}_2 - 5 \text{ nZrO}_2$

Таблица 3.4 – Влияние компонентного состава керамики на распределение частиц по размерам после обжига

Шифр образца	Распределение частиц по размерам (мкм)					
	Al ₂ O ₃			ZrO ₂		
	D10	D50	D90	D10	D50	D90
A1	1,63	5,27	12,86	-	-	-
AZ-10	2,00	3,88	7,46	0,55	1,06	1,85
AZ-15	1,14	2,25	5,15	0,72	1,34	2,34
AZ-30	1,43	2,25	3,30	0,87	1,51	2,61
AZ-15N	0,66	1,61	3,27	0,34	0,89	3,43
AZ-30+N	1,07	1,85	3,31	0,65	1,08	2,12

D10 - диаметр, меньше которого на интегральной кривой 10% частиц

D50 – диаметр, меньше которого на интегральной кривой 50% частиц

D90 - диаметр, меньше которого на интегральной кривой 90% частиц

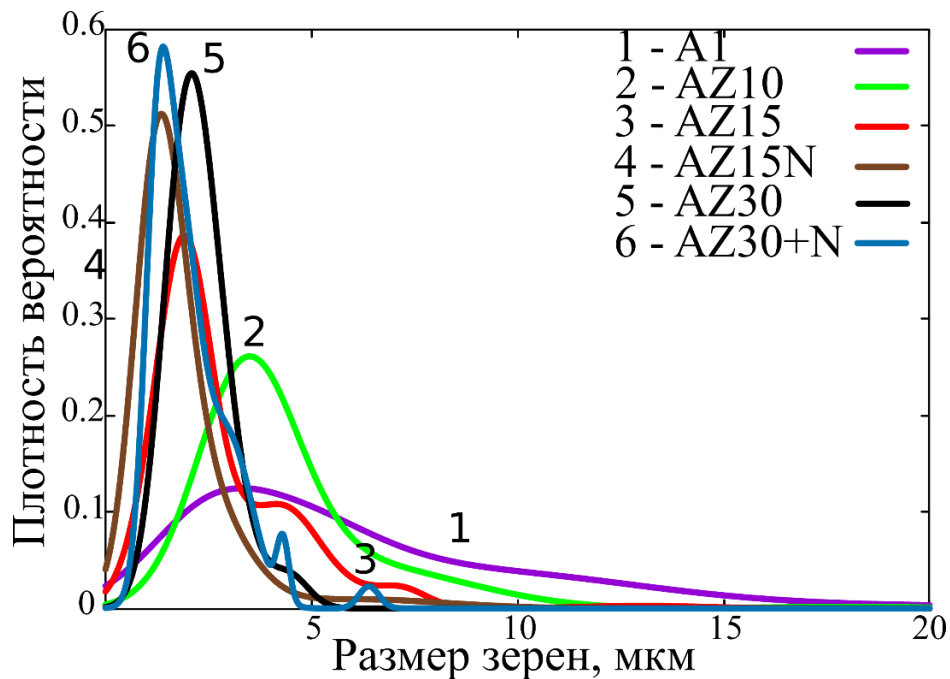


Рисунок 3.8 – Распределение частиц Al₂O₃ по размерам в образцах керамики с различным содержанием ZrO₂, Тсп. 1630 °С, 2 ч

A1	AZ-10	AZ-15	AZ-15N	AZ-30	AZ-30+N
Al ₂ O ₃	90Al ₂ O ₃ – 10ZrO ₂	85Al ₂ O ₃ – 15ZrO ₂	85Al ₂ O ₃ – – 15 n-ZrO ₂	70Al ₂ O ₃ – 30 ZrO ₂	70Al ₂ O ₃ – 30 ZrO ₂ – 5 nZrO ₂

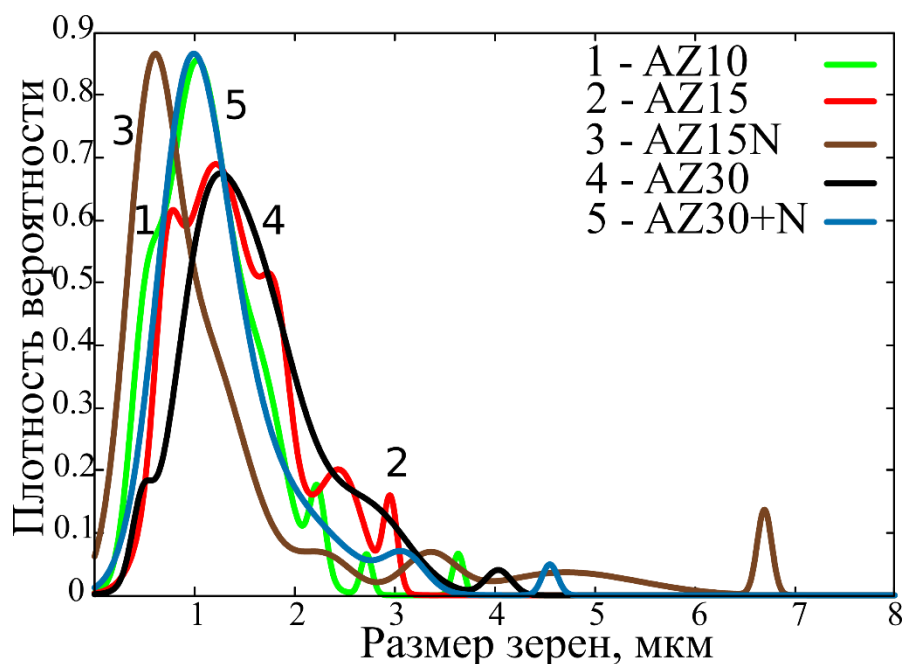


Рисунок 3.9 – Распределение частиц ZrO_2 по размерам в образцах керамики с различным содержанием ZrO_2 , Тсп. 1630 °С, 2 ч

AZ-10	AZ-15	AZ-15N	AZ-30	AZ-30+N
90Al ₂ O ₃ – 10 ZrO ₂	85Al ₂ O ₃ – 15 ZrO ₂	85Al ₂ O ₃ – 15 n-ZrO ₂	70Al ₂ O ₃ – 30 ZrO ₂	70Al ₂ O ₃ – 30 ZrO ₂ -5% n-ZrO ₂

Образец керамики А1 имеет самое широкое распределение частиц корунда по размерам из всех исследуемых образцов (рис. 3.8). По мере увеличения количества ZrO_2 в керамике средний размер частиц корунда снижается от 5,27 мкм для А1 до 2,25 мкм для AZ-30 (рис. 3.8, табл. 3.4), и, в противоположность этому, средний размер частиц диоксида циркония увеличивается от 1,06 мкм для AZ-10 до 1,51 мкм для AZ-30 (рис. 3.9, табл. 3.4). При одинаковом размере D50 частиц корунда, равном 2,25 мкм, керамика AZ-30 имеет более узкое распределение частиц оксида алюминия по размерам, чем AZ-15 (рис. 3.8, табл. 3.4). Это свидетельствует о взаимном влиянии оксидов на возможность спекания и рекристаллизации. В данном случае диоксид циркония препятствует росту зерен оксида алюминия, но в то же время, по мере увеличения числа частиц ZrO_2 в керамике увеличивается и число их собственных контактов, поэтому происходит спекание и рекристаллизация частиц самого диоксида циркония, что можно видеть на рис. 3.7 и на кривых распределения рис. 3.8 и 3.9.

Когда частица ZrO_2 локализуется на границе корундовых зерен, происходит уменьшение поверхностной энергии системы, так как исчезает часть границы зерно-зерно Al_2O_3 , что препятствует росту зерен корунда [136]. Тем не менее, в структуре керамики AZ-15 (рис. 3.7 в) частиц ZrO_2 для формирования непрерывного кластера недостаточно, в результате чего часть корундовых зерен подвергается рекристаллизации. В структуре керамики AZ-30 (рис. 3.7 д) в процессе спекания формируется непрерывный кластер частиц диоксида циркония, располагающихся по границам зерен корунда и препятствующих их росту, в результате эта керамика имеет самое узкое распределение частиц корунда по размерам (рис. 3.7 д, рис. 3.8). Увеличение количества частиц диоксида циркония в составе керамики впоследствии приводит к их рекристаллизации, в результате средний размер частиц ZrO_2 для керамики состава AZ-30 имеет самое высокое значение, а распределение частиц ZrO_2 по размерам в структуре керамики – самое широкое из всех исследуемых образцов (рис. 3.9, табл. 3.4).

Несмотря на морфологию исходного наноразмерного порошка ПЦИ (рис. 3.1 б), состоящего из полых частиц сферической формы, микроструктура керамики состава AZ-15N после обжига (рис. 3.7 в) сходна со структурой керамики AZ-15 (рис. 3.7 б). Частицы ПЦИ из-за наличия тонкой стенки разрушаются в процессе помола до мельчайших осколочных и чешуйчатых частиц. При замене субмикронного порошка PSZ-5,5Y (образец AZ-15) на наноразмерный ПЦИ в образце AZ-15N влияние диоксида циркония на процесс рекристаллизации корундовых зерен усиливается. Оценка кривых распределения зерен в образце AZ-15N показывает, что у этих образцов самое низкое значение D_{50} зерен оксидов алюминия и циркония, размер зерна D_{50} корунда меньше, чем в образце AZ-30, и составляет 1,61 мкм (рис. 3.8, табл. 3.4), размер зерна D_{50} диоксида циркония меньше, чем в образце AZ-10, и составляет 0,89 мкм (рис. 3.9, табл. 3.4). Тем не менее, образцы AZ-15N имеют самое широкое распределение зерен Al_2O_3 и ZrO_2 по размерам из всех исследуемых образцов ZTA-керамики, что также можно увидеть на рис. 3.8 и 3.9. В керамике состава AZ-15N частицы диоксида циркония укрупняются при спекании, но в итоге все равно остаются в

1,5 раз меньше, чем в керамике AZ-15 с исходным субмикронным порошком ZrO_2 . В керамике состава AZ-30+N введение 5 % нано- ZrO_2 в шихту состава 70 % Al_2O_3 , 30 % ZrO_2 позволяет снизить размер частиц D50 оксидов алюминия и циркония в ZTA при спекании в 1,2 и 1,4 раза соответственно.

3.4 Износостойкость образцов корундовой и алюмоциркониевой керамики с различным соотношением оксидных составляющих и с добавками нано- ZrO_2

Зависимость степени износа исследуемых типов керамики от времени пескоструйной обработки приведена на рисунке 3.10.

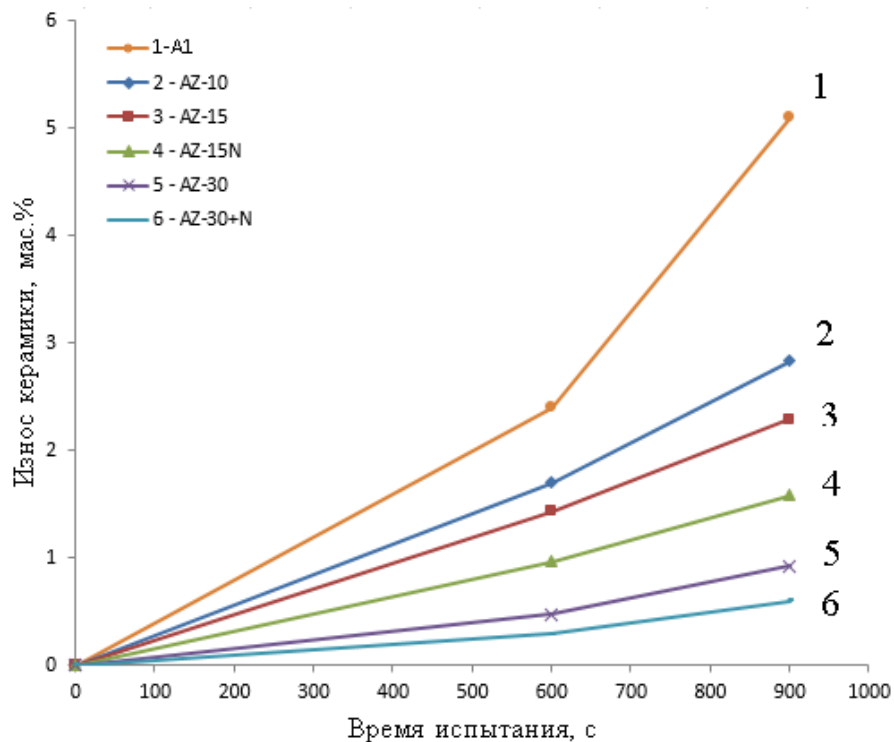


Рисунок 3.10 – Износ образцов различных типов керамики в зависимости от времени пескоструйной обработки

1 – A1, 2 – AZ-10, 3 – AZ-15, 4 – AZ-15N, 5 – AZ-30, 6 – AZ-30+N

A1	AZ-10	AZ-15	AZ-15N	AZ-30	AZ-30+N
Al_2O_3	90 Al_2O_3 – 10 ZrO_2	85 Al_2O_3 – 15 ZrO_2	85 Al_2O_3 – 15 n- ZrO_2	70 Al_2O_3 – 30 ZrO_2	70 Al_2O_3 – 30 ZrO_2 -5% n- ZrO_2

Как видно из рис. 3.10, наиболее высокой стойкостью к абразивному износу обладает керамика AZ-30 с наибольшим содержанием ZrO_2 . Стойкость к износу

после обработки абразивом в течение 900 с керамики А1 в 4 раза ниже, AZ-10 в 3 раза ниже, AZ-15 в 2,5 раза ниже по сравнению с керамикой состава AZ-30. Анализ кривых рис. 3.10 показывает, что при увеличении времени воздействия абразива степень износа AZ-30 возрастает менее интенсивно по сравнению с другими типами керамики. Сравнение сходных по составу образцов AZ-15 и AZ-15N показывает, что при замене субмикронного порошка диоксида циркония на наноразмерный износостойкость керамики возрастает в 1,5 раза.

На рис. 3.11 приведены трехмерные изображения рельефа поверхности образцов AZ-10 и AZ-15 до и после испытаний на абразивный износ.

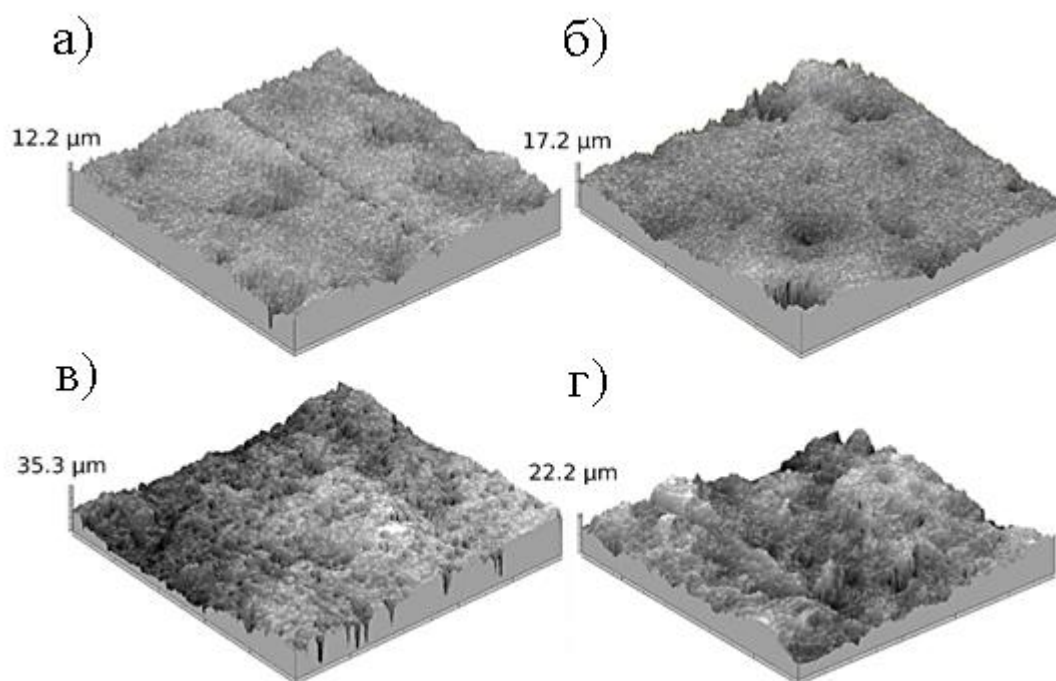


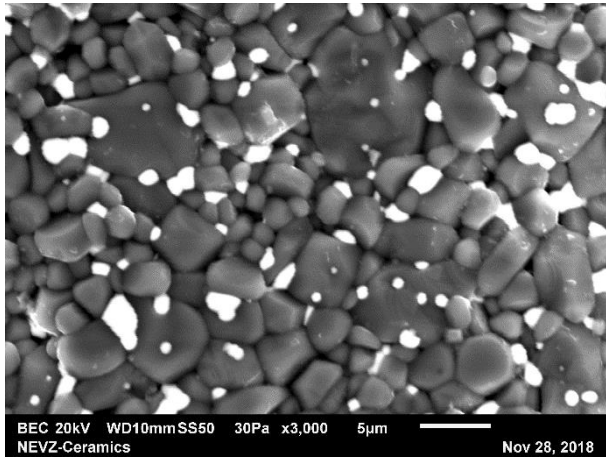
Рисунок 3.11 – Трехмерные изображения рельефа поверхности образцов керамики: а – AZ-10, б - AZ-15 до испытания; в - AZ-10, г - AZ-15 после испытания

AZ-10	AZ-15
90Al ₂ O ₃ – 10 ZrO ₂	85Al ₂ O ₃ – 15 ZrO ₂

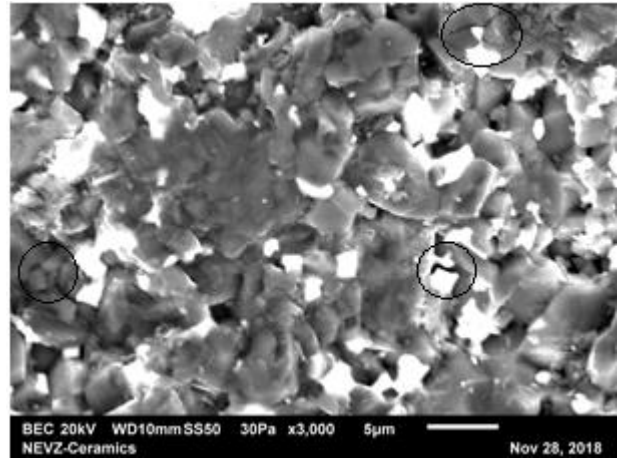
По данным оптической профилометрии, шероховатость поверхности керамики AZ-10 после пескоструйной обработки возрастает от Ra=0,48 мкм до Ra=3,28 мкм, шероховатость поверхности керамики AZ-15 – от Ra=0,46 мкм до

$Ra=2,7$ мкм. Интенсивность износа и шероховатость обрабатываемой поверхности снижаются с увеличением количества диоксида циркония в составе керамики.

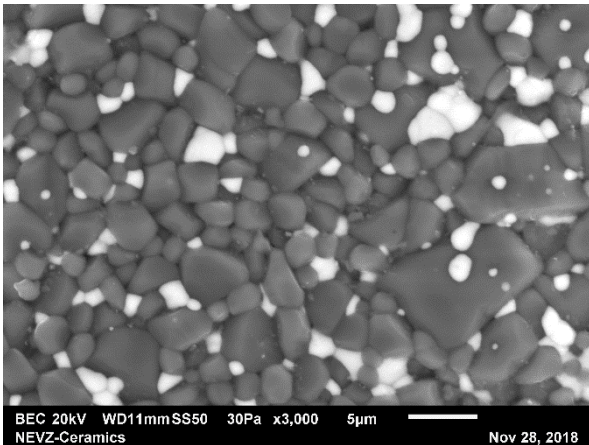
На рис. 3.12 представлена микроструктура поверхности образцов алюмоциркониевой керамики до и после испытаний на абразивный износ.



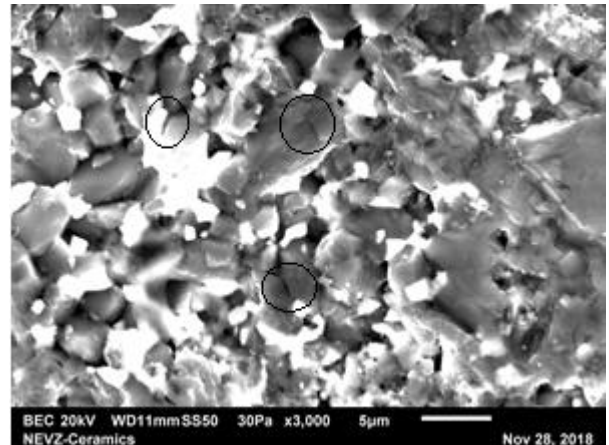
а



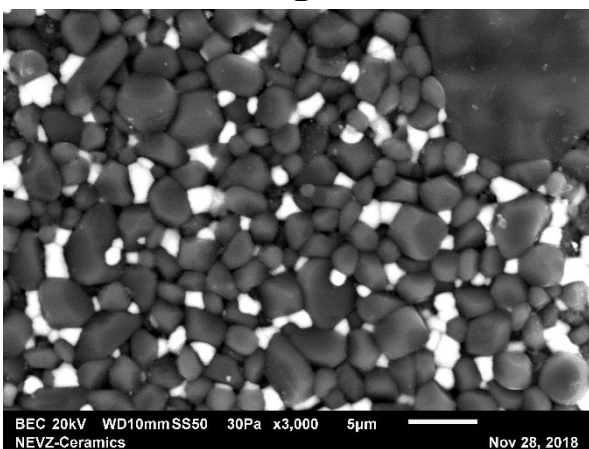
б



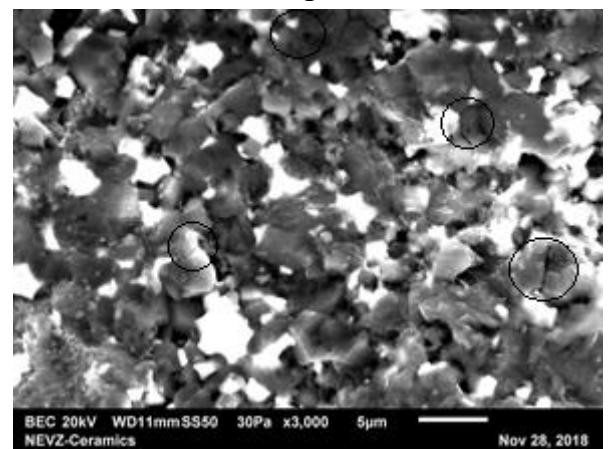
в



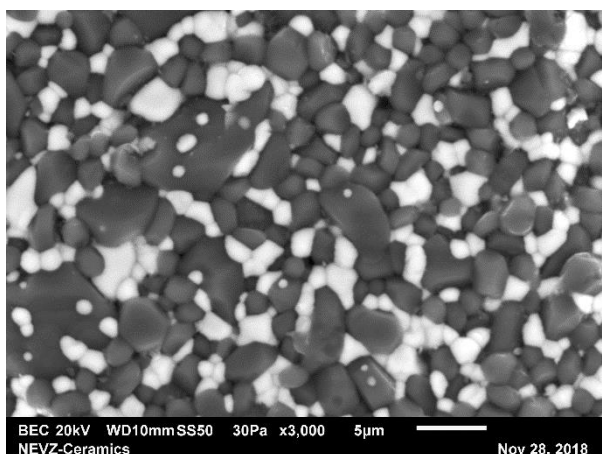
г



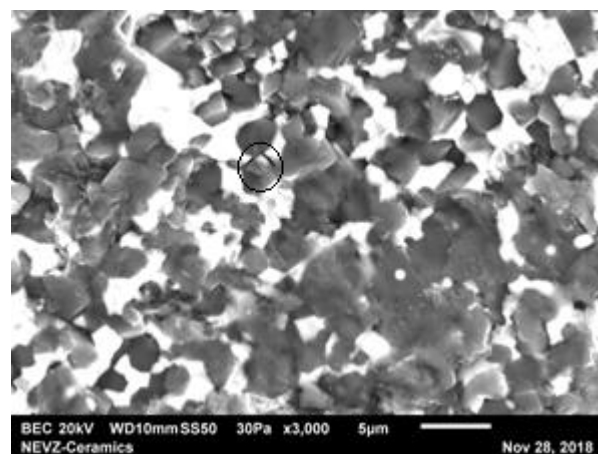
д



е



ж



з

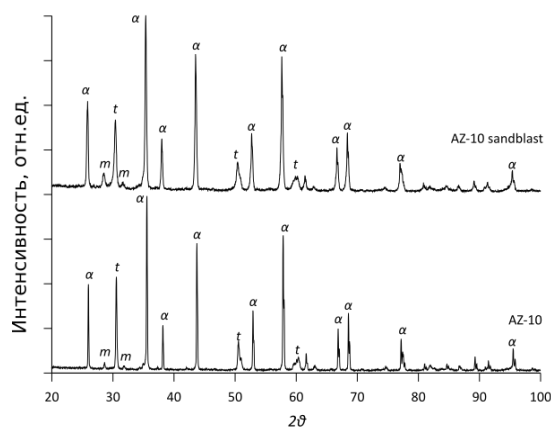
Рисунок 3.12 – Микрофотографии поверхности образцов керамики:
 а - AZ-10, в - AZ-15, д - AZ-15N, ж - AZ-30 до испытаний на износ;
 б - AZ-10, г - AZ-15, е - AZ-15N, з - AZ-30 после испытаний на износ

AZ-10	AZ-15	AZ-15N	AZ-30
90Al ₂ O ₃ – 10 ZrO ₂	85Al ₂ O ₃ – 15 ZrO ₂	85Al ₂ O ₃ – 15 n-ZrO ₂	70Al ₂ O ₃ – 30 ZrO ₂

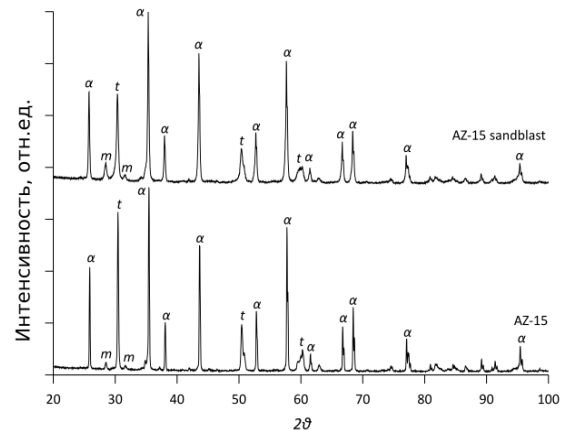
По мере повышения содержания диоксида циркония в составе керамики областей с выкрошенными в процессе износа зернами становится меньше (рис. 3.12), что свидетельствует о том, что при воздействии абразива наибольшей деформации и разрушению в первую очередь подвергаются крупные частицы корунда. Согласно рис. 3.8, размер зерен корунда D90 в образце AZ-10 меньше в 1,72 раза, в образцах AZ-15 и AZ-15N - в 2,5 раза, AZ-30 – в 3,9 раз по сравнению с образцом А1 с наиболее высоким значением размера зерен D90 и самым широким распределением зерен по размерам (табл. 3.4, рис. 3.7 а). Отсутствие в образцах ZTA керамики крупных выступающих частиц корунда снижает вероятность их выкрашивания, что позволяет повысить устойчивость поверхности керамики к абразивному износу [138]. Более высокая износостойкость образца AZ-15N по сравнению с AZ-15 объясняется более низкими значениями D50 Al₂O₃ и ZrO₂ (табл. 3.4).

При воздействии абразива зерна и агрегаты диоксида циркония подвергаются объемному расширению в результате t-m-трансформации ZrO₂. Увеличение объема и яркости зерен ZrO₂ в структуре керамики наблюдается на

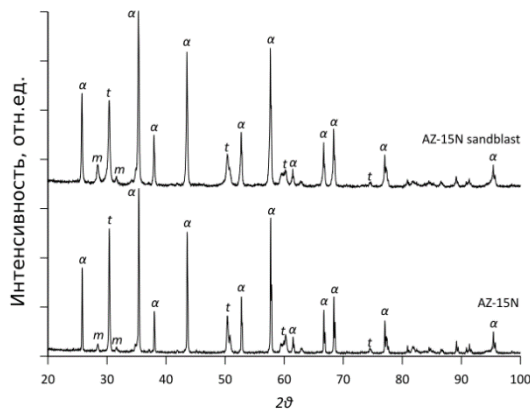
микрофотографиях рис. 3.12 б, г, е, з. Повышение интенсивности рефлексов моноклинной фазы диоксида циркония в образцах алюмоциркониевой керамики отмечено при анализе рентгенограмм поверхности образцов различных типов керамики до и после проведения испытаний на износостойкость (рис. 3.13). Трансформация позволяет сдерживать рост трещин за счет возникновения растягивающих напряжений в зоне распространения трещин. При этом объемное расширение диоксида циркония также может приводить к появлению микротрещин в материале из-за наличия вокруг зоны t-m-трансформации жестких корундовых зерен, препятствующих расширению (соответствующие области выделены на рис. 3.12). Увеличение ZrO_2 в алюмоциркониевой керамике, вследствие наличия большего количества способных к t-m-трансформации зерен ZrO_2 по границам Al_2O_3 , увеличивает износостойкость керамики.



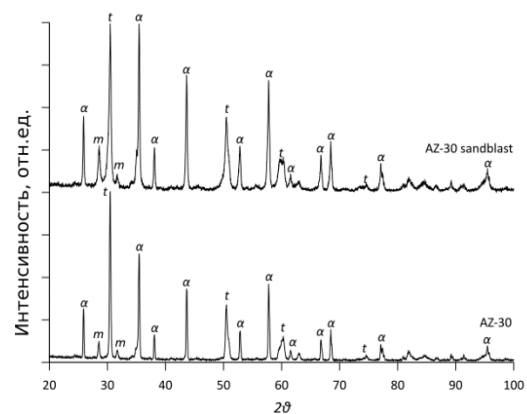
а



б



в



г

Рисунок 3.13 – Рентгенограммы поверхности образцов различных типов керамики до (нижние кривые) и после (верхние кривые) испытаний на износостойкость:

а – AZ-10, б – AZ-15, в – AZ-15N, г – AZ-30

AZ-10	AZ-15	AZ-15N	AZ-30
90Al ₂ O ₃ – 10 ZrO ₂	85Al ₂ O ₃ – 15 ZrO ₂	85Al ₂ O ₃ – 15 n-ZrO ₂	70Al ₂ O ₃ – 30 ZrO ₂

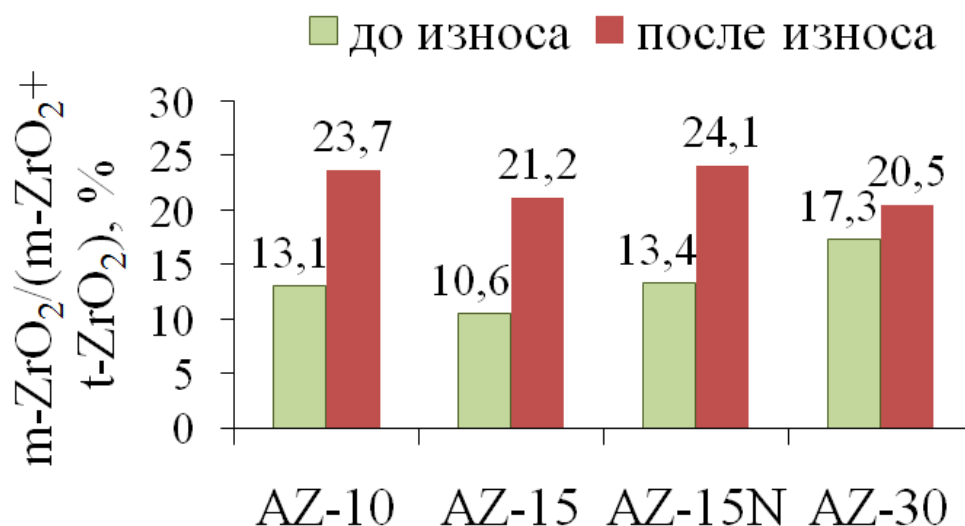


Рисунок 3.14 – Количество m-ZrO₂ в зависимости от содержания и дисперсности оксида циркония в оксидноциркониевом компоненте керамики на основе Al₂O₃ и ZrO₂ в процессе абразивного износа

AZ-10	AZ-15	AZ-15N	AZ-30
90Al ₂ O ₃ – 10 ZrO ₂	85Al ₂ O ₃ – 15 ZrO ₂	85Al ₂ O ₃ – 15 n-ZrO ₂	70Al ₂ O ₃ – 30 ZrO ₂

В качестве данных для гистограммы рис. 3.14 выбраны значения относительного содержания моноклинной фазы ZrO₂ в общей массе ZrO₂ в керамике ZTA после спекания (до износа) и после испытаний на износостойкость. Из всех образцов алюмоциркониевой керамики до износа наиболее низкое относительное содержание m-ZrO₂ в общей массе ZrO₂ отмечено в образце AZ-15, по сравнению с ним в образце AZ-10 содержание m-ZrO₂ на 2,5 % выше, а в AZ-30 – на 6,7 % выше. В образце AZ-15N исходное содержание моноклинной фазы ZrO₂ на 2,8 % выше, чем в AZ-15. Количество m-ZrO₂ в оксидноциркониевом компоненте керамики, образующееся в результате фазовой трансформации диоксида циркония в процессе пескоструйной обработки, зависит от содержания

ZrO₂ в составе керамики и уменьшается с увеличением последнего: для образцов AZ-10 на 12,1 %, AZ-15 – на 10,6 %, AZ-15N – на 10,1 %, AZ-30 – на 3,2 %.

Высокое содержание моноклинной фазы ZrO₂ в образце AZ-30 до износа (рис. 3.14) обусловлено наличием большого количества рекристаллизованных зерен диоксида циркония в керамике после спекания (табл. 3.4, рис. 3.9). Поскольку частицы корунда в образце AZ-30 имеют наиболее узкое распределение частиц по размерам и самую высокую дисперсность (табл. 3.4, рис. 3.8), они меньше подвержены разрушению в процессе износа. Снижение количества, трансформируемого в моноклинную фазу ZrO₂ при увеличении содержания диоксида циркония в составе ZТА керамики связано с увеличением прочности и стойкости к износу зерен корунда по мере снижения их размера, наблюдаемого с увеличением содержания ZrO₂ (рис. 3.8).

Учитывая возможность полиморфной перестройки диоксида циркония, которое усложняет рентгенограмму, установить влияние механической обработки на изменение кристаллической структуры в поверхностном слое керамики проще всего путём оценки изменения профиля рентгеновских рефлексов α -Al₂O₃ до и после износа (рис. 3.15).

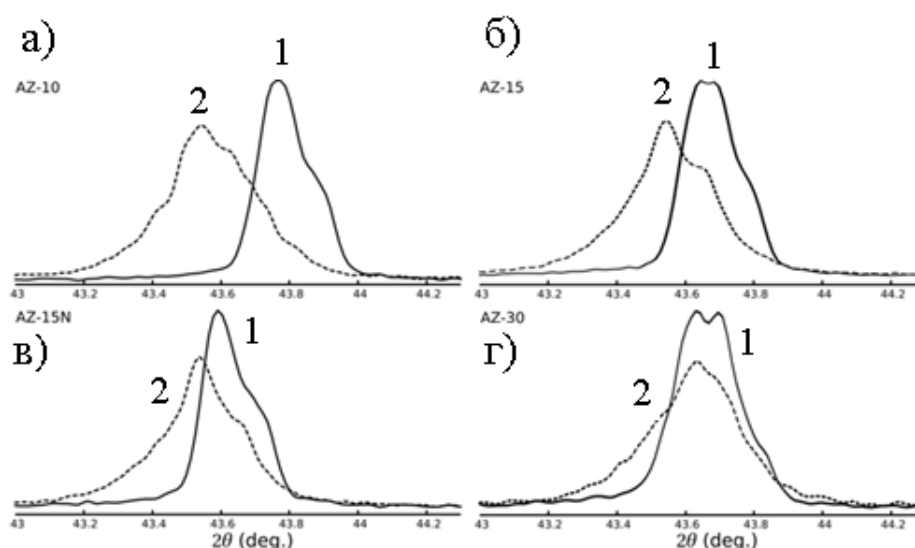


Рисунок 3.15 – Рентгенограммы и профили дифракционного максимума α -Al₂O₃ [hkl=113]: 1- до и 2 - после абразивной обработки образцов керамики: а – AZ-10, б – AZ-15, в – AZ-15N, г – AZ-30

AZ-10	AZ-15	AZ-15N	AZ-30
90Al ₂ O ₃ – 10 ZrO ₂	85Al ₂ O ₃ – 15 ZrO ₂	85Al ₂ O ₃ – 15 n-ZrO ₂	70Al ₂ O ₃ – 30 ZrO ₂

Деформацию или нарушение кристаллической структуры при обработке (износе), можно рассчитать, как $(\Delta d_2 - \Delta d_1) / \Delta d_1 \times 100$ %. Данные по влиянию вида и количества диоксида циркония в составе алюмоциркониевой керамики на интенсивность и профиль главных рентгеновских рефлексов Al₂O₃ и ZrO₂ представлены в таблице 3.5.

Таблица 3.5 – Влияние вида и количества диоксида циркония в составе алюмоциркониевой керамики на интенсивность и профиль главных рентгеновских рефлексов Al₂O₃ и ZrO₂

Интенсивность главных рефлексов фаз и их полуширина	AZ-10		AZ-15		AZ-15N		AZ-30	
	до износа	после износа	до износа	после износа	до износа	после износа	до износа	после износа
t- ZrO ₂ Рефлекс 101 I абс., имп/с	1909	1070	5718	2539	2542	1232	3523	1633
m- ZrO ₂ Рефлекс 111 I абс., имп/с	161	295	368	644	235	320	449	481
α -Al ₂ O ₃ Рефлекс 113 I абс., имп/с	2579	2007	4546	3650	2472	1905	1525	1148
Изменение полуширины дифракционных максимумов*	73,80 %		53,08 %		14,57%		49,13%	
* $(\Delta d_1 - \Delta d_2) \times 100 / \Delta d_1, \%$								

Уширение рефлекса α -Al₂O₃ [hkl=113] и смещение пика в область более малых углов (рис. 3.14, табл.3.5), как следствие возникающих микронапряжений в кристаллической решетке корунда во время пескоструйной обработки, закономерно уменьшается при увеличении в керамике количества диоксида циркония, частицы которого располагаются по границам зерен корунда,

препятствуя в процессе спекания их росту, а в процессе износа – их деформации и разрушению.

Выводы по 3 главе

1. Механические свойства композита $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ улучшаются при увеличении содержания ZrO_2 в керамике. Увеличение количества ZrO_2 от 0 до 30 мас. % приводит к повышению прочности при статическом изгибе в 1,5 раза, трещиностойкости – в 2 раза, что сопровождается незначительным снижением микротвердости по Виккерсу (в 1,05 раза). При этом керамика состава AZ-15N с наноразмерным порошком диоксида циркония, полученным плазмохимическим способом, обладает трещиностойкостью $9,5 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$, что в 1,2 раза выше по сравнению с керамикой состава AZ-15 с добавлением коммерческого порошка диоксида циркония субмикронного размера.

2. Распределение частиц оксидов алюминия и циркония по размерам в керамике ZTA после спекания зависит от соотношения $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$. При увеличении количества диоксида циркония в ZTA от 0 до 30 мас. % медианный размер зерен D50 Al_2O_3 в спеченной керамике уменьшается от 5,27 до 2,25 мкм из-за торможения роста зерен корунда посредством локализации частиц ZrO_2 по их границам. В противоположность этому, медианный размер зерен ZrO_2 увеличивается от 1,1 до 1,5 мкм, поскольку увеличивается число их собственных контактов, что при спекании приводит к рекристаллизации частиц. Это свидетельствует о взаимном влиянии оксидов на возможность спекания и рекристаллизации.

3. При замене субмикронного порошка диоксида циркония PSZ-5,5Y (образец AZ-15) на наноразмерный плазмохимический ZrO_2 (ПЦИ) в образце AZ-15N влияние диоксида циркония на процесс рекристаллизации корундовых зерен усиливается. Из всех исследуемых составов керамики AZ-15N имеет самое низкое значение медианного диаметра зерен оксидов алюминия и циркония и одновременно самое широкое распределение зерен по размерам из всех исследуемых составов керамики.

4. Установлено, что в результате механической (абразивной) обработки количество моноклинной фазы в оксидноциркониевом компоненте керамики ZTA, как результат фазовой трансформации $t\text{-ZrO}_2\text{-}m\text{-ZrO}_2$, уменьшается на величину от 12,1 % до 3,2 % при увеличении общего содержания ZrO_2 от 10 до 30 мас.%. Частицы диоксида циркония, располагаясь по границам зерен корунда, препятствуют во время спекания их рекристаллизации, а в процессе износа способствуют уменьшению деформации кристаллической структуры $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Подавление процесса рекристаллизации корунда при температуре спекания 1630 °C за счет частиц ZrO_2 способствует уменьшению деформации кристаллической структуры оксида алюминия, снижению количества трансформируемого в моноклинную фазу ZrO_2 , и, соответственно, абразивного износа керамики.

ГЛАВА 4. ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ ОБЖИГА НА МИКРОСТРУКТУРУ, СВОЙСТВА И НИЗКОТЕМПЕРАТУРНУЮ ДЕГРАДАЦИЮ АЛЮМОЦИРКОНИЕВОЙ КЕРАМИКИ

4.1 Определение основных параметров двухстадийного спекания образцов корундовой и алюмоциркониевой (ZTA) керамики

Составы образцов керамики для исследований и основные компоненты смесей приведены в таблице 4.1.

Таблица 4.1. Основные компоненты смесей для получения образцов керамики различных составов

Шифр	Содержание основных компонентов, мас. %		
	Al ₂ O ₃	PSZ-5,5 Y*	ПЦИ**
A-1	99,5	-	-
AZ-10	90	10	-
AZ-15	85	15	-
AZ-30	70	30	-
AZ-15N	85	-	15
AZ-30+N	66,7	28,5	4,8
Z-5,5 Y	-	100	-

*PSZ-5,5 Y - диоксид циркония, частично стабилизированный иттрием (StanfordMaterialsCorp., средний размер частиц 0,9 мкм)

**ПЦИ – наноразмерный диоксид циркония, частично стабилизированный иттрием, плазмохимического синтеза

Помол и перемешивание исходных компонентов для приготовления смесей согласно табл. 1 проводили в водной среде в шаровой мельнице в течение 24 ч при соотношении «материал: шары: вода» = 3:6:1. Затем в полученную суспензию вводили 2 мас. % связующего на основе раствора поливинилового спирта с последующим перемешиванием в течение 2 часов. После слива из мельницы сушку суспензий проводили в распылительном сушилке Dorst D100, полученные пресс-порошки просеивали через сито с размером ячейки 360 мкм. Осевое прессование образцов для исследований в виде балок проводили на гидравлическом прессе PVE 10 при давлении прессования 250-300 МПа.

Образцы исследуемых составов после осевого прессования обжигали в лабораторной камерной печи NaberthermLHT 08/18 по различным режимам.

Режимы обжига образцов приведены на рис. 4.3.

Для определения параметров двухстадийного спекания (TSS) были проведены предварительные тесты. В ходе тестов для определения температуры T1 первого этапа спекания образцы нагревали с постоянной скоростью (ConstantHeatingRate, CHR) 200 °C/ч от комнатной температуры до установленной температуры в диапазоне 1300-1600 °C без выдержки и затем охлаждали образцы до комнатной температуры. В соответствии с результатами этих испытаний выбирали температуру T1, при которой относительная плотность всех представленных образцов была не ниже 85 % от теоретической. Так как изменение температуры идет с постоянной скоростью, то величина $\Delta\rho/\Delta T$ пропорциональна скорости процесса – $\Delta\rho/\Delta t$.

Кривые уплотнения исследуемых образцов корундовой и алюмоциркониевой керамики в диапазоне температур 1300-1600 °C приведены на рис. 4.1. Заметное уплотнение образцов наблюдается при температурах выше 1430 °C и для всех образцов достигает значения более 85 % от теоретической плотности при температуре порядка 1550 °C.

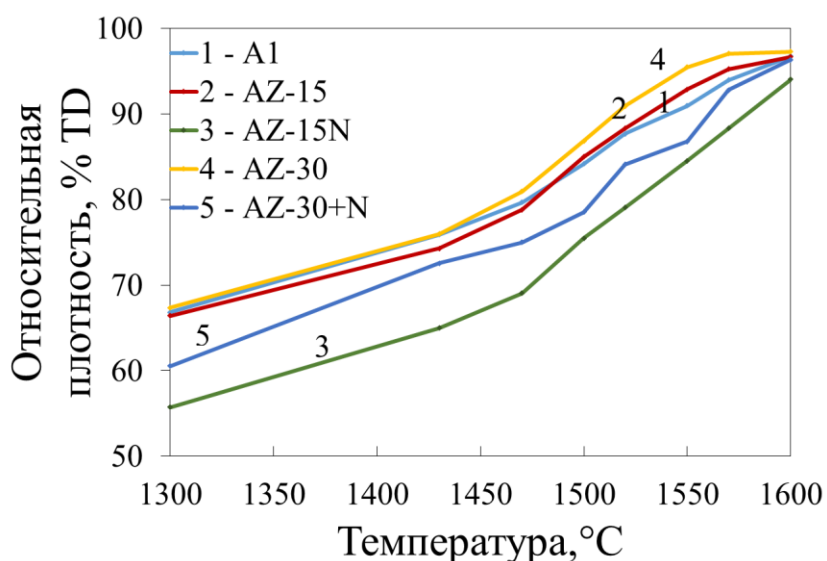


Рисунок 4.1 – Зависимость относительной плотности образцов алюмооксидной и алюмоциркониевой керамики от температуры

A1	AZ-15	AZ-15N	AZ-30	AZ-30+N
Al ₂ O ₃	85Al ₂ O ₃ – 15ZrO ₂	85Al ₂ O ₃ – - 15 n-ZrO ₂	70Al ₂ O ₃ – 30 ZrO ₂	70Al ₂ O ₃ – 30 ZrO ₂ - 5 nZrO ₂

На рис. 4.2 представлены зависимости скорости уплотнения ($\Delta\rho/\Delta T$) от температуры для исследуемых образцов керамики.

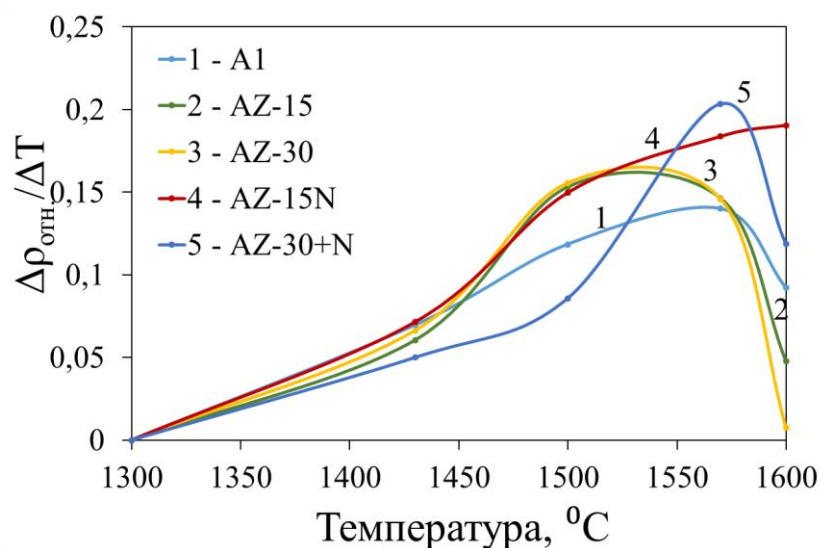


Рисунок 4.2 – Скорость уплотнения образцов алюмооксидной и алюмоциркониевой керамики в диапазоне температур 1300-1600 °C

A1	AZ-15	AZ-15N	AZ-30	AZ-30+N
Al ₂ O ₃	85Al ₂ O ₃ – 15ZrO ₂	85Al ₂ O ₃ – - 15 n-ZrO ₂	70Al ₂ O ₃ – 30 ZrO ₂	70Al ₂ O ₃ – 30 ZrO ₂ - 5 nZrO ₂

Как видно из рис. 4.1 и 4.2, повышение содержания ZrO₂ приводит к увеличению скорости уплотнения керамики. При повышении содержания диоксида циркония от 0 до 30 % относительная плотность образцов при 1570 °C увеличивается от 93,97 % TD для образца A1 до 97,05 % TD для AZ-30. При этом значения относительной плотности образцов AZ-30+N и AZ-15N, обожженных при 1570 °C, составляют 92,8 %TD и 88,3 %TD соответственно, что свидетельствует о снижении скорости уплотнения керамики при введении наноразмерного ZrO₂. Это может быть обусловлено особенностями морфологии порошка нано- ZrO₂, полученного плазмохимическим методом.

Температура T1 была выбрана на основании анализа скорости уплотнения керамики по кривым зависимости относительной плотности от температуры спекания рис. 4.1 и кривой уплотнения рис. 4.2. Соответствующая температура T1

устанавливается в диапазоне 1500–1570 °С, где скорость уплотнения показывает самое высокое значение по данным тестов спекания исследуемых образцов с постоянной скоростью, и относительную плотность более 85 %TD.

Самое высокое значение скорости уплотнения, согласно рис. 4.2, наблюдается в диапазоне температур 1500-1570 °С для образцов А1, AZ-15N, AZ-30+N, и в диапазоне температур 1430-1500 °С - для образцов AZ-15 и AZ-30. Как видно из рис. 4.1, при температуре выше 1560 °С относительная плотность образцов всех видов керамики превышает 85 %. Поэтому в качестве максимальной температуры для первой стадии спекания Т1 были выбраны температуры 1560 и 1570 °С.

Температуру Т2 второго этапа спекания выбирали в диапазоне на 100-130 °С ниже температуры Т1[141].

Режимы обжига исследуемых образцов приведены на рис. 4.3. Подъем температуры в диапазоне 20-400 °С проводили со скоростью 60 °С/ч для удаления органических добавок без образования трещин, также с этой целью образцы выдерживали при температуре 400 °С в течение часа.

При обжиге по режиму спекания в одну стадию (SSS) нагрев образцов от 400 °С проводили с постоянной скоростью 100 °С/ч до максимальной температуры 1630 °С и выдерживали при этой температуре в течение двух часов. При обжиге образцов керамики Z-5,5Y нагрев образцов проводили со скоростью 100 °С/ч до максимальной температуры 1450 °С и выдерживали при этой температуре в течение двух часов.

При обжиге по режиму спекания в две стадии (TSS) нагрев образцов от 400 °С до температуры Т1 проводили со скоростью 100 °С/ч. Охлаждение образцов до температуры Т2 при обжиге по режимам TSS проводили со скоростью 100 °С/ч, выдерживали образцы при этой температуре в течение 8-18 ч. Последующее охлаждение образцов до комнатной температуры проводили со скоростью 100 °С/ч. Основные параметры обжига по различным режимам приведены в табл. 4.2.

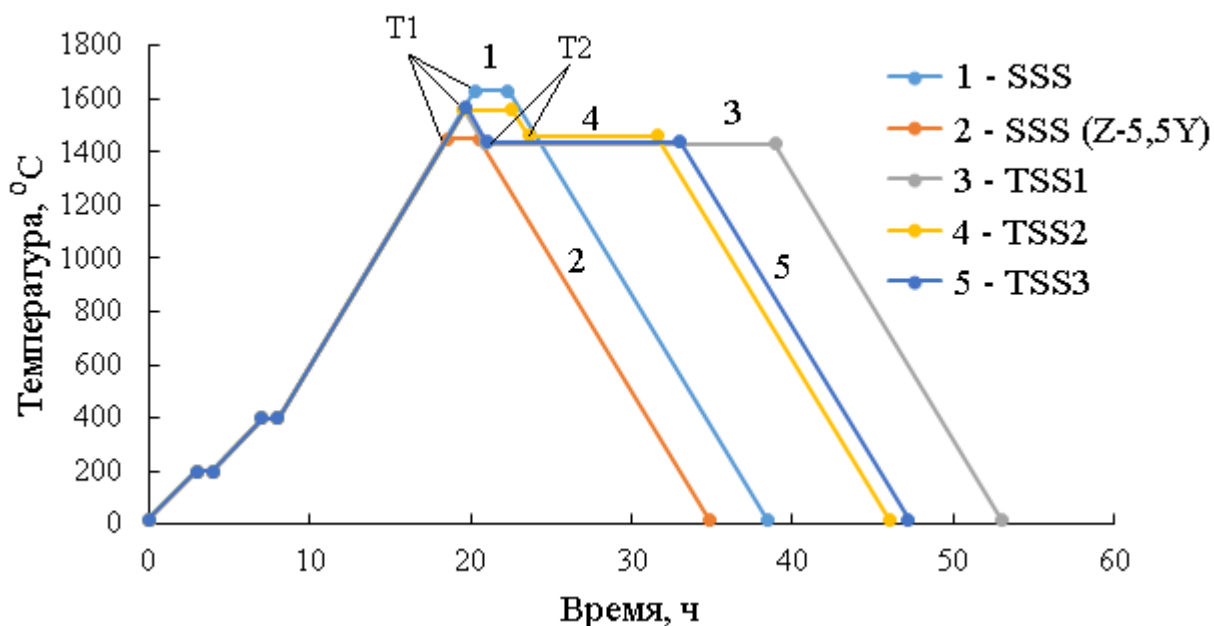


Рисунок 4.3. Режимы обжига исследуемых образцов

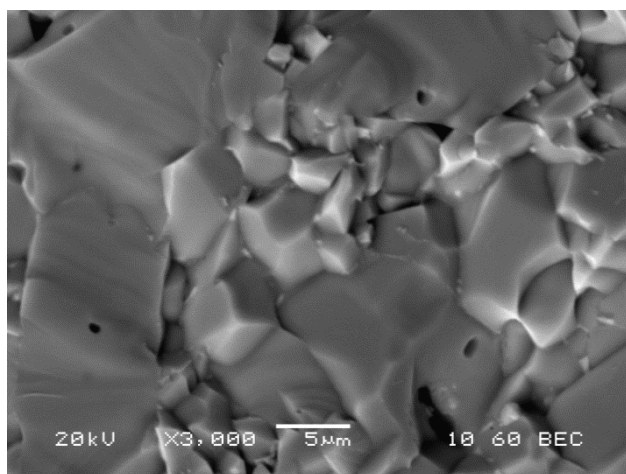
Таблица 4.2 – Основные параметры обжига образцов по различным режимам

Режим (см. рис. 4.3)	Температура T1, °C	Выдержка при T1, ч	Температура T2, °C	Выдержка при T2, ч
SSS	1630	2	-	-
SSS (Z-5,5Y)	1450	2	-	-
TSS1	1560	-	1430	18
TSS2	1560	3	1460	8
TSS3	1570	-	1440	12

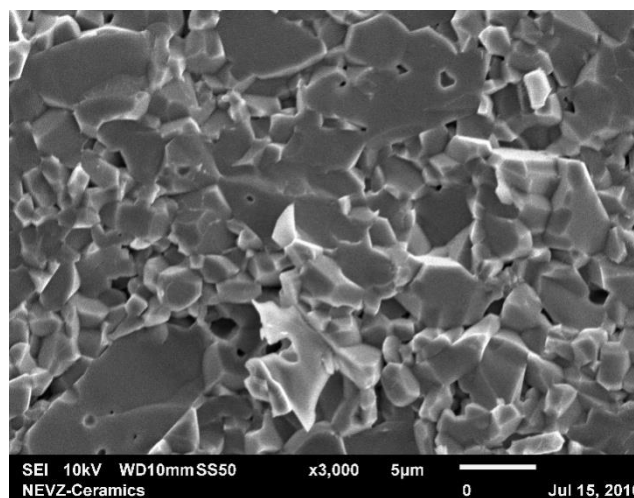
4.2 Микроструктура, фазовый состав и физико-механические свойства образцов керамики после спекания

Из всех режимов двухступенчатого спекания наиболее высокая плотность образцов достигнута при применении режима TSS2 (табл. 4.4), поэтому для исследования микроструктуры и фазового состава были выбраны образцы, спеченные по этому режиму. Микрофотографии поверхности излома образцов

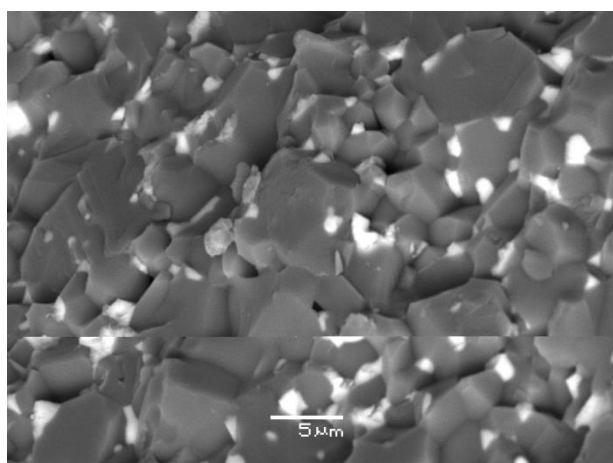
керамики различных составов при обжиге по режиму SSS (слева) и по режиму TSS2 (справа) приведены на рис. 4.4.



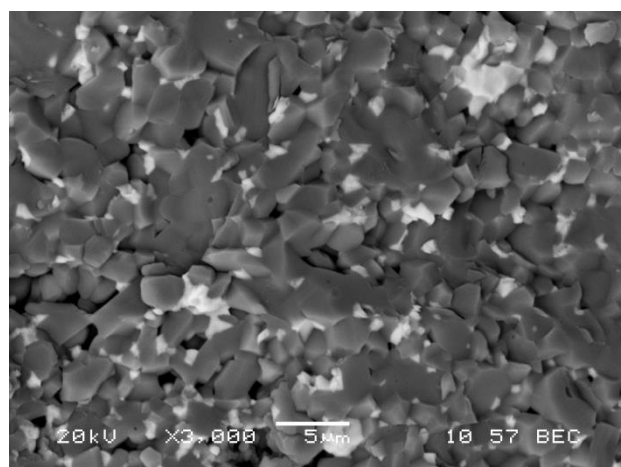
а



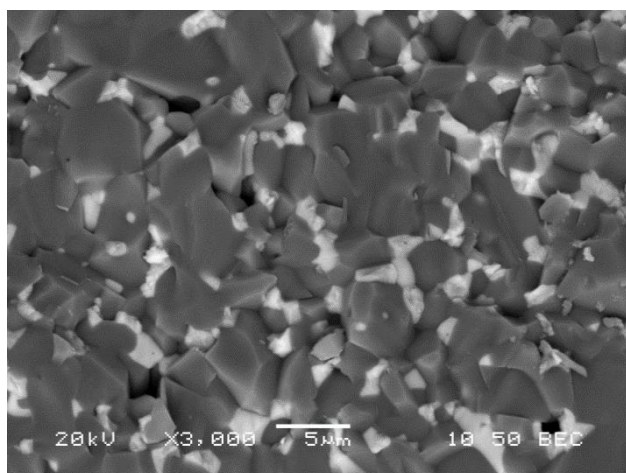
б



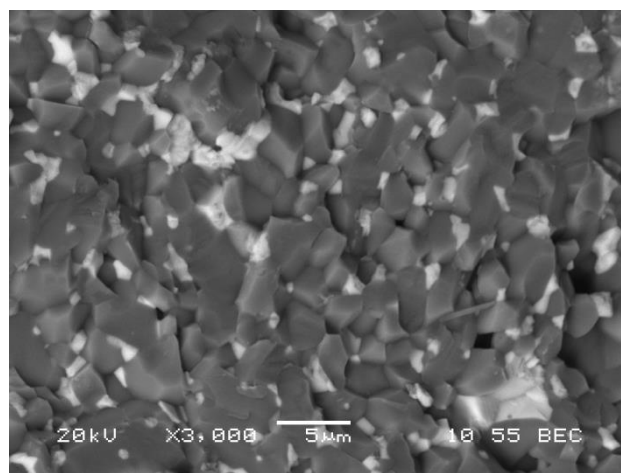
в



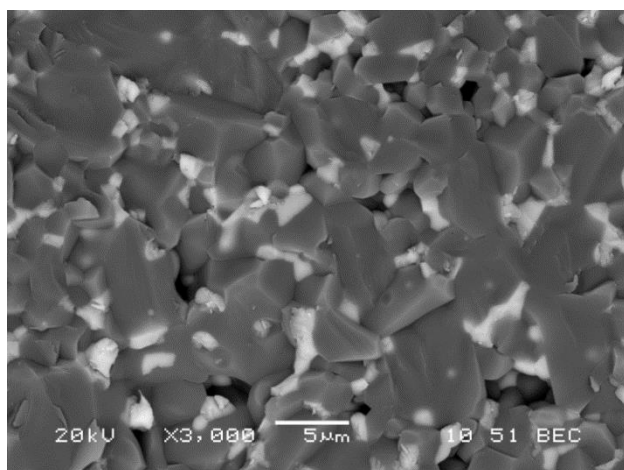
г



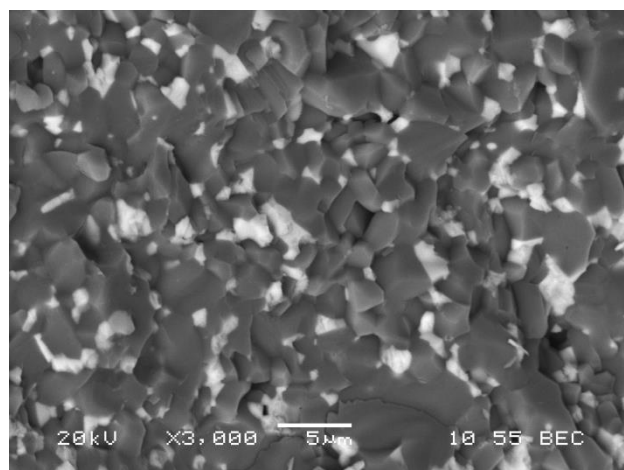
д



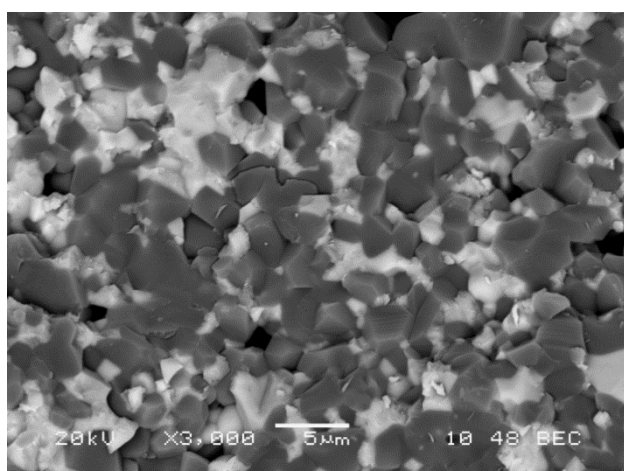
е



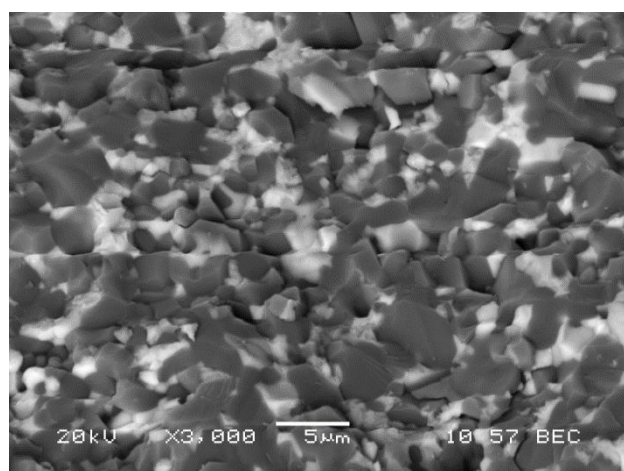
Ж



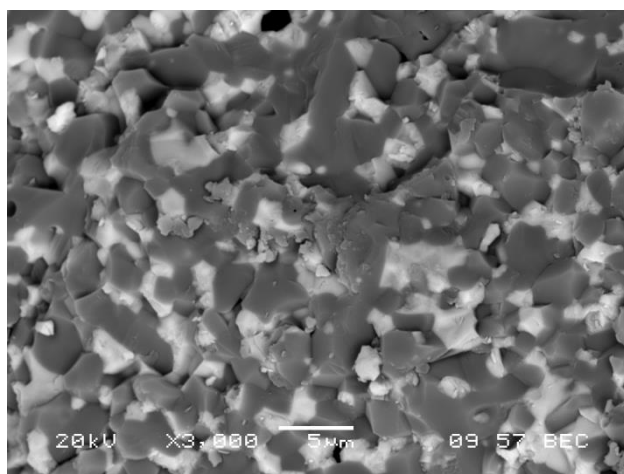
З



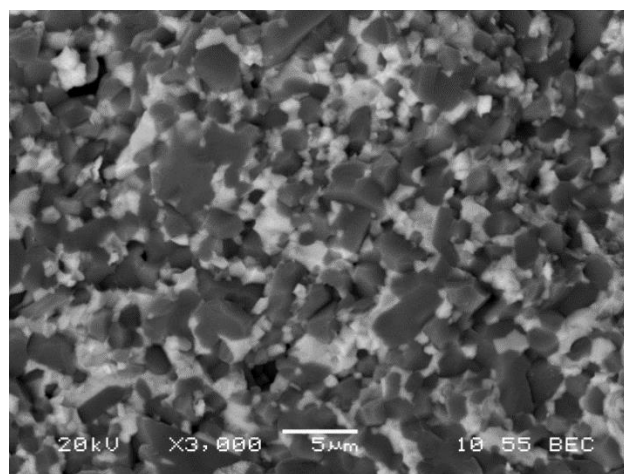
К



Л



М



Н

Рисунок 4.4 – Микрофотографии скола образцов керамики, обожженных при различных режимах: а – А1, SSS, б – А1, TSS 2, в – AZ-10, SSS, г – AZ-10, TSS 2, д – AZ-15, SSS, е – AZ-15, TSS 2, ж – AZ-15N, SSS, з – AZ-15N, TSS 2, к – AZ-30, SSS, л – AZ-30, TSS 2, м – AZ-30+N, SSS, н – AZ-30+N, TSS 2

А1	AZ-10	AZ-15	AZ-15N	AZ-30	AZ-30+N
Al_2O_3	$90\text{Al}_2\text{O}_3 - 10\text{ZrO}_2$	$85\text{Al}_2\text{O}_3 - 15\text{ZrO}_2$	$85\text{Al}_2\text{O}_3 - 15 \text{ n-ZrO}_2$	$70\text{Al}_2\text{O}_3 - 30\text{ZrO}_2$	$70\text{Al}_2\text{O}_3 - 30$

					ZrO ₂ - 5 nZrO ₂
--	--	--	--	--	--

Параметры режимов обжига SSSи TSS2 приведены на рис. 4.3 и в табл. 4.2.

В табл. 4.3 приведены квантили D10, D50 и D90 распределения по размерам зерен корунда и оксида циркония в исследуемых образцах после спекания по режимам SSS и TSS2.

Таблица 4.3. Распределение зерен корунда и оксида циркония по размерам после обжига образцов по различным режимам

Шифр образца	Режим спекания	Распределение зерен по размерам (мкм)					
		Al ₂ O ₃			ZrO ₂		
		D10	D50	D90	D10	D50	D90
A1	SSS	1,62	5,27	12,88	-	-	-
	TSS2	1,12	2,08	4,18	-	-	-
AZ-10	SSS	2,00	3,88	7,46	0,55	1,06	1,85
	TSS2	0,41	1,4	2,89	0,45	0,74	1,35
AZ-15	SSS	1,14	2,25	5,15	0,72	1,34	2,34
	TSS2	1,0	1,88	3,68	0,54	0,88	1,61
AZ-30	SSS	1,43	2,25	3,30	0,87	1,51	2,61
	TSS2	0,73	1,51	2,62	0,53	1,05	2,28
AZ-15N	SSS	0,66	1,61	3,27	0,34	0,89	3,43
	TSS2	0,71	1,43	2,43	0,48	0,89	1,58
AZ-30+N	SSS	1,07	1,85	3,31	0,65	1,08	2,12
	TSS2	0,82	1,33	2,09	0,4	0,75	1,75

D10 – диаметр, меньше которого на интегральной кривой 10% зерен

D50 – диаметр, меньше которого на интегральной кривой 50% зерен

D90 – диаметр, меньше которого на интегральной кривой 90% зерен

Как видно из рис. 4.4 и табл. 4.3, обжиг по режиму TSS2 приводит к формированию более мелкозернистой структуры керамики по сравнению с SSS за счет снижения размера зерен как корунда, так и оксида циркония.

При спекании по режимам SSS и TSS2 при увеличении содержания диоксида циркония в ZTA размер зерен ZrO₂ увеличивается (табл. 4.3), поскольку растёт число контактов между частицами диоксида циркония, что приводит к их рекристаллизации на заключительной стадии процесса спекания [136].

При спекании по режиму SSS медианный размер зерна Al_2O_3 уменьшается с увеличением содержания ZrO_2 от 0 до 15 мас.%, дальнейшее увеличение содержания диоксида циркония до 30 мас.% приводит к формированию более узкого распределения зерен оксида алюминия по размерам (табл. 4.3). Таким образом, зерна ZrO_2 сдерживают рост зерен корунда во время спекания, и с увеличением их содержания до 30 мас. % в процессе спекания формируется однородная микроструктура керамики. При спекании по режиму TSS2 в микроструктуре образцов A1 и AZ-10 наблюдается значительное уменьшение медианного размера зерен Al_2O_3 (более чем в два раза) по сравнению с SSS (рис.4.4, табл.4.3). При дальнейшем увеличении содержания ZrO_2 в ZTA рост зерен оксида алюминия снижается медленнее – в 1,2-1,5 раз по сравнению с SSS(табл. 4.3).

Образец AZ-30+N, спеченный по различным режимам, имеет более мелкозернистую микроструктуру по сравнению с AZ-30 за счет снижения размера зерен Al_2O_3 и ZrO_2 . Таким образом, добавление 5 мас. % нано- ZrO_2 в шихту состава AZ-30 положительно влияет на микроструктуру керамики (рис.4.4, табл.4.3). Образец AZ-15N с нано- ZrO_2 после спекания по режиму TSS2 имеет более узкое распределение зерен по размерам по сравнению с одностадийным спеканием SSS, так как в присутствии более мелких частиц диоксида циркония формируется более однородная микроструктура (рис. 4.4з, табл. 4.3). Более мелкий размер зерен Al_2O_3 и ZrO_2 в структуре спеченного по режимам SSS и TSS2 образца AZ-15N по сравнению с AZ-15 позволяет сделать вывод, что добавление наноразмерного диоксида циркония эффективно способствует контролируемому росту зерен в структуре керамики ZTA.

В табл. 4.4 и на рис. 4.5 представлены значения физико-механических свойств образцов после обжига по режимам, приведенным на рис. 4.3 и в табл. 4.2.

Таблица 4.4. Физико-механические свойства образцов керамики разных составов после обжига по различным режимам

Шифр образца	Относительная плотность, %TD				Водопоглощение, %				Прочность при изгибе, МПа			
	Режимы обжига											
	SSS	TSS1	TSS2	TSS3	SSS	TSS1	TSS2	TSS3	SSS	TSS1	TSS2	TSS3
A1	97,8	97,6	97,7	97,5	0,007	0,01	0,01	0,04	370	330	349	340
AZ-10	98,3	97,8	97,9	97,8	0,005	0,01	0,01	0,03	375	392	400	390
AZ-15	97,4	97,0	97,0	97,0	0,005	0,02	0,01	0,02	420	395	425	420
AZ-15N	97,3	97,3	97,3	97,1	0,006	0,01	0,01	0,02	385	388	430	360
AZ-30	98,1	98,1	98,1	98,1	0,005	0,008	0,004	0,01	440	427	468	450
AZ-30+N	97,3	97,4	97,4	97,3	0,004	0,007	0,008	0,01	485	469	525	500
Z-5,5Y	99,0	-	-	-	0,001	-	-	-	730	-	-	-

A1	AZ-10	AZ-15	AZ-15N	AZ-30	AZ-30+N	Z-5,5Y
Al ₂ O ₃	90Al ₂ O ₃ – 10ZrO ₂	85Al ₂ O ₃ – 15ZrO ₂	85Al ₂ O ₃ – - 15 n-ZrO ₂	70Al ₂ O ₃ – 30 ZrO ₂	70Al ₂ O ₃ – 30 ZrO ₂ - 5 nZrO ₂	100 % ZrO ₂

Примечание: SSS – одностадийное спекание,

TSS1, TSS2, TSS3 – двухступенчатое спекание.

Режимы спекания приведены на рис.4.3, основные параметры спекания – в табл. 4.2.

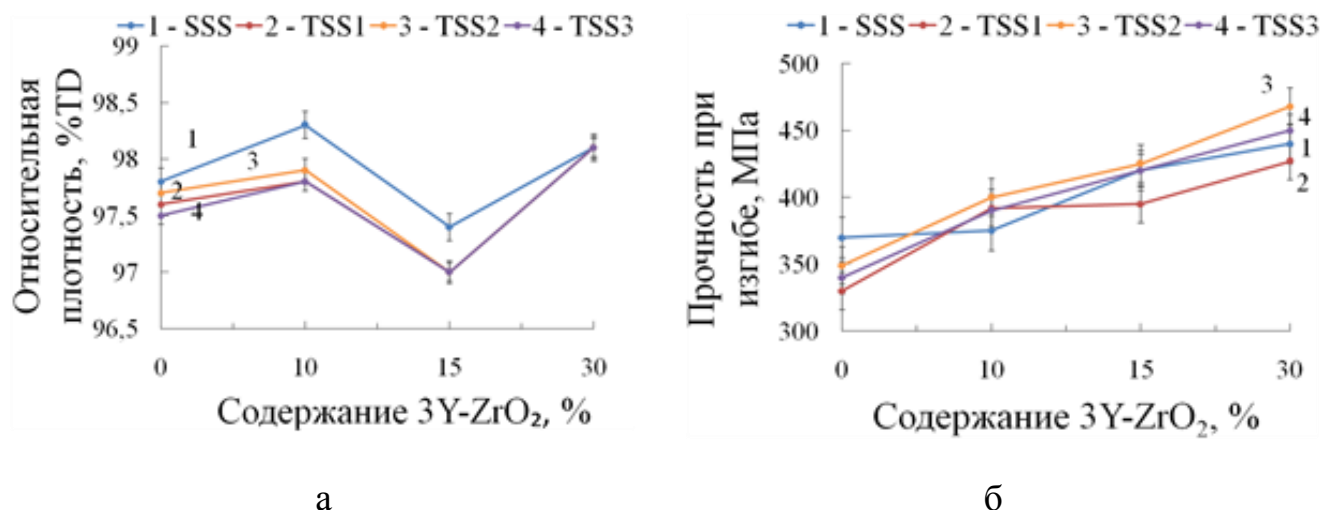


Рисунок 4.5 – Относительная плотность (а) и прочность при изгибе (б) образцов корундовой и алюмоциркониевой керамики, спеченных по различным режимам (рис. 4.3)

Как видно из табл. 4.4 и рис.4.5, наиболее высокие значения относительной плотности для образцов составов А1, AZ-10 и AZ-15 были получены при спекании по режиму SSS. Из всех режимов TSS самые высокие относительные плотности образцов были достигнуты при использовании режима TSS2. Обжиг по режиму TSS2 привел к существенному снижению размера зерен в структуре керамики А1 и AZ-10 по сравнению с обжигом в одну стадию, но значения относительной плотности образцов указанных составов были значительно ниже, чем у ZTA с более высоким содержанием диоксида циркония (табл. 4.4). Образцы AZ-30 и AZ-30+N после обжига по режиму TSS2 имеют достаточно высокие значения относительной плотности (табл. 4.4, рис. 4.5), микроструктура образцов более однородная и плотная по сравнению с режимом обжига в одну стадию (рис. 4.4, к-н). Поэтому самые высокие значения прочности при изгибе были получены для образцов алюмооксидной керамики, спеченных по режиму SSS, и для образцов ZTA, спеченных по режиму TSS2. Значения прочности при изгибе образцов керамики на основе оксидов алюминия и циркония, спеченных по режиму TSS2, на 12 % выше, чем у образцов, спеченных по другим режимам (табл. 4.4).

4.3 Низкотемпературное старение образцов

Влияние содержания и дисперсности оксида циркония на изменение соотношения фаз $m\text{-ZrO}_2$ и $t\text{-ZrO}_2$ в оксидноциркониевом компоненте керамики на основе Al_2O_3 и ZrO_2 в процессе влажностного низкотемпературного старения в автоклаве при давлении водяного пара 10 бар (Au1) и 20 бар (Au2) в течение 24 ч, для образцов керамики, полученных по режимам спекания SSS и TSS2, представлено на гистограммах рис. 4.6 и рис. 4.7 соответственно.

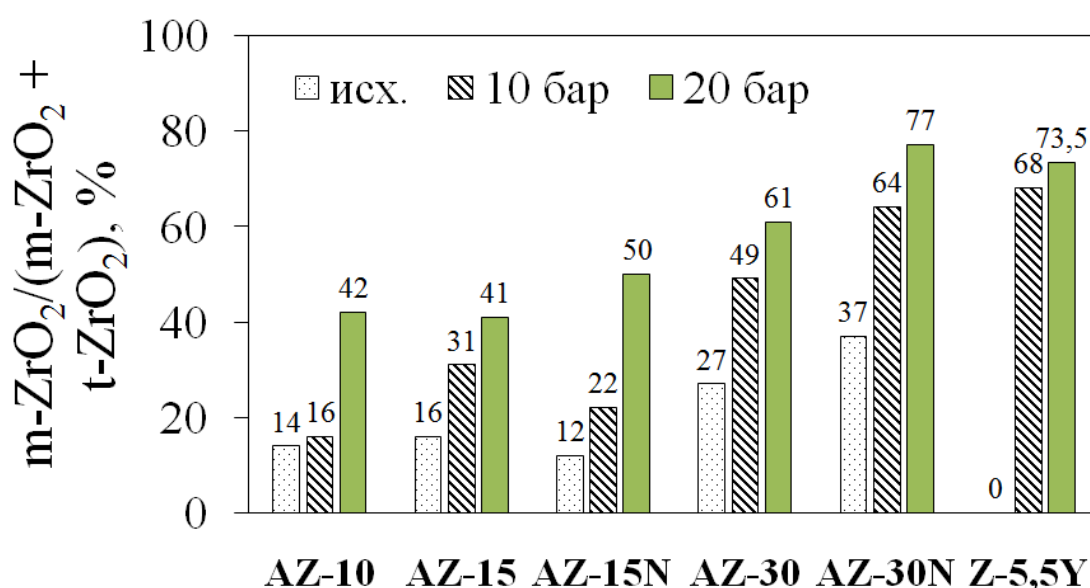


Рисунок 4.6 – Относительное содержание $m\text{-ZrO}_2$ в оксидноциркониевом компоненте керамики на основе Al_2O_3 и ZrO_2 в зависимости от состава образцов и дисперсности оксида циркония в процессе влажностного низкотемпературного старения образцов, обожженных по режиму SSS

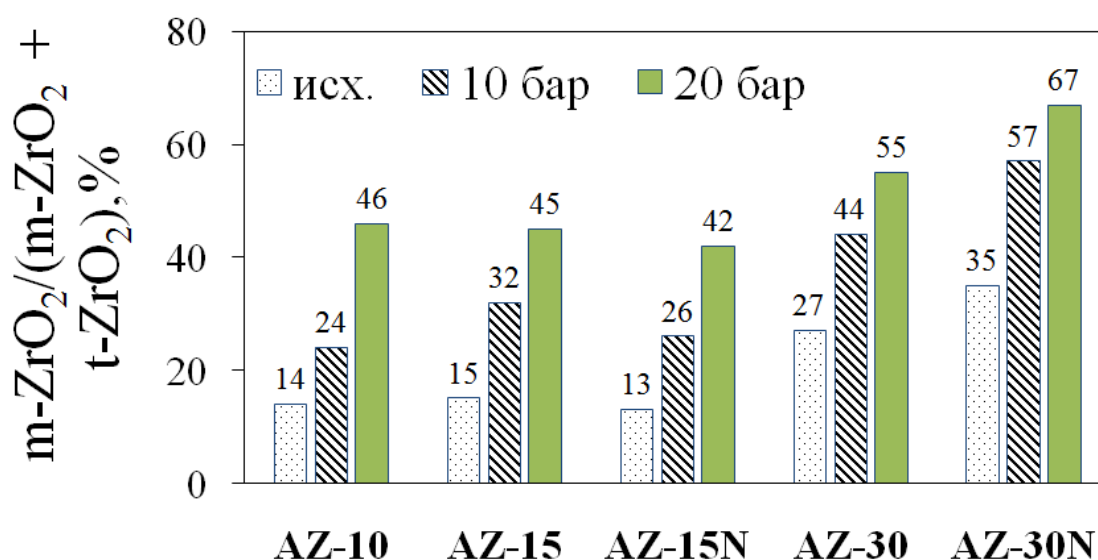


Рисунок 4.7 – Относительное содержание $m\text{-ZrO}_2$ в оксидноциркониевом компоненте керамики на основе Al_2O_3 и ZrO_2 в зависимости от содержания и дисперсности оксида циркония в процессе влажностного низкотемпературного старения образцов, обожженных по режиму TSS2

Очевидно, что наличие агрегатов ZrO_2 в структуре керамики приводит к увеличению количества $m\text{-ZrO}_2$ в процессе LTD. Поэтому оптимальное содержание ZrO_2 в ZTA составляет 10-15 мас. %, так как в керамике этого состава наименьшее количество диоксида циркония трансформируется в $m\text{-ZrO}_2$ после низкотемпературного старения образцов керамики, спеченных как по режиму SSS, так и TSS (рис. 4.6, рис. 4.7). Поскольку содержание диоксида циркония в керамике достаточно мало, большинство зерен ZrO_2 отделены друг от друга зернами оксида алюминия. Если одно зерно трансформируется в $m\text{-ZrO}_2$, старение не сможет продолжиться, так как у этого зерна не будет контакта с другими зернами диоксида циркония.

После низкотемпературной автоклавной обработки при давлении 20 бар в течение 24 ч образцы керамики ZTA с низким содержанием ZrO_2 (AZ-10 и AZ-15), спеченные по режиму TSS2, содержат на 4 % больше $m\text{-ZrO}_2$ по сравнению с образцами, обожженными по режиму SSS (рис. 4.6, рис. 4.7). Это связано с невысокой относительной плотностью и достаточно высокой открытой пористостью образцов керамики с низким содержанием диоксида циркония после спекания по режиму TSS2 (табл. 4.4, рис. 4.5). Образцы керамики ZTA с высоким

содержанием диоксида циркония (AZ-30 и AZ-30+N), спеченные по режиму TSS2, имеют более плотную, равномерную и мелкозернистую микроструктуру и высокую относительную плотность, и, соответственно, после автоклавной обработки содержат на 6-10 % меньше $m\text{-ZrO}_2$ по сравнению с образцами, спеченными по режиму SSS (рис. 4.6, рис. 4.7).

Выявленные особенности формирования микроструктуры и фазовой трансформации ZrO_2 оказывают значительное влияние на прочность керамики при изгибе после низкотемпературного старения в автоклаве. Значения прочности при изгибе образцов после спекания в различных условиях до и после старения представлены на рис. 4.8 и в табл. 5.

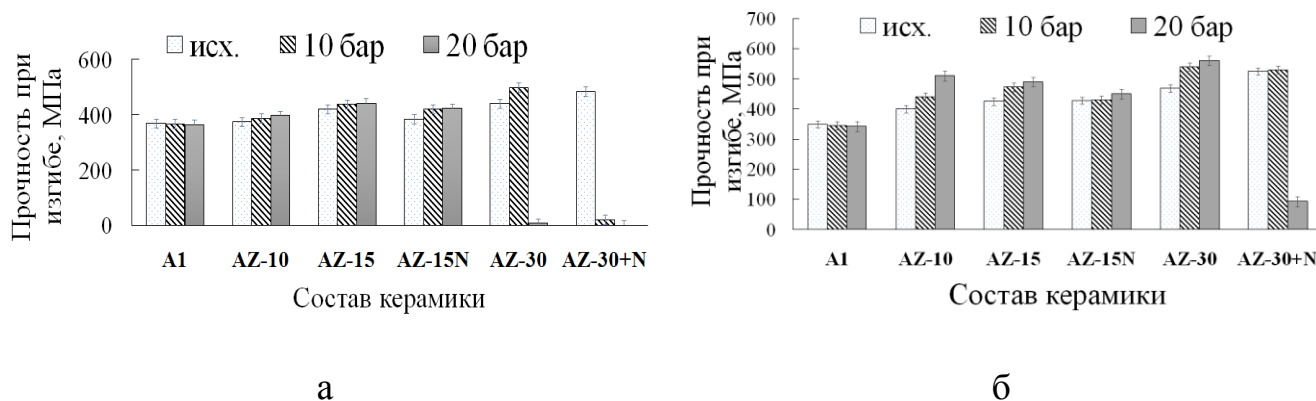


Рисунок 4.8 – Изменение прочности при изгибе в процессе влажностного низкотемпературного старения образцов корундовой и алюмоциркониевой керамики, спеченных по режиму SSS (а) и TSS2 (б)

Параметры спекания приведены в таблице 4.2 и на рис. 4.3.

Таблица 4.5 – Прочность при изгибе образцов до и после низкотемпературного старения в автоклаве

Шифр обр.	Прочность при статическом изгибе, МПа											
	До старения				После старения, режим Au1 (10 бар, 24 ч)				После старения, режим Au2 (20 бар, 24 ч)			
	SSS	TSS1	TSS2	TSS3	SSS	TSS1	TSS2	TSS3	SSS	TSS1	TSS2	TSS3
A1	370	330	349	340	368	326	345	335	365	324	342	335
AZ-10	375	392	400	390	387	423	440	415	398	443	510	490
AZ-15	420	395	425	420	438	436	472	450	443	485	490	490
AZ-15N	385	388	428	360	420	438	430	360	424	453	450	400
AZ-30	440	427	468	450	499	460	540	502	10	211	561	206
AZ-30+N	485	469	525	500	21	475	530	505	0	50	93	81
Z-5,5Y	730	-	-	-	0	-	-	-	0	-	-	-

Примечание: **SSS** – одностадийное спекание.

TSS1 – двухступенчатое спекание

TSS2 - двухступенчатое спекание

TSS3 - двухступенчатое спекание

Параметры спекания приведены в таблице 4.2 и на рис. 4.3.

Как показано в табл.4.5 и на рис. 4.8, после низкотемпературного старения прочность при изгибе образцов ZTA увеличивается, при этом старение характеризуется увеличением содержания $m\text{-ZrO}_2$ на их поверхности (рис. 4.6, рис. 4.7). Увеличение количества $m\text{-ZrO}_2$ в керамике сопровождается повышением прочности до определенного значения $m\text{-ZrO}_2$ (порога перколяции), выше которого происходит резкое падение прочности вплоть до разрушения материала. Для циркониевой керамики Z-5.5Y после LTD, проведенного в условиях Au1 (P=10 бар, 24 ч), увеличение в составе керамики содержания $m\text{-ZrO}_2$ от 0 до 68,5 % привело к разрушению образца в автоклаве. После выдержки в условиях Au2 (P=20 бар, 24 ч) содержание моноклинной фазы ZrO_2 в образце Z-5.5Y составило 73 %, при этом он разрушился на множество мельчайших фрагментов.

Как видно из табл. 4.5 и рис. 4.8, после низкотемпературного старения прочность образцов ZTA с содержанием ZrO_2 менее 30 %, обожженных по режиму SSS, увеличилась на 5,4-6 %, по режиму TSS2 – на 13-27 %. Поскольку после старения по режиму Au2 (P=20 бар, 24 ч) образцы с низким содержанием диоксида циркония (AZ-10, AZ-15, AZ-15N), обожженные по режиму двухстадийного спекания TSS2, содержат на 4 % больше $m\text{-ZrO}_2$ в оксидноциркониевом компоненте керамики (рис. 4.6, рис. 4.7), величина сжимающих напряжений на поверхности этих образцов выше, чем у образцов этих составов, обожженных по режиму SSS, вследствие того, что переход $m\text{-ZrO}_2$ - $t\text{-ZrO}_2$ сопровождается объемным расширением частиц. Возникающие при этом сжимающие напряжения снижают значения растягивающих напряжений, сопровождающих зарождение и распространение трещин при внешнем воздействии, что и приводит к значительному повышению прочности при изгибе образцов с более высоким содержанием $m\text{-ZrO}_2$.

Образцы ZTA с высоким содержанием диоксида циркония (AZ-30, AZ-30+N), спеченные по режиму TSS2, после низкотемпературного старения содержат меньше $m\text{-ZrO}_2$ на поверхности по сравнению с образцами, спеченными по режиму SSS (рис. 4.6, рис. 4.7). Это связано с формированием при спекании по режиму TSS мелкозернистой и плотной микроструктуры керамики с узким

распределением частиц по размерам (табл. 4.3). В свою очередь, низкое содержание $m\text{-ZrO}_2$ на поверхности образцов ZTA с высоким содержанием диоксида циркония способствует сохранению прочности образцов после низкотемпературного старения (табл. 4.5, рис. 4.8).

Прочность при изгибе образцов AZ-30, спеченных по режимам SSS и TSS, увеличилась на 5-13 % после LTD в условиях Au1 ($P=10$ бар, 24 ч), при этом количество $m\text{-ZrO}_2$ составило 44-49 % в оксидноциркониевом компоненте керамики (рис. 4.6, рис. 4.7), что составляет порядка 15 % $m\text{-ZrO}_2$ в составе керамики ZTA. Прочность при изгибе образцов AZ-30+N, спеченных по режиму SSS, резко снизилась при старении в условиях Au1, при этом содержание $m\text{-ZrO}_2$ увеличилось до 64 % от общего содержания диоксида циркония в керамике (рис. 4.6), что составляет 20 % $m\text{-ZrO}_2$ в составе керамики ZTA. При этом прочность при изгибе образцов AZ-30+N, спеченных по режимам TSS, при старении в тех же условиях изменилась незначительно (рис. 4.8, табл. 4.5).

Увеличение давления при низкотемпературном старении образцов в автоклаве (режим Au2, $P=20$ бар, 24 ч) привело к резкому снижению прочности при изгибе образцов AZ-30 и AZ-30+N, спеченных по режимам SSS, TSS1 и TSS3, при этом количество $m\text{-ZrO}_2$ увеличилось до 61 % от общего содержания диоксида циркония в керамике (рис. 4.6, рис. 4.7), что составляет 18 % $m\text{-ZrO}_2$ в составе керамики. Однако прочность при изгибе образцов AZ-30, спеченных по режиму TSS2, увеличилась, при этом количество $m\text{-ZrO}_2$ увеличилось до 55 % от общего содержания диоксида циркония в керамике (рис. 4.7), что составляет около 16,5 % $m\text{-ZrO}_2$ в ZTA. Прочность при изгибе образцов AZ-30+N, спеченных по режиму TSS2, резко снизилась после низкотемпературной обработки в аналогичных условиях ($P=20$ бар, 24 ч), что сопровождалось увеличением количества $m\text{-ZrO}_2$ до 67 % от общего содержания диоксида циркония в ZTA (рис. 4.7), что составляет 22 % $m\text{-ZrO}_2$ в составе керамики.

На рис. 4.9 приведены сравнительные микрофотографии поверхности образцов AZ-30, спеченных по режимам SSS, TSS1 и TSS2, после низкотемпературной деградации по режиму Au2.

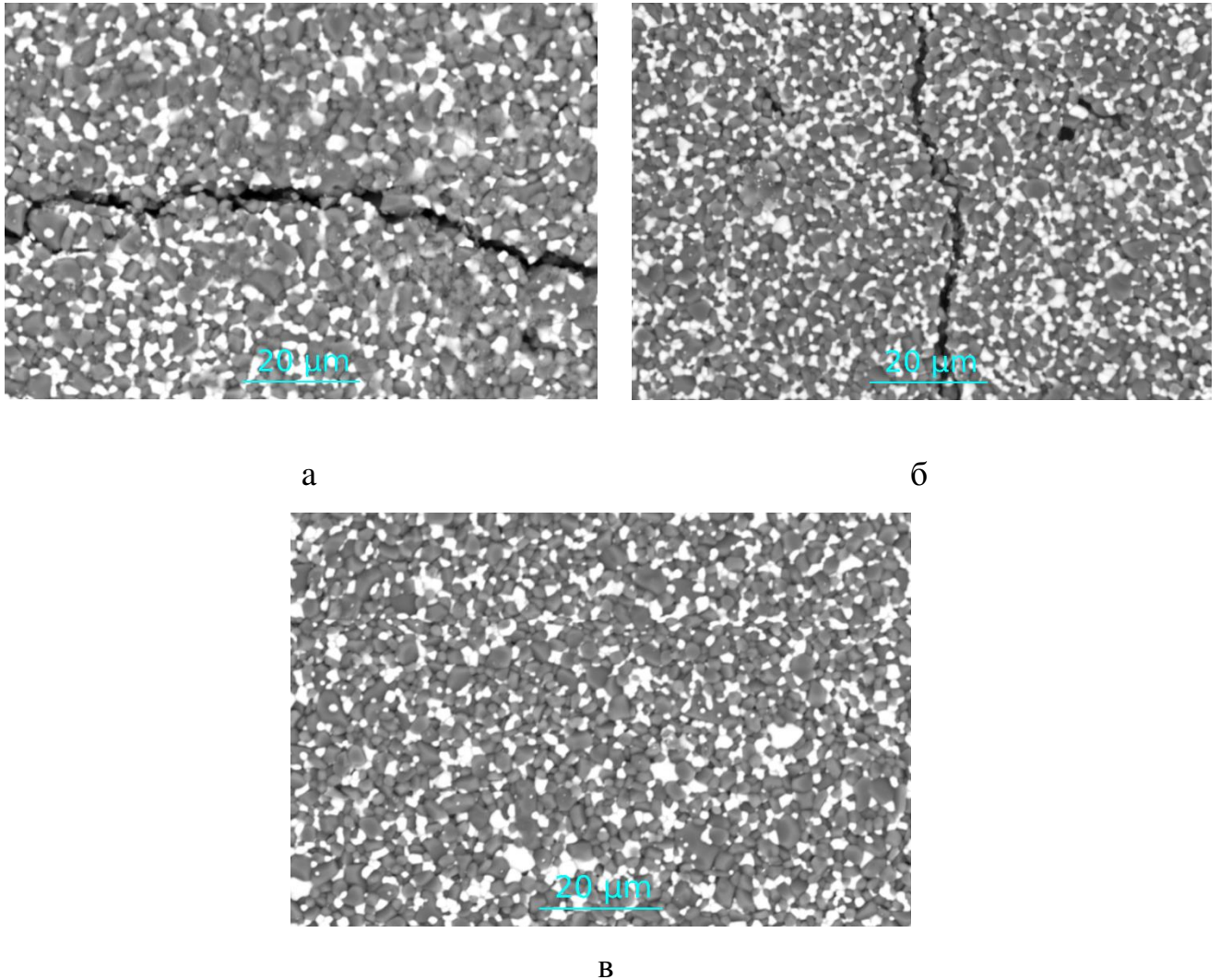


Рисунок 4.9 – Микрофотографии поверхности образцов состава AZ-30 после низкотемпературного старения в автоклаве под давлением 20 бар, $T = 210^{\circ}\text{C}$, в течение 24 ч: а – SSS, б – TSS1, в – TSS2

Как видно из рис. 4.9 а и б, после старения поверхность образцов AZ-30, полученных при спекании методами SSS и TSS1, содержит трещины, образующиеся в результате увеличения $m\text{-ZrO}_2$ в общей массе композита до 18 %. Характер распространения трещин преимущественно интеркристаллитный. Поверхность образца, спеченного по режиму TSS2 (рис. 4.9 в), без видимых трещин.

Таким образом, при старении образцов AZ-30 и AZ-30+N их прочность при изгибе увеличивается с увеличением содержания $m\text{-ZrO}_2$ в ZTA до порога перколяции, который находится в диапазоне 17-18 мас. % $m\text{-ZrO}_2$ в составе

керамики, после чего наступает снижение прочности при изгибе вплоть до полного разрушения образцов в результате растрескивания и распространения трещин.

Выводы по 4 главе

1. Двухстадийное спекание является эффективным инструментом снижения размера зерна и контроля распределения зерен по размерам в спеченных образцах корундовой и ZTA керамики. При спекании по предложенному режиму двухстадийного спекания (TSS2) нагрев образца до температуры $T_1=1560$ °C обеспечивает получение относительной плотности керамики более 85 % от теоретической, выдержка при температуре T_1 в течение 3 ч способствует повышению однородности микроструктуры, охлаждение до $T_2=1460$ °C и выдержка при этой температуре в течение 8 ч приводит к уплотнению керамики без существенного роста зерен как Al_2O_3 , так и ZrO_2 .
2. При спекании по предложенному режиму двухстадийного спекания TSS2 в микроструктуре образцов корундовой керамики и керамики ZTA с содержанием 10 мас. % ZrO_2 наблюдается уменьшение медианного размера зерен Al_2O_3 (более чем в два раза) по сравнению с режимом спекания в одну стадию (SSS). При дальнейшем увеличении содержания ZrO_2 в керамике ZTA рост зерен оксида алюминия снижается медленнее – в 1,2-1,5 раз по сравнению с SSS. Медианный размер зерен диоксида циркония при применении предложенного режима двухстадийного спекания по сравнению с режимом SSS снижается в 1,4-1,5 раз.
3. Низкотемпературная автоклавная обработка ($P = 10, 20$ бар, $T = 180$ и 210 °C соответственно) в течение 24 ч приводит к ускоренной фазовой трансформации $t-ZrO_2 \rightarrow m-ZrO_2$ в алюмоциркониевой керамике, при этом количество $m-ZrO_2$ зависит от соотношения алюмооксидного и оксидноциркониевого компонента в керамике. С увеличением последнего растет и относительное содержание моноклинной фазы в нем. Однако, замена субмикронного порошка ZrO_2 на наноразмерный при содержании 15 мас. % ZrO_2 сдерживает старение керамики, спеченной по режиму двухстадийного спекания.

3. При низкотемпературном старении образцов ZTA с содержанием ZrO_2 10-15 % (AZ-10, AZ-15, AZ-15N) их прочность при изгибе увеличивается с увеличением давления в автоклаве. При этом прочность образцов, прошедших спекание по режиму TSS2, на 7-21 % выше по сравнению с образцами, обожженными по режиму SSS. Образцы, обожженные по режиму двухстадийного спекания TSS2, после старения содержат на 4 % больше m- ZrO_2 в оксидноциркониевом компоненте керамики, поэтому величина сжимающих напряжений на поверхности этих образцов выше по сравнению с образцами, обожженными по режиму SSS. Поскольку сжимающие напряжения снижают значения растягивающих напряжений, сопровождающих зарождение и распространение трещин при внешнем воздействии, более высокое содержание m- ZrO_2 для образцов с содержанием ZrO_2 до 15 % способствует повышению прочности при изгибе.

4. При низкотемпературном старении образцов ZTA с содержанием ZrO_2 30% и более прочность образцов при изгибе возрастает с увеличением содержания m- ZrO_2 в ZTA до порога перколяции. После этого прочность резко падает вплоть до полного разрушения образцов из-за распространения трещин. Пороговые значения содержания m- ZrO_2 в композите, выше которых прочность быстро снижается, составляют 17-18 мас.%. Обжиг образцов по предложенному режиму двухстадийного спекания позволяет сдержать падение прочности при ужесточении условий старения, поскольку меньшее количество диоксида циркония переходит в m-фазу за счет более мелкозернистой структуры образцов по сравнению со структурой образцов, обожженных по режиму спекания в одну стадию.

ГЛАВА 5. ТЕХНОЛОГИЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ИЗДЕЛИЙ ИЗНОСОСТОЙКОЙ КЕРАМИКИ

5.1 Разработка состава органических добавок для пресс-порошков

При изготовлении керамики требуются воспроизводимые и экономически целесообразные процессы, одним из которых является формование методом одноосного сухого прессования. При уплотнении керамики методом прессования гранулы должны обеспечить отличную сжимаемость (прессуемость) – свойство, необходимое для достижения высокой плотности при низком, насколько возможно, давлении, и требуемой однородности, необходимой для получения бездефектной заготовки. Стадию грануляции тонких порошков наиболее удобно проводить путем распылительной сушки. Сферическая морфология и гладкая поверхность полученных распылением гранул создают оптимальные условия для прессования [132].

Органические добавки, вводимые в суспензию перед распылением, выполняют различные специализированные функции, и могут быть разделены на четыре основные категории:

- (1) растворители,
- (2) диспергирующие агенты (также называемые дефлокулянтами),
- (3) связующие вещества,
- (4) пластификаторы.

Кроме того, в суспензию могут вводиться смазывающие и смачивающие агенты.

При необходимости механической обработки компакта наиболее важной задачей становится определение состава связующих, обеспечивающих высокую механическую прочность сырого компакта и высокую «зеленую», или сырую плотность. «Зеленая» плотность (ρ_{green}) представляет собой определенную упаковку агломератов в компакте после прессования и определяет конечную плотность после спекания. Прочность керамической детали должна быть достаточной для предотвращения разрушения и появления дефектов в детали при

традиционной механической обработке, такой как резка, фрезерование, сверление и токарная обработка [133].

Для разработки состава композиции органических добавок необходимо исследовать влияние различных композиций на свойства пресс-порошков, структуру и свойства образцов керамики после обжига. Рецептуры керамических суспензий состава А1 с различными системами органических добавок приведены в табл. 5.1.

Таблица 5.1 – Рецептуры суспензий с различными системами органических добавок

Шифр	Optapix PAF, мас. %	Optapix AC, мас. %	Глицерин, мас. %	Полиэтилен-гликоль PEG-400, мас. %	Dolapix CE-64, мас. %	Содержание твердой фазы, мас. %
PAG	-	0,8	1,5	-	1,2	69,5
PVG	1,5	-	1,5	-	1,2	67,5
PAPG	0,7	0,7	1,5	-	1,2	64
PAP	-	1,8	-	0,5	1,2	65
PAPP	1	1	-	0,25	1,2	68

Основные технологические свойства суспензий представлены в таблице 5.2.

Таблица 5.2 – Основные технологические свойства суспензий с различными системами органических добавок

Шифр	Суммарное расчетное количество добавок, мас. %	Потери при прокаливании, мас. %	Плотность, кг/м ³	pH	Вязкость, мПа*с	Размер частиц D50, мкм
PAG	3,3	3,1	2000	5,1	147	1,0
PVG	4	3,9	2000	5,0	190	1,0
PAPG	3,9	4,1	1850	6,1	68,5	1,0
PAP	3,5	3,9	1800	4,5	89	1,0
PAPP	3,45	3,4	1900	5	120	1,0

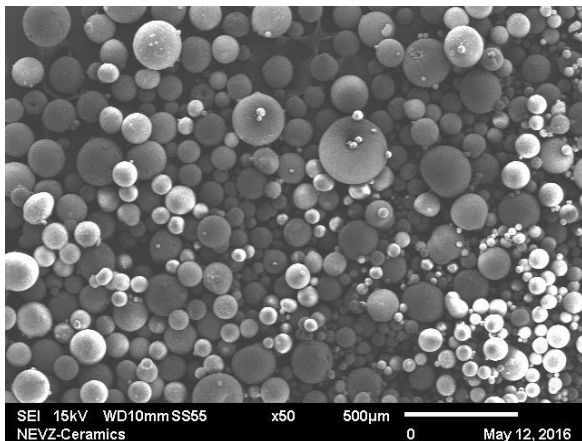
Как видно из табл. 5.2, свойства суспензий с различными комбинациями органических добавок отличаются, главным образом, по содержанию твердой фазы, п.п.п. и вязкости.

Технологические свойства пресс-порошков, полученных распылением из суспензий с различными системами органических связующих, приведены в таблице 5.3.

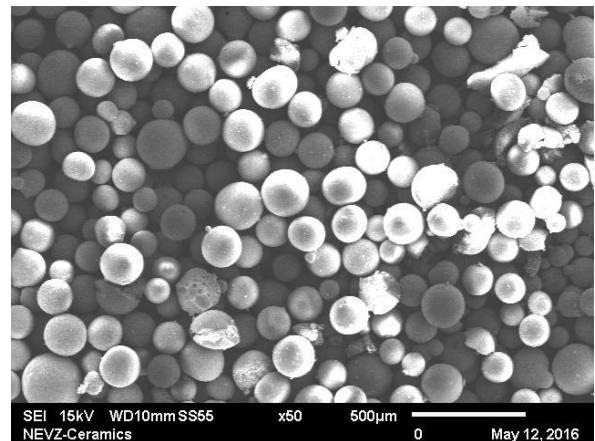
Таблица 5.3 – Технологические свойства пресс-порошков с различными системами органических связующих

Шифр обр.	Влажность, %	п.п.п., %	Насыпная плотность, кг/м ³	Гранулометрический состав, %		
				менее 90 мкм	90 -280 мкм	более 280 мкм
PAG	0,45	2,2	1280	22,1	77,2	0,7
PVG	0,52	2,5	1230	18,0	81,8	0,2
PAPG	0,47	2,7	1180	14,2	85,6	0,1
PAP	0,52	3,6	1340	33,6	65,8	0,5
PAPP	0,38	3,2	1250	16	83,6	0,4

Микрофотографии пресс-порошков, полученных из суспензий составов табл. 5.1 после распылительной сушки, приведены на рис. 5.1.



а



б

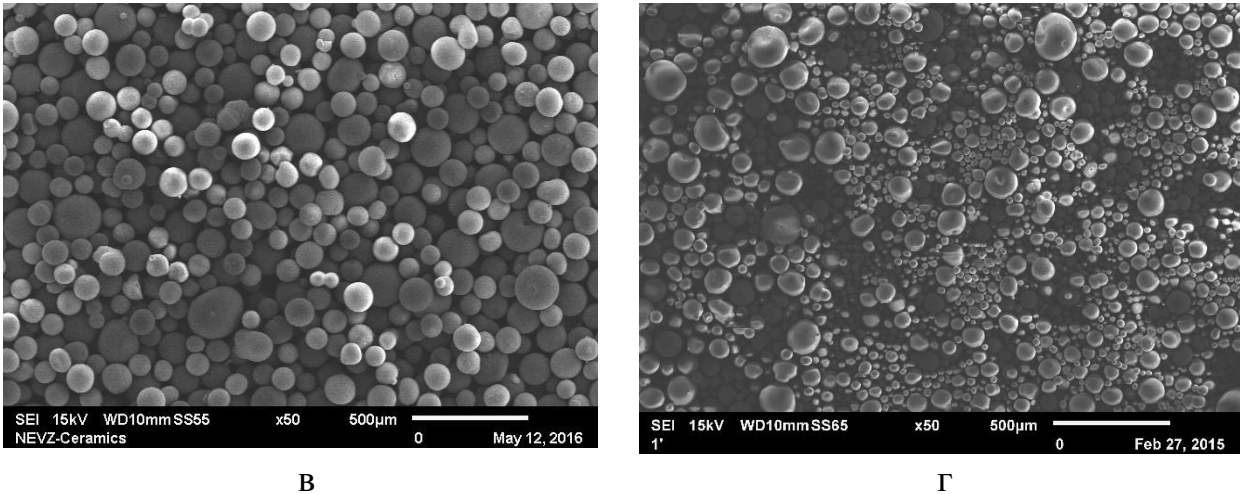
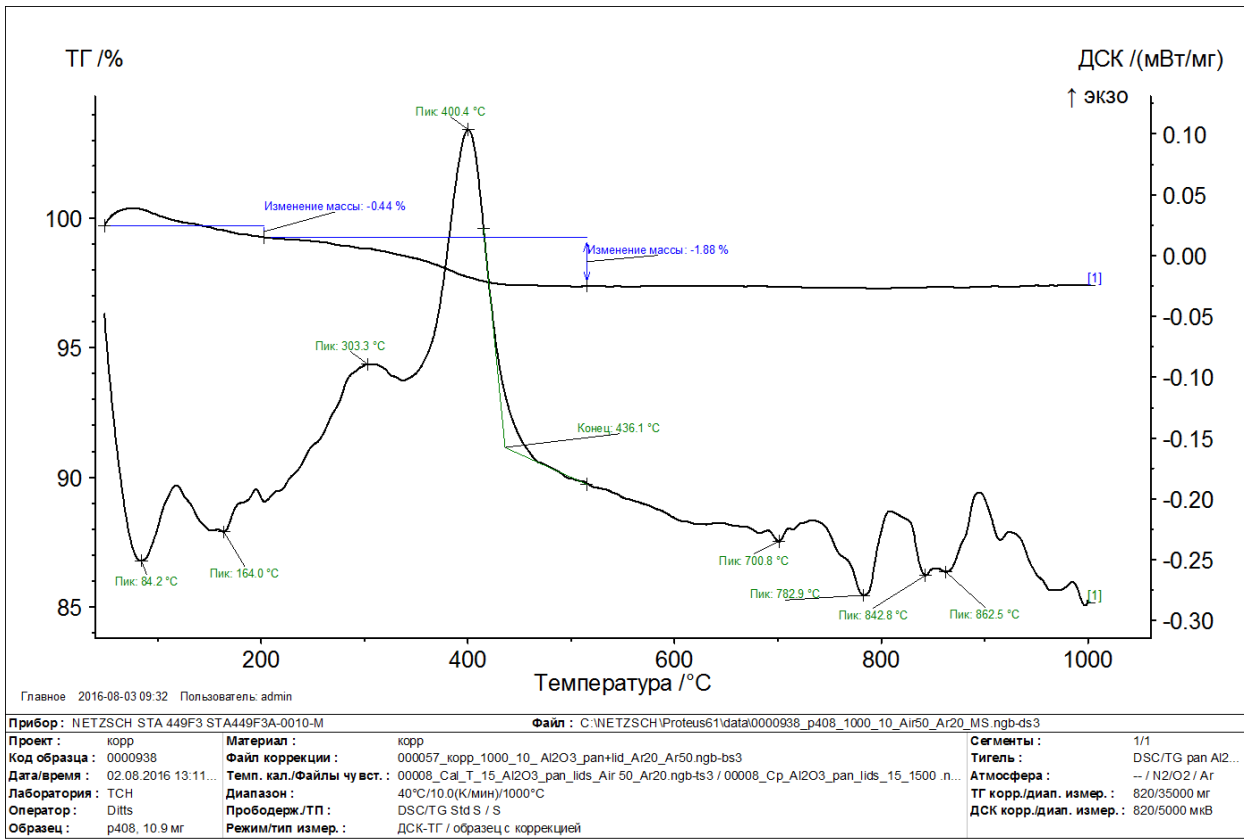


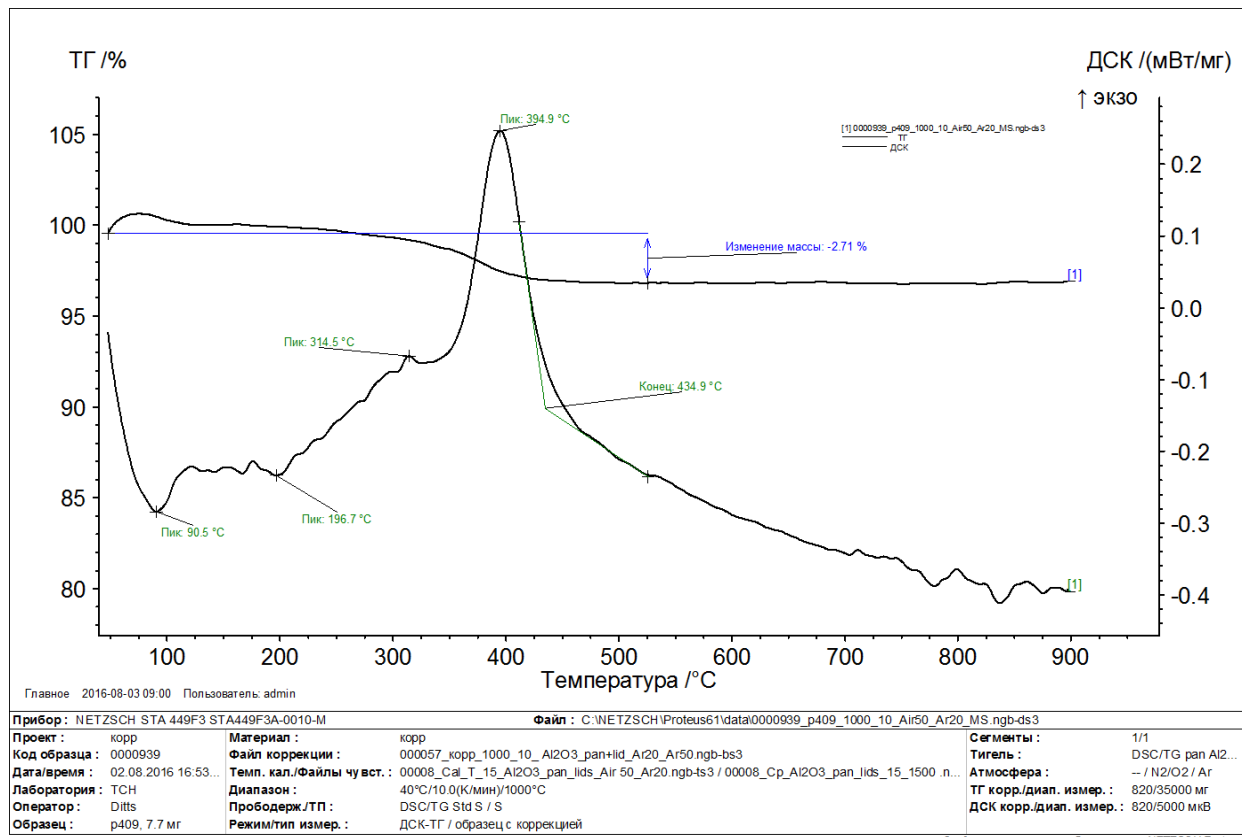
Рисунок 5.1 – Микрофотографии пресс-порошков с различными системами органических связующих, полученные методом распылительной сушки: а –РАG, б – PVG, в – РАР, г – РАРР

Средняя фракция пресс-порошков находится в диапазоне 90 – 125 мкм. Гранулят состава РАР содержит 33,6 % частиц фракции менее 90 мкм, в то время как грануляты остальных составов – не более 22 %. Гранулы пресс-порошков после распыления имеют сферическую форму.

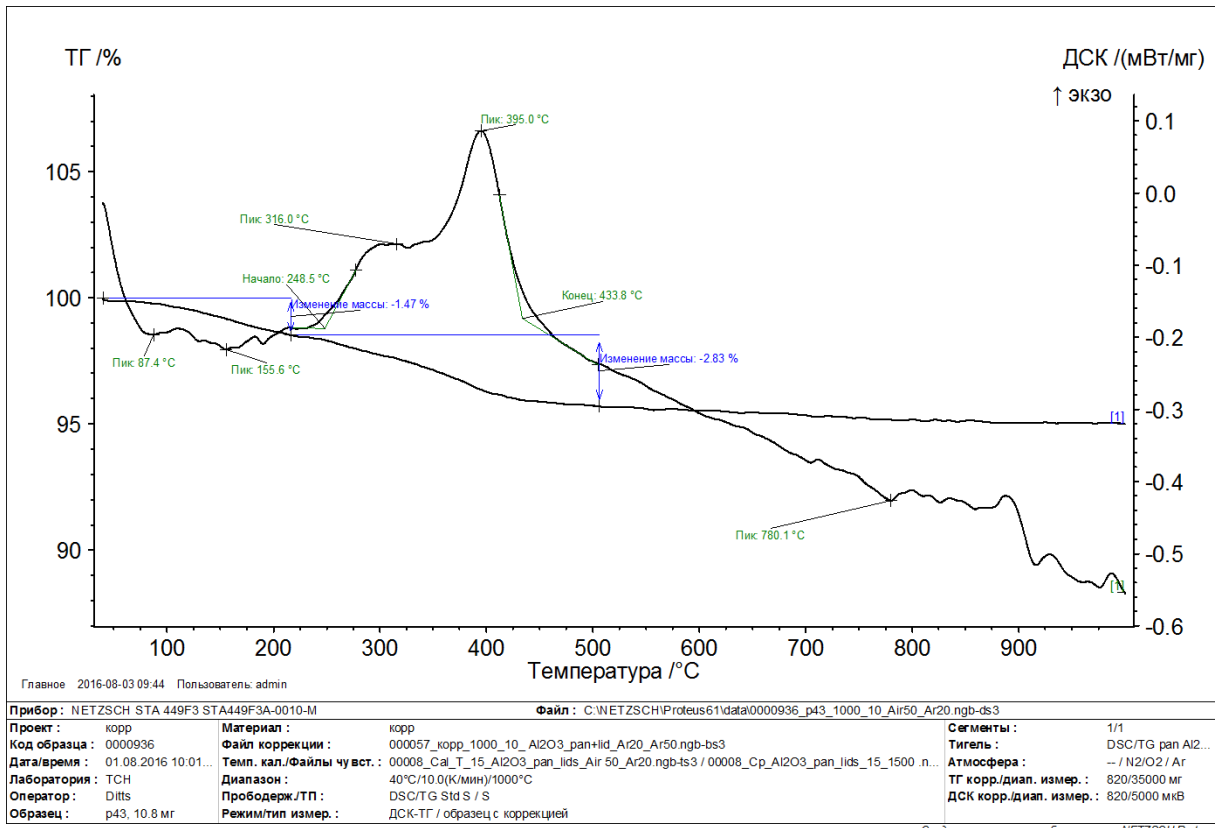
На рис. 5.2 представлены ДСК-ТГ-кривые пресс-порошков исследуемых составов.



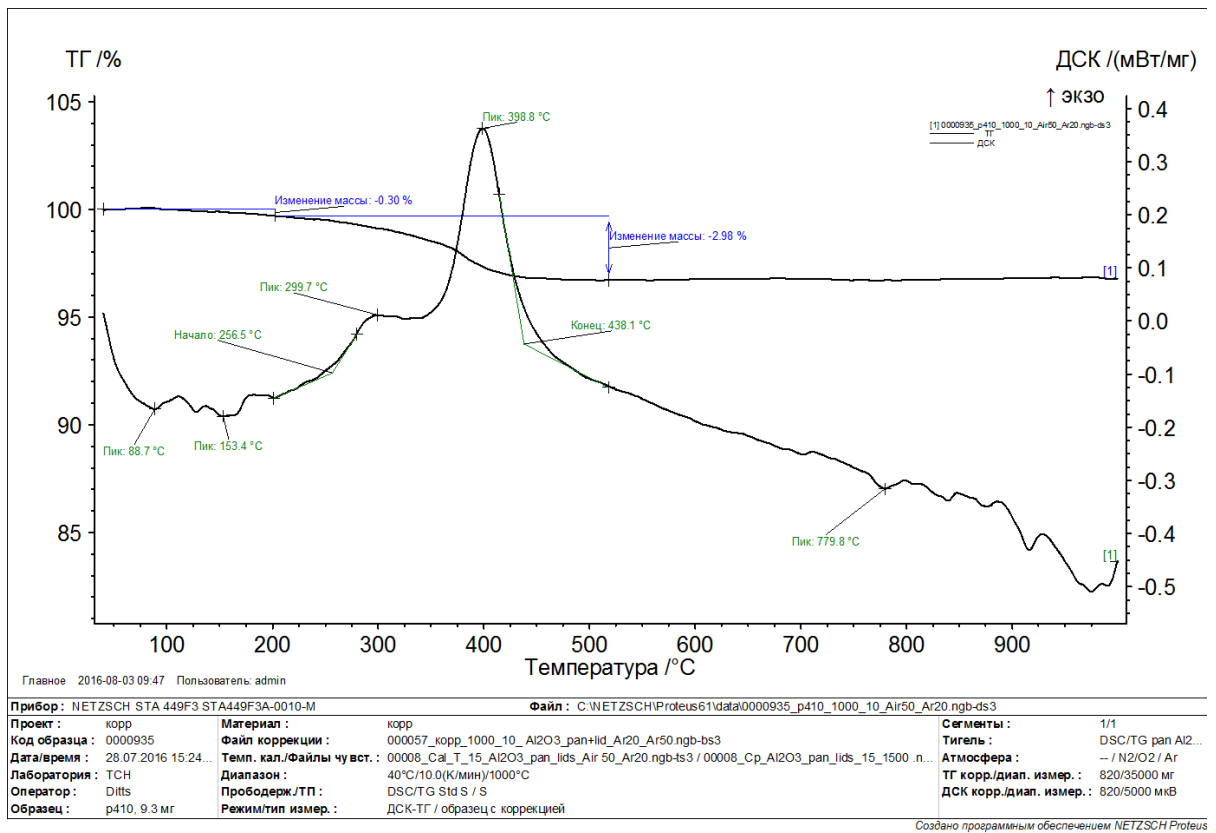
а



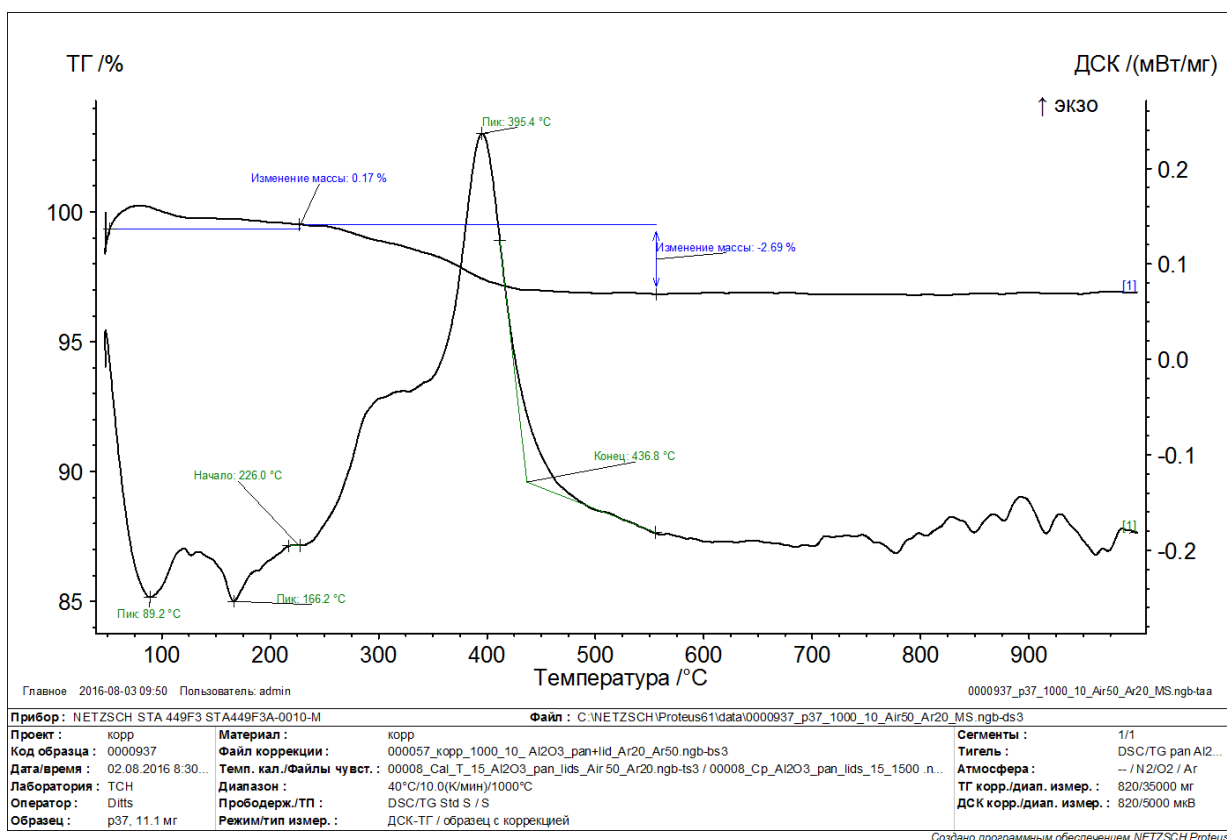
б



В



Г



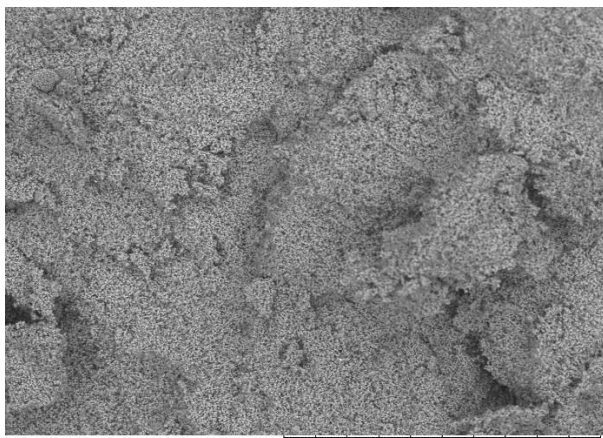
Д

Рисунок 5.2 – Кривые ДСК и ТГ пресс-порошков различных составов:
а – PAG, б – PVG, в – PAPG, г – PAP, д – PAPP

На всех представленных на рис. 5.2 ДСК-кривых присутствуют 2 эндотермических пика в интервале температур 80-200 °С, сопровождающиеся потерей массы на кривой ТГ в пределах 0,17-0,44 %. Эти пики соответствуют испарению влаги и удалению структурно связанной воды. У образца PAPG потеря массы в указанном интервале составила 1,47 %, что может быть связано с началом процесса разложения глицерина. После полного удаления воды начинается постепенное разложение (термолиз) полимеров с деполимеризацией и последующей деструкцией. Этим процессам соответствуют 2 экзотермических пика на кривых ДСК в интервале температур 220-440 °С. Первый пик (в интервале 220-350 °С) соответствует разложению связующих – ПВС и полиакрилата. Второй пик (в интервале 350-440 °С) соответствует термолизу полиэтиленгликоля ПЭГ-400 и глицерина. Сходные пиковые температуры,

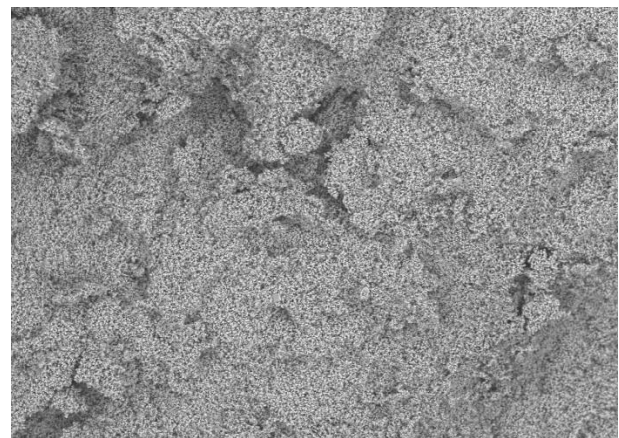
соответствующие удалению связующих (300-315 °С) и пластификаторов (395-400,4 °С) на кривых ДСК свидетельствуют о близости температур их разложения. На кривых ТГ в температурном интервале 220-440 °С наблюдается потеря массы на 1,88-2,98 %, что соответствует 85-90 % от общего количества органических добавок.

Микрофотографии излома заготовок из пресс-порошков различных составов после компактирования осевым прессованием при давлении 200 МПа приведены на рис. 5.3.



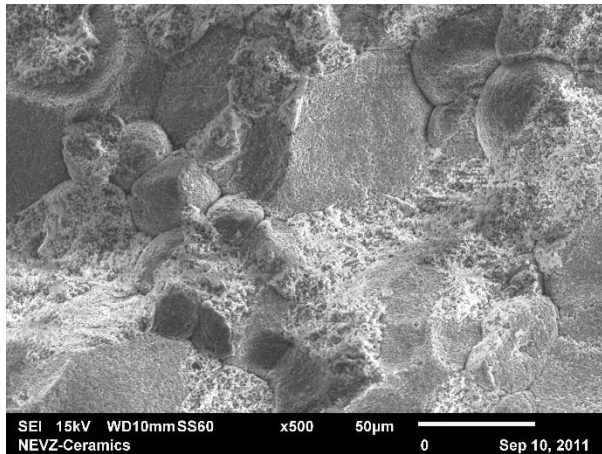
TM-1000_1144 L D5.2 x500 200 um

а



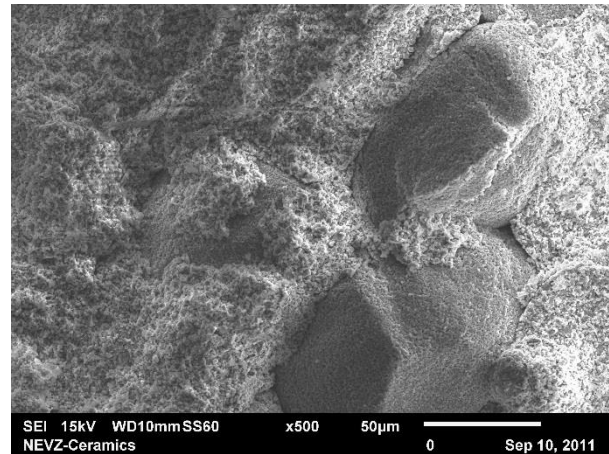
TM-1000_1142 L D4.4 x500 200 um

б



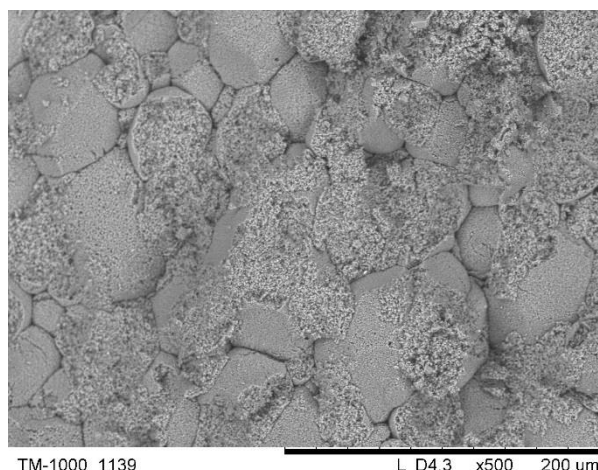
SEI 15kV WD10mmSS60 x500 50µm 0 Sep 10, 2011 NEVZ-Ceramics

в



SEI 15kV WD10mmSS60 x500 50µm 0 Sep 10, 2011 NEVZ-Ceramics

г



д

Рисунок 5.3 – Микрофотографии изломов заготовок после осевого прессования: а – PVG, б – PAG, в – PAPG, г – PAP, д – PAPP

Как видно из представленных микрофотографий, компакты состава PAPG, PAP и PAPP содержат неразрушенные гранулы, также явно выражены границы между гранулами. В структуре образцов составов PAPG и PAPP также имеются дефекты в виде микротрещин внутри отдельных деформированных неразрушенных гранул. Такие дефекты, вызванные неполным разрушением и деформацией гранул, могут серьезно повлиять на свойства спеченной керамики. Поверхности излома компактов, полученных из пресс-порошков PVG и PAG, имеют однородную структуру без наличия остатков гранул. Различие в поведении гранул различных составов при прессовании можно объяснить более эффективным пластифицирующим действием глицерина по сравнению с полиэтиленгликолем. Кроме того, применение в составе органической композиции двух видов связующих, таких как Optarix PAF (активное вещество ПВС) и Optarix AC (активное вещество – смесь полиакрилатов) даже при наличии эффективного пластификатора приводит к получению более плотных, трудно разрушаемых гранул и появлению дефектов в структуре. Существенные различия в структуре компактов, полученных из гранулятов с различными системами органических добавок, показывают важность выбора органических композиций для получения пресс-порошков с удовлетворительной прессуемостью.

Микроструктура образцов керамики А1 с различными системами органических добавок после обжига при максимальной температуре 1630 °С с выдержкой в течение 2 ч приведена на рис. 5.4.

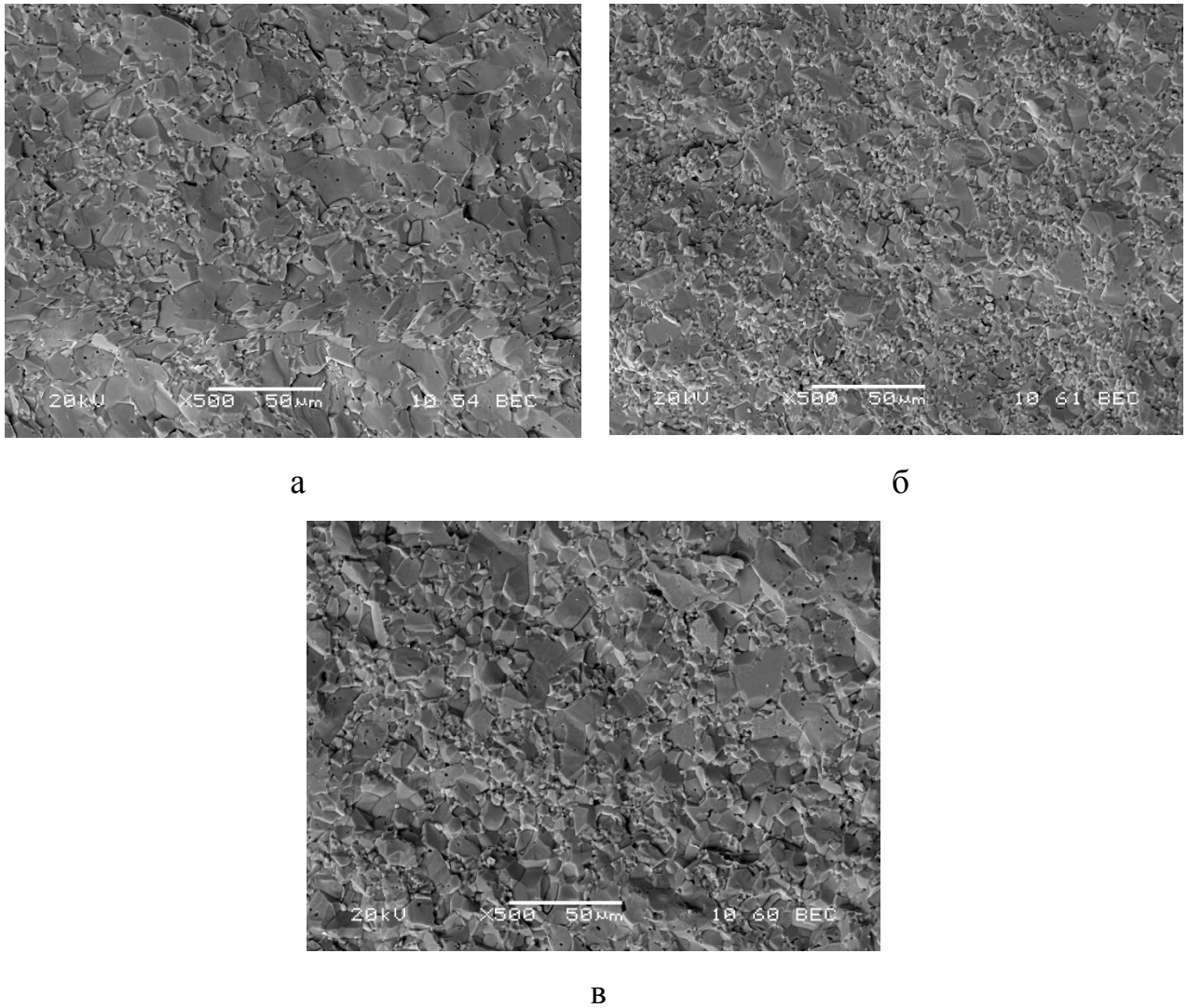


Рисунок 5.4 – Микроструктура излома образцов керамики после спекания:

а – РАG, б – РАР, в – РАРР (табл. 5.3)

Как видно из рис. 5.4, образцы керамики РАG и РАРР после спекания имеют сходную, более однородную микроструктуру по сравнению с составом РАР. Различие в микроструктуре спеченных образцов является следствием разной степени уплотнения образцов при прессовании пресс-порошков с различными

системами органических компонентов, что приводит к различному поведению частиц корунда и их агломератов при спекании керамики.

Физико-механические свойства образцов керамики А1 с различными системами органических добавок после обжига при максимальной температуре 1630 °С с выдержкой в течение 2 ч приведены в табл. 5.4.

Таблица 5.4 – Физико-механические свойства образцов керамики алюмооксидной керамики (А1) с различными системами органических компонентов после спекания

Шифр обр.	Кажущаяся плотность, кг/м ³	Предел прочности при статическом изгибе, МПа	Микротвердость по Виккерсу, Гпа
PAG	3910	354±20	16,8
PVG	3900	340±20	16,7
PAPG	3900	340±25	16,85
PAP	3860	333±30	16,9
PAPP	3880	312±30	16,9

Как видно из представленной таблицы, самые низкие значения кажущейся плотности и прочности при изгибе имеют образцы керамики с системами органических добавок PAP и PAPP. Это может быть обусловлено наличием в их структуре «реликтов» - крупных полостей, образованных в результате неполного разрушения отдельных гранул при прессовании.

Самые высокие значения кажущейся плотности (3910 кг/м³) и прочности при изгибе (до 370 МПа) имеют образцы керамики с системой органических добавок состава PAG, которые после прессования имеют наиболее однородную и бездефектную структуру. Таким образом, система органических добавок состава PAG (0,8 % Optarix AC+1,5 % глицерина+1,2 % Dolarix CE-64) ввиду ее эффективности выбрана для изготовления пресс-порошков всех исследуемых в настоящей работе составов керамики.

5.2 Технологическая схема изготовления изделий износостойкой керамики

Технологическая схема изготовления износостойких изделий алюмоциркониевой керамики методами осевого и изостатического прессования на базе производственной линейки АО «НЭВЗ-КЕРАМИКС» представлена на рис. 5.5.

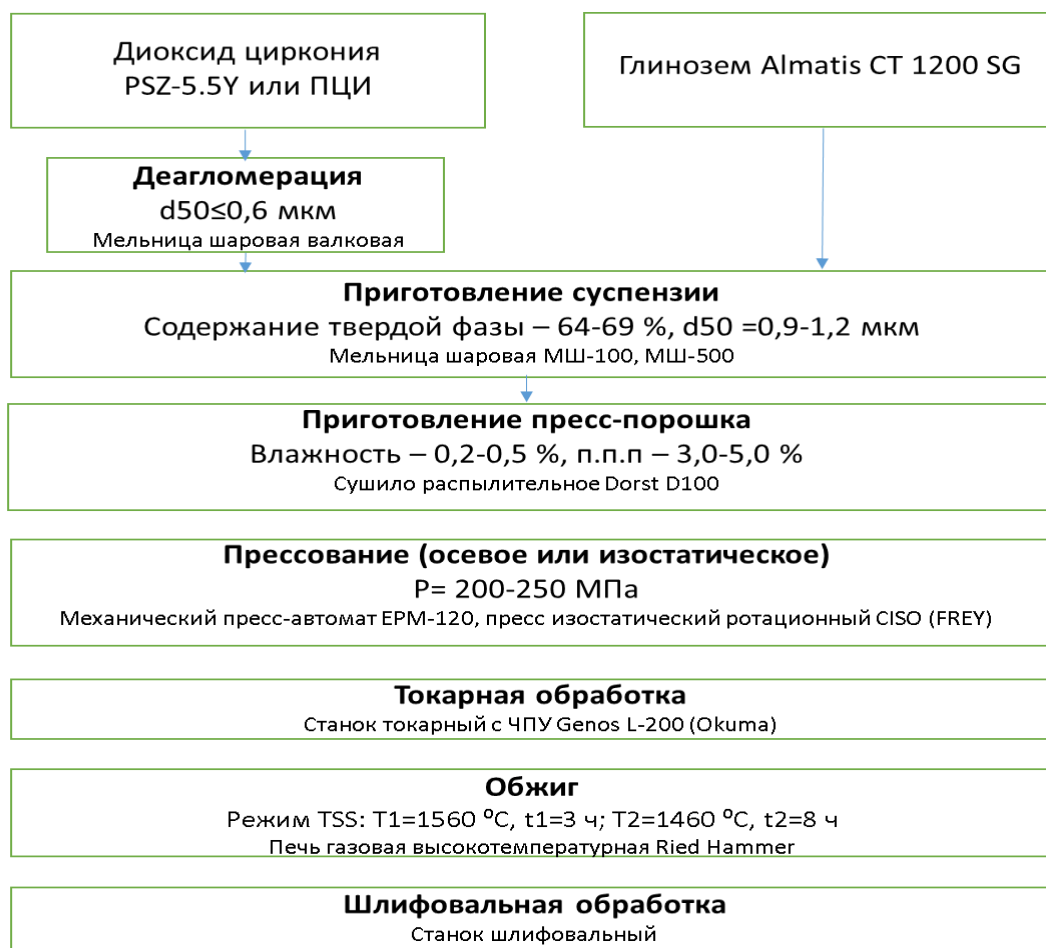


Рисунок 5.5 – Технологическая схема изготовления изделий алюмоциркониевой керамики методом осевого или изостатического прессования

Первым блоком схемы является механическая активация (деагломерация) порошка диоксида циркония в шаровой мельнице МШ-500 в водной среде с диспергатором при соотношении М:Ш:В=1:5:1. Затем производится загрузка в мельницу порошка глинозема, диспергатора и воды и проводится совместный помол компонентов при соотношении М:Ш:В=3:6:1. На следующем этапе в суспензию вводятся связующие и пластификатор и проводится совместное

перемешивание компонентов в течение 2 ч. После чего проводится приготовление из суспензии пресс-порошка методом распылительной сушки. Распылительная сушка проводится на сушилке DorstD100 (рис. 2 Приложения1).

Затем следует стадия осевого или изостатического прессования (в зависимости от формы и размеров изделия). Осевое прессование проводится на механическом пресс-автомате ЕРМ-120 (рис. 3 Приложения1). Изостатическое прессование проводится на изостатическом ротационном прессе CISO (рис. 4 Приложения1). После прессования изделий проводится операция токарной обработки на станке с ЧПУ GenosL 200 Е-М (рис. 5 Приложения1) для придания изделиям требуемых формы и размеров с учетом усадки при последующем спекании и припуска на шлифование.

После операции токарной обработки проводится обжиг изделий. Обжиг небольших партий изделий проводится в лабораторной камерной печи NaberthermLHT 08/18 (рис. 6 Приложения1). Обжиг крупных партий изделий проводится в высокотемпературной камерной газовой печи RiedHammer (рис. 7 Приложения1). Последней стадией процесса изготовления изделий является шлифование для получения точных размеров согласно чертежу. Акт освоения в серийном производстве износостойких алюмоциркониевых изделий на АО «НЭВЗ-КЕРМИКС» приведен в Приложении 2. Опубликован патент на изобретение [142].

5.3 Выводы по 5 главе

1. Для формования изделий на основе корундового состава разработана система органических добавок состава РАG, состоящая из диспергатора DolapixCE-64, связующего OptapixAC и пластификатора глицерина, для изготовления пресс-порошков, позволяющих получить после спекания керамику с повышенными значениями физико-механических свойств.
2. Разработана технология производства изделий из алюмоциркониевой керамики с применением методов осевого и изостатического прессования:

керамических узлов затвора для шаровых кранов, штуцеров для дисковых задвижек, абразивоструйных сопел. Акт о внедрении в серийном производстве составов и технологии производства изделий из алюмоциркониевой керамики приведен в Приложении 2.

ГЛАВА 6. ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ

6.1 Узлы затвора шарового крана Ду50

Шаровой кран представляет собой устройство с запирающим элементом сферической формы, которое обеспечивает открытие/перекрытие потока рабочей среды в трубопроводе. В центре шара расположено сквозное отверстие. Когда отверстие расположено в том же направлении, что и трубопровод, кран находится в открытом положении, и через него возможно прохождение рабочей среды. При повороте на 90 градусов отверстие располагается перпендикулярно траектории потока среды, в таком положении кран закрыт.

Керамическими шаровыми кранами считают шаровые краны, у которых конструктивные элементы, расположенные на пути потока рабочей среды, выполнены из керамики (рис. 6.1).



Рисунок 6.1 – Керамический шаровой кран фирмы PRE-VENT GmbH

Области применения: нефтегазовая, химическая, сталелитейная и энергетическая промышленность.

Стоимость керамического шарового крана с ручным приводом по состоянию на 2020 г. составляла порядка 3 000 USD за 1 шт.

Узел затвора крана является основным комплектующим шарового крана, производство которого выполняется на заводах трубопроводной арматуры. Поэтому с самого начала работ по изготовлению керамического узла затвора были налажены контакты с одним из ведущих предприятий по производству запорной арматуры АО «Пензтяжпромарматура» (АО «ПТПА»). Совместно с АО «ПТПА» была разработана КД на керамический узел затвора Ду50, определены технические требования и согласованы технические условия. По опросам специалистов запорной арматуры, потребность ПТПА в шаровых кранах с керамическим узлом затвора составляет от 250 до 2000 шт/год.

На АО «НЭВЗ-КЕРАМИКС» были изготовлены узлы затвора Ду50 в составе пробки и двух седел из керамики AZ-30. Испытания узлов проводили в ОАО «ПТПА» в соответствии с планом типовых заводских испытаний крана с керамическим затвором в апреле текущего года.

Испытания включали в себя:

- испытания на работоспособность (поворотчиваемость с заданным усилием) при отсутствии давления и под давлением при подаче сжатого воздуха и воды;
- испытание на герметичность под рабочим давлением 4МПа с каждой стороны с контролем протечек путем обмыливания штуцера на заглушке выходного патрубка.

Работы были начаты со сборки крана с керамическим узлом затвора. Керамический узел затвора производства АО «НЭВЗ-КЕРАМИКС» приведен на рис. 6.2.



Рисунок 6.2 – Узлы затвора шарового крана Ду50 из алюмоциркониевой керамики

На собранный кран с узлом затвора были установлены заглушки, на которых с одной стороны находился штуцер для подвода сжатого воздуха или воды, с другой стороны – штуцер с небольшим отверстием для обмыливания. Кран был установлен на стол стенда для испытаний, к его заглушкам с одной стороны был подведен шланг со сжатым воздухом, с другой стороны закреплен штуцер.

6.1.1 Испытание на работоспособность

Испытание на работоспособность выполнялось путем совершения трех циклов переключений «открыто-закрыто» при отсутствии давления и при рабочем давлении 4МПа. Переключения проводились с помощью динамометрического ключа с измерением крутящего усилия. Крутящий момент при переключении без давления составил 20Нм, под давлением 60Нм, при допустимом не более 150Нм. При этом переключение должно проходить без заеданий, рывков. Условия испытания на работоспособность были выдержаны.

6.1.2 Испытание на герметичность

Испытания на герметичность проводятся по различным классам. Полная герметичность узла определяется классом «А», который требуется для кранов АО «Газпром» и «Транснефть». Европейские стандарты допускают протечку, определяемую классами «В» и «С», но на предприятии не применяются. Испытание на герметичность проводилось по классу «А» путем поочередной подачи сжатого воздуха под рабочим давлением 4 МПа с каждой стороны крана. С противоположной стороны выходной штуцер обмыливался.

Условием отсутствия протечек является отсутствие пузырьков воздуха под давлением в течение одной минуты. При испытании первого узла затвора наблюдалась протечка в виде одного пузырька в минуту со стороны седла №2 и трех пузырьков в минуту со стороны седла №1.

При испытании второго узла затвора была зафиксирована протечка воздуха в количестве одного пузырька в две минуты со стороны седла №1 и одного пузырька в минуту со стороны седла №2. Условия герметичности соблюдалось, однако эта герметичность сохранялась при определенном положении шпинделя крана и при небольшом сдвиге (в закрытом положении крана) возникали протечки и герметичность нарушалась.

По условиям испытаний требовалось проверить герметичность при более низком давлении 0,6 МПа. При этом давлении протечки узла №777.008 со стороны седла №1 отсутствовали, с другой стороны составили один пузырек в минуту при определенном положении шпинделя крана. На рис. 8 Приложения 1 показан испытательный стенд.

Герметичность узла в закрытом положении сохранялась только при определенном положении шпинделя крана, что говорит об отсутствии герметичности по всей притираемой зоне контакта седел на пробке или недостаточной ширине этой зоны. Для обеспечения полной герметичности была изменена схема притирки элементов узла затвора.

Акт испытаний керамического узла затвора шарового крана из керамики AZ-30 приведен в Приложении 3.

6.2 Испытания штуцеров для дисковых задвижек

Быстросменные керамические штуцеры с дроссельными отверстиями диаметром от 2 до 20 мм предназначены для установки в задвижку ЗДШ (задвижка дисковая штуцерная). Задвижка используется для установки на трубопроводы высокого давления или для работы в составе фонтанных или нагнетательных арматур. Предназначена для ступенчатого регулирования расхода жидкости (техническая вода, нефть и т.д.) и устанавливается на трубопроводах высокого давления.

Конструкция задвижки позволила получить ряд преимуществ по сравнению с задвижками «классической» конструкции: «открытие-закрытие» задвижки осуществляется рукояткой, что позволяет исключить замерзание рабочей среды в полостях при низких температурах. Замена штуцеров в задвижке производится одним оператором в течение 3–5 мин при закрытом положении шибера без сброса давления из системы. Внешний вид дисковой штуцерной задвижки приведен на рис. 6.3, внешний вид штуцеров из алюмоциркониевой керамики – на рис. 6.4.



Рисунок 6.3 – Задвижка дисковая штуцерная ЗДШ

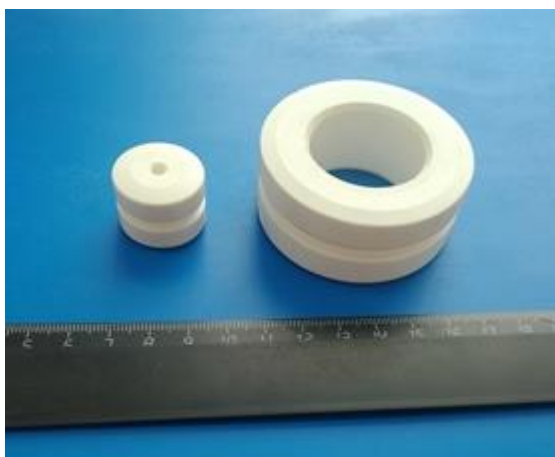


Рисунок 6.4 – Штуцеры из алюмоциркониевой керамики

Анализ условий работы дисковых штуцерных задвижек показал, что основным видом износа штуцеров в этих задвижках является эрозионный. Поэтому на АО «Завод НГО «Техновек»» (г. Воткинск) проводятся ускоренные испытания штуцеров на эрозионный износ, соответствующие десяти годам работы в рабочих условиях.

Объектами испытаний были образцы штуцеров состава AZ-10 и AZ-15 с центральными отверстиями диаметром 6 мм. Обдув образца проводился порошком электрокорунда средней фракции 0,1-0,3 мм под давлением 0,4-0,5 МПа в течение 30 мин.

Результаты испытаний показали, что эрозионная стойкость штуцеров состава AZ-15 удовлетворяет предъявляемым требованиям, расчетный срок службы составил 10 лет. Штуцеры из керамики состава AZ-15 рекомендованы для установки в задвижки ЗДШ производства ООО «Завод НГО «Техновек»». Акт испытаний штуцеров приведен в Приложении 4.

Использование штуцеров из керамики AZ-15 производства АО «НЭВЗ-КЕРАМИКС» в составе задвижек ЗДШ производства ООО «Завод НГО «Техновек» с 2014 по 2020 г. показало их высокую износостойкость и долговечность.

6.3 Испытания алюмоциркониевых сопел

В 2016 г. в рамках работ с ООО «СМС-Строймашсервис» и ОАО «Великолукский Машиностроительный Завод» были изготовлены образцы абразивоструйных сопел с цилиндрическим каналом, аналоги сопел KONVENA (Китай, керамическая износостойкая вставка из карбида бора), состоящие из керамических алюмоциркониевых вставок составов AZ-30 и AZ-30+N, вклеенных в металлическую оболочку (рис. 6.5).



Рисунок 6.5 – Износостойкое сопло со вставкой из алюмоциркониевой керамики

Сопла прошли сравнительные испытания износостойкости на ОАО «Великолукский машиностроительный Завод» вместе с соплами из карбида бора, использующимися на этом предприятии. Установлено, что износостойкость сопел из керамики AZ-30 в 2 раза выше сопел из карбида бора. Освоена серийная технология изготовления сопел методом изостатического прессования.

Акт испытаний сопел в ООО «Великолукский Механический Завод» приведен в Приложении 5.

6.4 Физико-механические свойства разработанной керамики

Физико-механические свойства образцов керамики, полученных в рамках данной работы, приведены в табл. 6.1.

Таблица 6.1 – Физико-механические свойства керамики (шифр образцов согласно табл. 3.1)

Шифр образца	Кажущаяся плотность, г/см ³	Прочность при изгибе, МПа		Микротвердость по Виккерсу, ГПа
		До гидротермальной обработки	После гидротермальной обработки	
AZ-10	4,05	400	510	16,9
AZ-15N	4,08	428	450	16,5
AZ-30	4,33	468	561	16,5

Выводы по 6 главе

1. Испытания износостойких штуцеров из алюмоциркониевой керамики подтвердили основные выводы проведенных исследований о составах и режимах термообработки изделий. В 2014-2019 гг. на АО «НЭВЗ-КЕРАМИКС» освоено серийное изготовление износостойких штуцеров из алюмоциркониевой керамики со внешним диаметром 25 мм и 60 мм для дисковых задвижек, разработанная технология позволяет получать до 40 000 штук в год.
2. В 2014-2019 гг. разработана технология изготовления керамических узлов затвора шаровых кранов с диаметром прохода Ду 50. Возможности оборудования позволяют получать керамические узлы с Ду от 10 до 80 мм.
3. В 2016-2020 гг. разработана технология изготовления абразивоструйных алюмоциркониевых сопел различной конфигурации. Проведенные в 2014-2019 гг. испытания изделий подтвердили их работоспособность. В процессе эксплуатации штуцеров на ООО «Завод НГО «Техновек» и сопел на ООО «СМС-Строймашсервис» выявлены их износостойкость и долговечность.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе рассмотрено влияние соотношения $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ и добавок нано- ZrO_2 , а также режимов спекания на фазовый состав, микроструктуру, физико-механические свойства и низкотемпературную деградацию керамики на основе оксидов алюминия и циркония.

Состав керамики на основе оксидов алюминия и циркония с 15 мас.% ZrO_2 является оптимальным по распределению зерен Al_2O_3 и ZrO_2 по размерам в структуре керамики. Замена субмикронного порошка на нано- ZrO_2 для этого состава керамики способствует формированию более мелкозернистой микроструктуры после спекания: размер зерен D_{50} Al_2O_3 снижается от 2,25 до 1,6 мкм, зерен ZrO_2 – от 1,34 до 0,89 мкм, что сопровождается повышением износостойкости в 1,5 раза.

Изучено влияние способа спекания и параметров двухстадийного спекания на микроструктуру, физико-механические свойства и низкотемпературную деградацию алюмоциркониевой керамики. При спекании по предложенному режиму двухстадийного спекания прочность при изгибе керамики на основе Al_2O_3 и ZrO_2 на 10-15 % выше, чем при спекании по одностадийному режиму. Кроме того, установлено, что напряжения, возникающие при низкотемпературном старении керамики ZTA в результате t-m-трансформации ZrO_2 , позволяют повысить прочность керамики, содержащей 10 мас.% ZrO_2 , от 400 до 510 МПа, керамики, содержащей 15 мас. % ZrO_2 – от 425 до 490 МПа. Для керамики ZTA с 30 мас. % ZrO_2 применение режима двухстадийного спекания позволяет сдерживать разрушение керамики при ужесточении условий низкотемпературного старения благодаря более мелкозернистой структуре в сравнении со структурой, формирующейся при спекании керамики в одну стадию.

Разработана и внедрена на АО «НЭВЗ-КЕРАМИКС» технология изготовления изделий из алюмоциркониевой керамики на основе наиболее износостойкого состава керамики, а также состава, устойчивого к низкотемпературному старению.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. При спекании до температуры 1630 °С в керамике на основе оксидов алюминия и циркония (ZTA) при увеличении количества диоксида циркония от 10 до 30 мас. % прочность при статическом изгибе повышается в 1,5 раза, трещиностойкость – в 2 раза, что сопровождается незначительным снижением микротвердости по Виккерсу (в 1,05 раза). Образцы керамики ZTA с 15 % наноразмерного порошка 3YZrO_2 в составе исходной смеси обладают трещиностойкостью 9,5 МПа*м^{1/2} – на 20 % выше по сравнению с керамикой аналогичного состава с порошком диоксида циркония субмикронного размера.
2. Снижение медианного размера зерен корунда в образцах после спекания при температуре 1630 °С (от 5,27 до 2,25 мкм) и формирование более узкого распределения частиц $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ по размерам достигается при увеличении содержания ZrO_2 в составе керамики ZTA, при этом размеры зерен ZrO_2 увеличиваются (от 1,06 до 1,51 мкм) и формируется более широкое распределение зерен ZrO_2 по размерам. Замена субмикронного порошка 3YZrO_2 на наноразмерный на примере алюмоциркониевой керамики с 15 % ZrO_2 приводит к формированию структуры керамики с самым низким значением медианного размера зерен оксидов алюминия и циркония и при этом с самым широким распределением зерен Al_2O_3 и ZrO_2 по размерам из всех исследуемых составов алюмоциркониевой керамики.
3. При абразивной обработке корундовой и алюмоциркониевой керамики деформации и разрушению в первую очередь подвергаются наиболее крупные зерна корунда. Показано, что подавление процесса рекристаллизации корунда с помощью частиц ZrO_2 способствует уменьшению деформации кристаллической структуры оксида алюминия. Количество $m\text{-ZrO}_2$ в оксидноциркониевом компоненте керамики, образующееся в результате фазовой трансформации диоксида циркония в процессе пескоструйной обработки, зависит от содержания ZrO_2 в составе керамики и уменьшается с увеличением последнего. Увеличение количества ZrO_2 в алюмоциркониевой керамике, вследствие наличия большего

количества способных к t-m-трансформации зерен ZrO_2 по границам Al_2O_3 , увеличивает износостойкость керамики.

4. Использование режима двухстадийного спекания (TSS) с параметрами: $T_1=1560$ °C, 3 ч и $T_2=1460$ °C, 8 ч обеспечивает получение более мелкозернистой микроструктуры керамики с более узким распределением зерен Al_2O_3 и ZrO_2 по размерам и на 12 % более высокой прочностью при изгибе по сравнению с образцами, полученными в результате одностадийного спекания при температуре 1630 °C, 2 ч. Уплотнение структуры керамики достигается на второй стадии спекания за счет длительной выдержки при сниженной температуре.

5. При низкотемпературной гидротермальной обработке алюмоциркониевой керамики происходит ускоренная фазовая трансформация $t-ZrO_2 \rightarrow m-ZrO_2$, количество трансформируемого в моноклинную фазу ZrO_2 зависит от соотношения алюмооксидного и оксидноциркониевого компонента. С увеличением последнего растет и относительное содержание моноклинной фазы в нем. Однако, замена субмикронного порошка ZrO_2 на наноразмерный при содержании 15 мас. % ZrO_2 сдерживает старение за счет формирования более мелкозернистой структуры керамики.

6. Предложенный режим двухстадийного спекания с параметрами: $T_1=1560$ °C, 3 ч; $T_2=1460$ °C, 8 ч позволяет получить алюмоциркониевую керамику, устойчивую к низкотемпературному старению:

- прочность при изгибе образцов ZTA с содержанием ZrO_2 10-15 %, по мере повышения давления и температуры при низкотемпературном старении, возрастает при увеличении количества $m-ZrO_2$ в оксидноциркониевом компоненте керамики, причем у образцов, прошедших обжиг по режиму двухстадийного спекания, ее значения на 7-21 % выше по сравнению с образцами, прошедшими обжиг по режиму одностадийного спекания, и на 5 – 27 % выше по сравнению с образцами до гидротермальной обработки;

- прочность при изгибе образцов ZTA с содержанием ZrO_2 30 % и более при обжиге по режиму одностадийного спекания возрастает до порога перколяции, который составляет 17-18 мас. % $m-ZrO_2$ в составе керамики, после чего

происходит резкое падение прочности. Прочность при изгибе образцов аналогичного состава, прошедших обжиг по режиму двухстадийного спекания, после гидротермальной обработки повышается на 20%, поскольку в *m*-фазу переходит меньшее количество диоксида циркония.

7. Разработана технология изготовления изделий из алюмоциркониевой керамики, проведенные испытания подтвердили работоспособность изделий, в процессе эксплуатации выявлена их высокая износостойкость и долговечность.

СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ

TZP – Tetragonal Zirconia Polycrystal – поликристаллический материал из диоксида циркония в тетрагональной фазе

LTD – Low Temperature Degradation – низкотемпературная деградация

ZTA – Zirconia Toughened Alumina – керамика с матрицей из α -Al₂O₃, упрочненная ZrO₂

NZTA – наноразмерная керамика с матрицей из α -Al₂O₃, упрочненная ZrO₂

AFZ – керамика с матрицей из ZrO₂ с добавлением α -Al₂O₃

YSZ – Yttrium Stabilized Zirconia – диоксид циркония, стабилизированный иттрием

ОУНТ – однослойные углеродные нанотрубки

МУНТ – многослойные углеродные нанотрубки

ГИП – горячее изостатическое прессование

SPS – Spark Plasma Sintering – искровое плазменное спекание

TSS – Two Step Sintering – двухстадийное спекание

SSS – Single Step Sintering – одностадийное спекание

FP – Filter Pressing – фильтр-прессование

CIP – Cold Isostatic Pressing – холодное изостатическое прессование

CHR – Constant Heating Rate – спекание с постоянной скоростью нагрева

RTSS – Reverse Two Step Sintering – обратное двухстадийное спекание

КПД – коэффициент полезного действия

ТКЛР – температурный коэффициент линейного расширения

РФА – рентгенофазовый анализ

R_z – средняя высота наибольших неровностей профиля поверхности

R_a – средняя высота всех неровностей профиля поверхности

GD – Green Density – плотность заготовки после прессования

AD – Apparent Density – кажущаяся плотность

TD – Theoretical Density – теоретическая плотность

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Е.С. Лукин, Н.А. Макаров, А.И. Козлов, Н.А. Попова и др. Современная оксидная керамика и области ее применения. // Конструкции из композитных материалов. – 2007. - № 1. – с. 3-13.
2. С.Н. Кульков, С.П. Буякова. Фазовый состав и особенности формирования структуры на основе стабилизированного диоксида циркония. // Российские нанотехнологии. – 2007. – № 1-2. – с. 119-132.
3. С.Н. Кульков. Структура, фазовый состав и механические свойства наносистем на основе ZrO_2 . // Физическая мезомеханика. – 2003. – т. 10. – № 3. – с. 81-94.
4. E. Medvedovski. Wear-resistant engineering ceramics. // Wear. – 2001. – 249. – pp. 821–828.
5. В.А. Рогов, В.В. Соловьев, В.В. Копылов. Новые материалы в машиностроении. / Учебное пособие. - М. РУДН, 2008. - 324 с.
6. M. Fukuya, K. Hirota, O. Yamaguchi. Sintering and Characterization of Yttria-Stabilised Cubic Zirconia with Alumina Derived from Solid Solution. // Mater. Res. Bull. Elsevier Science Ltd. – 1994. – V. 29, №6. – pp. 619-628.
7. N. S. Jacobson. Thermodynamic Properties of Some Metal Oxide-Zirconia Systems / NASA Technical Memorandum 102351. – Ohio, 1989. – 64 p.
8. H. Tietz. Technical Ceramics. VDI Verlag, Düsseldorf, 1994. – 364 p.
9. R. Riedel. Handbook of Ceramic Hard Materials. Wiley-VCH, 2000. – 1089 p.
10. А.П. Гаршин, В.М. Гропянов, Г.П. Зайцев, С.С. Семенов. Машиностроительная керамика. – СПб: Изд-во СПбТУ, 1997. – 726 с.
11. В.Я. Шевченко. Введение в техническую керамику. – М.: Наука, 1993. – 112 с.
12. И.Ю. Лебеденко, В.И. Хван, М.С. Деев, А.И. Лебеденко. Цирконий, циркон, диоксид циркония. // Рос. Стом. Журнал. – 2008. – № 4. - С. 50-54.

13. J. Chevalier, L. Gremillard. The Tetragonal-Monoclinic Transformation in Zirconia: Lessons Learned and Future Trends. // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2009. – V. 92, № 9. – P. 1901–1920.
14. E. Salernitano, C. Migliaresi. Composite materials for biomedical applications: A review. // *J. Appl. Biomater. Biomech.* – 2003. – № 1. – pp. 3-18.
15. S. Affatato, R. Torrecillas, P. Taddei, M. Rocchi, C. Fagnano, G. Ciapetti, A. Toni. Advanced Nanocomposite Materials for Orthopaedic Applications. I. A Long-Term In Vitro Wear Study of Zirconia-Toughened Alumina. // *Journal of Biomedical Materials Research. Part B: Applied Biomaterials.* Wiley Periodicals, Inc. – 2005. – P. 76-82.
16. С.Е. Порозова, В.Б. Кульметьева. Влияние смены матрицы на процессы консолидации композиционных керамических материалов системы $ZrO_2-Al_2O_3$. // *Материаловедение.* – 2014. – № 2. – с. 46-51.
17. V. Naglieri, P. Palmero, L. Montanaro, J. Chevalier. Elaboration of Alumina-Zirconia Composites: Role of the Zirconia Content on the Microstructure and Mechanical Properties // *Materials.* – 2013. – № 6. – pp. 2090-2102.
18. M. Schehl, L.A. Diaz, R. Torrecillas. Alumina nanocomposites from powder-alkoxide mixtures // *Acta Mater.* – 2002. – 50. – pp. 1125– 1139.
19. M. Arin, G. Goller, J. Vleugels, K. Vanmeensel. Production and characterization of ZrO_2 ceramics and composites to be used for hip prostheses. // *J. Mater. Sci.* – 2008. – 43. – pp. 1599–1611.
20. J. Chevalier, B. Cales, J.M. Drouin. Low temperature aging of Y-TZP ceramics. // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1999. – 82. – pp. 2150–2154.
21. N. Claussen and M. Ruhle. In *Advances in Ceramics. V.3. Science and Techonology of Zirconia I.* – Columbus, 1981. – pp. 137–163.
22. W.A. Tuan, R.Z. Chen, T.C. Wang, C.H. Cheng, P.S. Kuo. Mechanical properties of Al_2O_3/ZrO_2 composites. // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2002. – 22. – pp. 2827–2833.
23. R.C. Garvie. In *Advances in Ceramics. V. 24A. Science and Technology of Zirconia III.* – Columbus, 1998. – Pp. 55–69.

24. F. Guimaraes, K. L. Silva, V. Trombini, J. J. Pierri, J. A. Rodrigues, R. Tomasi, E. Pallone. Correlation between microstructure and mechanical properties of Al₂O₃/ZrO₂ nanocomposites. // *Ceram Int.* – 2009. – 35. – pp. 741–745.
25. J. F. Bartolome, C. Pecharroman, J. S. Moya, A. Martin, J. Y. Pastor, and J. Llorca. Percolative Mechanism of Sliding Wear in Alumina/Zirconia Composites. // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2006. – 26. – pp. 2619–2625.
26. B. Smuk, M. Szutkowska, J. Walter. Alumina ceramics with partially stabilized zirconia for cutting tools. // *J. Mater. Process. Technol.* – 2003. – 133 – pp. 195–198.
27. A.Z.A. Azhar, M.M. Ratnam, Z.A. Ahmad. Effect of Al₂O₃/YSZ microstructures on wear and mechanical properties of cutting inserts. // *J. Alloys and Compounds.* – 2009. – 478. – pp. 608–614.
28. A.H. Heuer, N. Claussen, W.M. Kriven, M. Rühle. Stability of tetragonal ZrO₂ particles in ceramic matrices. // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1982. – 65. – pp. 642–650.
29. N. Balagopal, K.G.K. Warriar, A.D. Damodaran. Alumina–ceria composite powders through a flash combustion technique. // *J. Mater. Sci. Lett.* – 1991. – 10. – pp. 1116–1118.
30. K. Tsukuma, M. Shimada. Strength, fracture toughness and Vickers hardness of CeO₂-stabilized tetragonal ZrO₂ polycrystals (Ce-TZP). // *J Mater Sci.* – 1985. – 20. – pp. 1178-1184.
31. V. Annamalai, C.V. Gokularathnam, R. Krishnamurthy. On the sintering behaviour of 12 mol% ceria-stabilized zirconia. // *J Mater Sci Lett.* – 1992. – 11. – pp. 642-644.
32. A. Senthil Kumar, A. Raja Durai, T. Sornakumar. Development of yttria and ceria toughened alumina composite for cutting tool application. // *Int. J. Refract. Metals Hard Mater.* – 2007. – 25. – pp. 214-219.
33. N. A. Rejab, A. Z. A. Azhar, M. M. Ratnam, Z.A. Ahmad. The effects of CeO₂ addition on the physical, microstructural and mechanical properties of yttria stabilized zirconia toughened alumina (ZTA). // *Int. J. Refract. Metals Hard Mater.* – 2013. – 36. – pp. 162–166.

- 34.R. Mangalaraja, B. Chandrasekhar, P. Manohar. Effect of ceria on the physical, mechanical and thermal properties of yttria stabilized zirconia toughened alumina. // Mater Sci Eng. – 2003. – 343. – pp. 71-75.
- 35.Q. Like, L. Xikun, Q. Guanming, M. Weimin. Study on toughness mechanism of ceramic cutting tools. // J Rare Earths. – 2007. – 25. – pp. 309-316.
- 36.J. Chae and B. Cho. Effect of SiO₂, CaCO₃ and talc on sintering behavior of ZTA. // J. Ceram. Proc. Res. – 2013. – V.14, No. 2. – pp. 210-212.
- 37.R. C. Buchanan, A. Sircar. Densification of Calcia-Stabilized Zirconia with Borates. // J. Amer. Ceram. Soc. – 1983. – 67. – pp. C-20-C-21.
- 38.X. W. Huang, S. W. Wang, X. X. Huang. Influence of sintering aids on sintering and mechanical properties of 3Y-TZP/Al₂O₃ (40 vol. %) composite. // J. mater. Sci. Let. – 2002. – 21. – pp. 1439– 1443.
- 39.Y. Zhang, J. Guo. Microstructure and bending strength of 3Y-TZP ceramics by liquid-phase sintering with CAS addition. // Ceram. Int. – 2003. – 29. – pp. 229-232.
- 40.M.H. Bocanegra-Bernal, J. Echeberria, J. Olló b, A. Garcia-Reyes, C. Dominguez-Rios, A. Reyes-Rojas a, A. Aguilar-Elguezabal. A comparison of the effects of multi-wall and single-wall carbon nanotube additions on the properties of zirconia toughened alumina composites. // CARBON. – 2011. – 49. – pp. 1599–1607.
- 41.G. Maccauro, P. R. Iommetti, L. Raffaelli and P. F. Manicone. Alumina and Zirconia Ceramic for Orthopaedic and Dental Devices. // Biomaterials Applications for Nanomedicine. – InTech, Croatia, 2011. - pp. 299-308.
- 42.Пат. 2498957 РФ, МПК С04В35/103, С04В35/565. Композиционный керамический материал в системе SiC-Al₂O₃ для высокотемпературного применения в окислительных средах. / С.Н. Санникова, П.Г. Лапин, Е.С. Лукин и др.; патентообладатель ОАО «Композит». – № 2012111118/03; заявл. 23.03.2012; опубл. 20.11.13. – с.

- 43.A. Rittidech, L. Portia, T. Bongkarn. The relationship between microstructure and mechanical properties of Al_2O_3 –MgO ceramics. // Mater. Sci. Eng. A. – 2006. – 438. – pp. 395–398.
- 44.A. Dey, K. Biswas. Dry sliding wear of zirconia-toughened alumina with different metal oxide additives // Cer. Int. – 2009. – V. 35(3). – pp. 997-1002.
- 45.A. Z. A. Azhar, H. Mohamad, M. M. Ratnam, Z. A. Ahmad. The effects of MgO addition on microstructure, mechanical properties and wear performance of zirconia-toughened alumina cutting inserts. // J. Alloys Comp. – 2010. – 497. – pp. 316–320.
- 46.A. Z. A. Azhar, H. Mohamad, M. M. Ratnam, Z. A. Ahmad. Effect of Mgo Nano Particle on Mechanical Property and Microstructure of ZTA Ceramic Composite. // Adv. Mater. Res. – 2012. – Vol. 364. – pp. 450-454.
- 47.S. Biamino, P. Fino, M. Pavese, C. Badini. Alumina–zirconia–yttria nanocomposites prepared by solution combustion synthesis. // Ceram. Int. – 2006. – 32 – pp. 509–513.
- 48.K. Byrappa, M. Yoshimura. Handbook of hydrothermal technology: a technology for crystal growth and materials processing. / Noyes Publications; 2001.
- 49.J. Chevalier, A. H. De Aza, G. Fantozzi, M. Schehl, R. Torrecillas. Extending the Lifetime of Ceramic Orthopaedic Implants. // Adv. Mater., 2000. – 12, No. 21, 2000. – pp. 1619-1621.
- 50.T. Chartier, T. Gervais, L. Chermant, J.L. Chermant, J. Coster. – Effect of Powder Processing on Microstructure of Zirconia during Sintering. //J. Eur. Ceram. Soc. – 1992. – Vol. 10. – pp. 299-305.
- 51.Viazzi, C., Deboni, A., Ferreira, J.Z., Bonino, J., Ansart, F. (2006). Synthesis of Yttria Stabilised Zirconia by sol-gel route: Influence of experimental parameters and large scale production. // Solid State Sciences. Vol. 8, pp. 1023-1028.
52. A. Aronne, A. Marotta, P. Pernice, M. Catauro. Sol-gel Processing and Crystallization of Yttria Doped Zirconia. // Thermochem. Acta. – 1996. – Vol. 275. – pp. 75-82.

- 53.N. Kimura, H. Okamura and J. Morishita. //Advances in Ceramics. Vol. 24: Science and Technology of Zirconia III, edited by S. Somiya, N. Yamamoto and H. Yanahida. American Ceramic Society, Columbus, OH, 1988. p. 183.
- 54.G. Suárez, Y. Sakka, T.S. Suzuki et al. Effect of starting powders on the sintering of nanostructured ZrO₂ ceramics by colloidal processing. // Sci. and Technol. Adv. Mater. – 2009. – Vol. 10, No 2. – pp. 68–76.
- 55.S. I. Olhero, P. Ganesh, F. Torres, J.M.F. Alves, Ferreira. Aqueous colloidal processing of ZTA composites. // J. Am. Ceram. Soc. – 2009. – 92 (1). – pp. 9–16.
- 56.A.H. De Aza, J. Chevalier, G. Fantozzi, M. Schell and R. Torrecillas. Slow-Crack-Growth Behavior of Zirconia-Toughened Alumina Ceramics Processed by Different Methods. // J.Am.Ceram.Soc. – 2003. – 86, 115. – pp. 115-120.
- 57.J. Chevalier, G. Fantozzi. Slow crack propagation in ceramics at the nano- and microscale: effect of the microstructure. // Fract. Mechan. of Ceram. – 2005. – V.14. – pp. 173-190.
- 58.Физикохимия ультрадисперсных сред / Под ред. И.В. Тананаева.– М., 1987.– 256с.
- 59.Gleiter H. Nanostructured materials: Basic concepts and microstructure // Acta Mater. – 2000. – V.48. – №1. – pp. 1 - 29.
- 60.W. Ma, L. Wen, R. Guan, X. Sun, X. Li. Sintering densification, microstructure and transformation behavior of Al₂O₃/ZrO₂ (Y₂O₃) composites. // Materials Science and Engineering. – 2008. – A 477. – pp. 100–106.
- 61.P.G. Rao, M. Iwasa, T. Tanaka, I. Kondoh, T. Inoue. Preparation and mechanical properties of Al₂O₃–15wt.% ZrO₂ composites. // Scripta Mater. – 2003. – 48. – pp. 437–441.
- 62.K.B. Alexander, P.F. Becher, S.B. Waters, A. Bleiers, Grain Growth Kinetics in Alumina-Zirconia (CeZTA) Composites. // J. Am. Ceram. Soc. – 1994. – 77. – pp. 939-946.

- 63.A. V. Virkar and R. L. K. Matsumoto. Ferroelastic Domain Switching as a Toughening Mechanism in Tetragonal Zirconia. // J. Am. Ceram. Soc. – 1986. – Vol. 69, № 10. – pp. 224–226.
- 64.L. Montanaro, J. Chevalier, V. Naglieri, L. Joly-Pottuz. Design of Alumina-Zirconia Nanocomposite Powders for Implants Development. // *Materialy Ceramiczne /Ceramic Materials*. – 2010. – 62, 3. – pp. 335-341.
- 65.Palmero P., Naglieri V., Chevalier J., Fantozzi G., Montanaro L. Alumina-based nanocomposites obtained by doping with inorganic salt solution: application to immiscible and reactive system. // J. Eur. Ceram. Soc. – 2009. – 29. – pp. 59-66.
- 66.N. Dieter, W. Kollenberg, K. Deller, M. Oswald, C. Tontrup. Manufacturing and properties of ZTA-ceramics with nanoscaled ZrO_2 // *cfi/Ber. DKG*. – 2006. – 83. – No. 4. – pp. E35-E37.
- 67.Жигачев, А.О. Синтез, структура и свойства наноструктурированных циркониевых керамик на основе природного минерала – бадделеита: дис. ...канд. физ.-мат. наук: 01.04.07. – Тамбовский Гос. Университет им. Г.Р. Державина, Тамбов, 2016 – 134 с.
- 68.S. Nosewicz, J. Rojek, K. Pietrzak, M. Chmielewski. Viscoelastic discrete element model of powder sintering. // *Powder Technology*. – 2013. – 246. – pp. 157–168.
- 69.X.Y. Deng, D.J. Li, J.B. Li [et al.]. Preparation of nanocrystalline $BaTiO_3$ ceramics. // *Science in China. Ser. E: Technological Sciences*. – 2009. – V. 52, No 6. – pp. 1730–1734.
- 70.О.Л. Хасанов, Э.С. Двилис, З.Г. Бикбаева. Методы компактирования и консолидации наноструктурных материалов и изделий. – Томск: Изд-во Том. политехн. ун-та, 2008. – 212 с.
- 71.М.С. Болдин, Н.В. Сахаров, С.В. Шотин, В.Н. Чувильдеев, А.В. Нохрин, Д.Н. Котков, А.В. Писклов. Композиционные керамики на основе оксида алюминия, полученные методом электроимпульсного плазменного спекания для трибологических применений. // *Физика твёрдого тела*.

Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского – 2012. – № 6 (1). – с. 32–37.

72. Y. Takano, T. Ozawa, M. Yoshinaka, K. Hirota, O. Yamaguchi. Microstructure and Mechanical Properties of ZrO₂ (2Y)-Toughened Al₂O₃ Ceramics Fabricated by Spark Plasma Sintering. // *J. Mater. Synt. and Proc.* – 1999. – V. 7, No. 2. – pp. 107-111.
73. L. Gao, J.S. Hong, H. Miyamoto, D.D.L. Torre. Bending strength and microstructure of Al₂O₃ ceramics densified by spark plasma sintering. // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2000. – 20. – pp. 2149–2152.
74. E.M. Trombini, J.A. Pallone, Z.A. Munir, R. Tomasi. Spark plasma sintering (SPS) de nanocompositos de Al₂O₃–ZrO₂. // *Ceramica.* – 2007. – 53. – pp. 62–67.
75. D. Doni Jayaseelan, N. Kondo, D. Amutha Rani, S. Ueno, T. Ohji, S. Kanzaki. Pulse Electric Current Sintering of Al₂O₃/3 vol% ZrO₂ with Constrained Grains and High Strength. // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2002. – 85 [11]. – pp. 2870–72.
76. J. Echeberria, J. Tarazona, J.Y. He, T. Butler, F. Castro. Sinter-HIP of α -alumina powders with sub-micron grain sizes. // *J. Eur. Ceram. Soc.* 22 (2002) 1801–1809.
77. Ванцев А.С. Спекание оксидных порошков с использованием микроволнового воздействия. / Описания задач спецпрактикума «Методы получения и анализа неорганических материалов». Под ред. Кауля А.Р. – МГУ им. М.В. Ломоносова. – М, 2011.
78. R. Vasudevan, T. Karthik, S. Ganesan, R. Jayavel. Effect of microwave sintering on the structural and densification behavior of sol–gel derived zirconia toughened alumina (ZTA) nanocomposites. // *Ceram. Int.* – 2013. – 39. – pp. 3195–3204.
79. I.W. Chen, X.H. Wang. Sintering dense nanocrystalline ceramics without final-stage grain growth. // *Nature.* – 2000. – 404. – pp. 168–171.
80. N.J. Loh, L. Simao, J. Justi, A. De Noni Jr., O.R.K. Montedo. Effect of temperature and holding time on the densification of alumina obtained by two-step sintering. // *Ceram. Int.* – 2017. – 43 (11). – pp. 8269-8275.

- 81.X.H. Wang, P.L. Chen, I.W. Chen. Two-step sintering of ceramics with constant grain size. I. Y_2O_3 . // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2006. – 89 (2) – pp. 431–437.
- 82.C.-J. Wang, C.-Y.Huang, Y.-C. Wu. Two-step sintering of fine alumina–zirconia ceramics. // *Ceram. Int.* – 2009. – 35[4] – pp. 1467-1472. DOI: 10.1016/j.ceramint.2008.08.001.
- 83.F. Duran, J. Capel, C. Tartaj, A. Moure. Strategic Two-Stage Low-Temperature Thermal Processing Leading to Fully Dense and Fine-Grained Doped-ZnO Varistors. // *Adv. Mater.* – 2002. – 14 (2). – pp. 137-142.
- 84.Z.R. Hesabi, Haghightazadeh, M. Mazaheri, D. Galusek, S.K. Sadrnezhad. Suppression of grain growth in sub-micrometer alumina via two-step sintering method. // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2009. – 29[8] – pp. 1371-1377. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2008.08.027.
- 85.K. Bodisova, P. Sajgalik. Two-stage sintering of alumina with submicrometer grain size. *J. Amer. Ceram. Soc.* – 2007. – 90[1] – pp. 330-332.
- 86.Maca, K., Pouchly, V., Zalud, P. Two-step sintering of oxide ceramics with various crystal structures. *Journal of the European Ceramic Society* 30[2] (2010), 583-589. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2009.06.008.
- 87.D. Galusek, K. Ghillanyova, J. Sedlacek, J. Kozankova, P. Sajgalik. The influence of additives on microstructure of sub-micron alumina ceramics prepared by two-stage sintering. // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2012. – 32[9]. – pp. 1965-1970. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2011.11.038.
- 88.T. Isobe, A. Ooyama, M. Shimizu, A. Nakajima. Pore size control of Al_2O_3 ceramics using two-step sintering. // *Ceram. Internat.* – 2012. – 38[1]. – pp. 787-793. DOI: 10.1016/j.ceramint.2011.08.005.
- 89.A.S.A. Chinelatto, A.L. Chinelatto, C.L. Ojaimi, J.A. Ferreira, E.M.J.A. Pallone. Effect of sintering curves on the microstructure of alumina–zirconia nanocomposites. // *Ceram. Int.* – 2014. – 40[9]. – pp. 14669-14676. DOI: 10.1016/j.ceramint.2014.06.055.

90. Y.T. O, J.B. Koo, K.J. Hong, J.S. Park, D.C. Shin. Effect of grain size on transmittance and mechanical strength of sintered alumina. // *Mater. Sci. Eng. A.* – 2004. – 374. – pp. 191–195.
91. A. Polotai, K. Breece, E. Dickey, C. Randall, A. Ragulya. A novel approach to sintering nanocrystalline barium titanate ceramics. // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2005. – 88 (11) – pp. 3008–3012.
92. H.S. Kim, S.T. Oh, K. Do. Effects of the two-step sintering process on the optical transmittance and mechanical strength of polycrystalline alumina ceramics. // *Ceram. Int.* – 2014. – 40[9] – pp. 14471-14475.
DOI: 10.1016/j.ceramint.2014.05.127.
93. K. Bodisova, D. Galusek. Grain growth suppression in alumina via doping and two-step sintering. // *Ceram. Int.* – 2015. – 41[9] – pp. 11975-11983.
DOI: 10.1016/j.ceramint.2015.05.162.
94. N.J. Loh, L. Simro, C.A. Faller, A. De Noni Jr., O.R.K. Montedo. A review of two-step sintering for ceramics. // *Ceram. Int.* – 2016. – 42[11] – pp. 12556-12572. DOI: 10.1016/j.ceramint.2016.05.065i.
95. J. Binner, K. Annapoorani, A. Paul, I. Santacruz, B. Vaidhyanathan. Dense nanocrystalline zirconia by two stage conventional/hybrid microwave sintering. // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2007. – 28 (5) – pp. 973–977.
96. J. Li, Y. Ye. Densification and grain growth of Al_2O_3 nanoceramics during pressureless sintering. // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2006. – 89. – pp. 139–143.
97. Tartaj J. Two-Stage Sintering of Nanosize Pure Zirconia. // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2009. – 92, S1, pp. S103-S106.
98. B. Wojtowicz, W. Pyda. Two-step sintering and related properties of 10 vol. % $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ composites derived from filter and cold isostatic pressing. // *MATERIAŁY CERAMICZNE / CERAMIC MATERIALS.* – 2011. – 63 (4). – pp. 814-819.
99. Xin Guo. Property Degradation of Tetragonal Zirconia Induced by Low-Temperature Defect Reaction with Water Molecules. // *Chem. Mater.* – 2004. – 16. – pp. 3988-3994.

100. F.F. Lange, G.L. Dunlop, B.I. Davis. Degradation during aging of transformation toughened ZrO_2 - Y_2O_3 materials at 250°C. // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 1986. – 69 (3) – pp. 237-240.
101. T.Sato, S.Ohtaki, T.Endo, M.Shimada. Changes in crystallographic phase and microstructure on the surface of the yttria-doped tetragonal zirconia polycrystals (Y-YZP) by annealing in humid condition. / *Advances in Ceramics*, 24, *Science and Technology of Zirconia III*. Ed. S.Somiya, N.Yamamoto, H.Yanagida. – The Amer. Ceram. Soc., Columbus, 1988. – pp. 501-508.
102. M.Yoshimura, T.Noma, K.Kawabata, S.Somiya. Role of water on the degradation process of Y-TZP. // *J. Mater. Sci. Let.* – 1987. – 6. – pp. 465-467.
103. D. Kim. Influence of aging environment on low-temperature degradation of tetragonal zirconia alloys. // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 1997. – 17. – pp. 897-903.
104. L. Gremillard, J.Chevalier, T.Epicier, S.Deville, G.Fantozzi. Modeling the aging kinetics of zirconia ceramics. // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2004. – 24 – pp. 3483- 3489.
105. S. Fabris, A. T. Paxton, and M. W. Finnis. A Stabilization Mechanism of Zirconia Based on Oxygen Vacancies Only. // *Acta Mater.* – 2002. – 50, pp. 5171–5178.
106. X. Guo, T. Schober. Water Incorporation in Tetragonal Zirconia. // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2004. – 87 [4]. – pp. 746–748.
107. L. Gremillard, T. Epicier, J. Chevalier, G. Fantozzi. Improving the durability of a biomedical-grade zirconia ceramic by addition of silica. // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2002. – 85(2). – pp. 401–407.
108. E. Djurado, F. Boulch, L. Dessemond, N. Rosman, M. Mermoux. Study on Aging of Tetragonal Zirconia by Coupling Impedance and Raman Spectroscopies in Water Vapor Atmosphere. // *J. Electrochem. Soc.* – 2004. – 151 (5) – pp. A774-A780.
109. S. Deville, J. Chevalier, C.H. Dauvergne, G. Fantozzi, J.F. Bartolome, J.S. Moya et al. Microstructural investigation of the aging behavior of (3Y-TZP)– Al_2O_3 composites. // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 2005. – 88. – pp. 1273–1280.

110. Kuntz M. Live-time prediction of BIOLOXdelta. / Proceedings of the 12th BIOLOX Symposium, Steinkopff Verlag. – ISBN 978-3-7985-1782-0.
111. G. Pezzotti, K. Yamada, S. Sakakura, R.P. Pitto. Raman spectroscopic analysis of advanced ceramic composite for hip prosthesis. // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 2008. – 91. – pp. 1199–1206.
112. L. Gremillard, T. Epicier, J. Chevalier, G. Fantozzi. Microstructural study of silica-doped zirconia ceramics. // *Acta Mat.* – 2000. – 48. – pp. 4647–4652.
113. K. Tsukama, M. Shimada. Thermal stability of Y_2O_3 -partially stabilized zirconia (Y-PSZ) and Y-PSZ/ Al_2O_3 composites. // *J. Mat. Sci. Let.* – 1985. – 4 (7). – pp. 857-861.
114. C. Pecharroman, J. F. Bartolome, J. Requena, J. S. Moya, S. Deville, J. Chevalier, G. Fantozzi, and R. Torrecillas. Percolative Mechanism of Ageing in Zirconia Containing Ceramics for Medical Applications. // *Adv. Mater.*, 15 [6] pp.507–11 (2003).
115. J. Chevalier, B. Cales, J.M. Drouin. Low-temperature aging of Y-TZP ceramics. // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 1999. – 82. – pp. 2150–2154.
116. V. Lughì, V.Sergo. Low Temperature Degradation-aging-of zirconia: A Critical Review of the Relevant Aspects in Dentistry. // *J. Dental Materials.* – 2010. – 26(8). – pp. 807-820.
117. J. Chevalier, S. Grandjean, M. Kuntz, G. Pezzotti. On the kinetics and impact of tetragonal to monoclinic transformation in an alumina/zirconia composite for arthroplasty applications. // *Biomaterials.* – 2009. – 30. – pp. 5279–5282.
118. S. Affatato, A. Ruggiero, M. Merola. Advanced Biomaterials in Hip Joint Arthroplasty. A Review on Polymer and Ceramics Composites as Alternative Bearings. // *Composites. Part B.* – 2015. – 83. – pp. 276-283.
doi: 10.1016/j.compositesb.2015.07.019.
119. J. Schneider, S. Begand, R. Kriegel, et al. Low-Temperature Aging Behavior of Alumina Toughened Zirconia. // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 2008. – 91(11). – pp. 3613-3618.

120. S. Raz, K. Sasaki, J. Maier, and I. Riess. Characterization of Adsorbed Water Layers on Y_2O_3 -Doped ZrO_2 . // *Solid State Ion.* – 2001. – 143. – 181–204.
121. X. Guo. Hydrothermal Degradation Mechanism of Tetragonal Zirconia. // *J. Mater. Sci.* – 2001. – 36. – pp. 3737–3744.
122. A.M. Apler. *Science ceramics*. V. 3 / Ed. G.H. Stewart. – London: Academic Press, 1967. – 339 p.
123. Крутикова, И.В. Получение и исследование свойств агрегативно устойчивых концентрированных водных дисперсий нанопорошков (Eu^{3+} , Nd^{3+}): Y_2O_3 и Al_2O_3 , изготовленных методом лазерного испарения материала: дис. ...канд. техн. наук: 02.00.04. – Институт электрофизики УрО РАН, Екатеринбург, 2016. – 131 с.
124. А.Б. Ворожцов, А.С. Жуков, Т.Д. Малиновская, В.И. Сачков. Синтез дисперсных металлооксидных материалов. Книга 2. Плазмохимический метод получения оксидов титана и циркония / отв. ред. Т.Д. Малиновская. – Томск: Изд-во НТЛ, 2014. – 168 с.
125. L. B. Kong, Y. Huang, W. Que, T. Zhang, S. Li, J. Zhang, D. Tang. *Sintering and Densification of Transparent Ceramics. Topics in Mining, Metallurgy and Materials Engineering.* – Switzerland: Springer International Publishing, 2015. – pp. 467–517. doi:10.1007/978-3-319-18956-7_7.
126. S. Deville, J. Chevalier, G. Fantozzi, J.F. Bartolomé, J. Requena, J.S. Moya, R. Torrecillas, L.A. Díaz. Low-temperature ageing of zirconia-toughened alumina ceramics and its implication in biomedical implants. // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2003. – 23. – pp. 2975–2982. doi:10.1016/S0955-2219(03)00313-3.
127. C. Wei, G. Montagnac, B. Reynard, N. Le Roux, L. Gremillard. Interplay between internal stresses and matrix stiffness influences hydrothermal ageing behaviour of zirconia-toughened-alumina. // *Acta Materialia.* – 2019. – 185. – pp. 55-65. doi: 10.1016/j.actamat.2019.11.061.
128. J. Chevalier, L. Gremillard, A.V. Virkar, D.R. Clarke. The tetragonal-monoclinic transformation in zirconia: lessons learned and future trends // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2009. – 92 (9). – pp. 1901-1920.

129. Лукин Е.С., Андрианов Н.Т. Технический анализ и контроль производства керамики. – М.: Стройиздат, 1986. – 272 с.
130. F.F. Lange. Transformation toughening. // J. Mater. Sci. – 1982. – 17. – pp. 225-234.
131. H. Hahn. Microstructure and properties of nanostructured oxides. // Nano Mat. – 1993. – 3. – pp. 251–265.
132. J. Tsubaki, H. Yamakawa, T. Mori, H. Mori. Optimization of Granules and Slurries for Press Forming. // J. Ceram. Soc. Japan. – 2002. – 110 [10]. – pp. 894-898.
133. D.J. Shanefield. Organic additives and ceramic processing. / New York: Springer Science, Business Media, 1995. – 311 p.
134. О.Ю. Задорожная, Е.Г. Авакумов, Т.А. Хабас. Керамика на основе Al_2O_3 и наноразмерного ZrO_2 -стабилизированного ZrO_2 , полученного методом обменных реакций. // Огнеупоры и техническая керамика. – 2013. – 11-12. – с. 8-14.
135. О.Ю. Задорожная, О.В. Тиунова, А.А. Богаев, Т.А. Хабас, Ю.К. Непочатов, А.В. Шкодкин. Влияние добавок наноразмерного ZrO_2 и технологических параметров процесса прессования на физико-механические свойства композитов на основе оксидов алюминия и циркония. // Новые огнеупоры. – 2013. – 10. – с. 21-26.
136. O. Yu. Zadorozhnaya, T.A. Khabas, O.V. Tiunova, S.E. Malykhin. Effect of grain size and amount of zirconia on the physical and mechanical properties and the wear resistance of zirconia-toughened alumina. //Ceram. Int. – 2020. – pp. 9263–9270.
137. О.Ю. Задорожная, О.В. Тиунова, Т.А. Хабас. Получение плотной композитной керамики на основе оксидов алюминия и циркония методом осевого прессования. // Новые огнеупоры. – 2013. – 3. – с.70.
138. Задорожная, О.Ю. Влияние различных факторов на износостойкость алюмоциркониевой керамики/О.Ю. Задорожная, Т.А. Хабас. // Материалы и

технологии новых поколений в современном материаловедении: сб. межд. конф. - Томск: Изд-во ТПУ, 2016. — с. 303-307.

139. Задорожная, О.Ю. Влияние добавок нанопорошка на механические свойства керамики на основе оксидов алюминия и циркония/ О.Ю. Задорожная, О.В. Тиунова, А. А. Богаев, Ю.К. Непочатов, Т.А. Хабас // сб. IV межд. спец. конф. КерамСиб. – Москва, 2012. – с. 49.
140. Задорожная, О.Ю. Получение высокоплотного керамического материала состава Al_2O_3 - Y_2O_3 - ZrO_2 на основе смеси оксидных порошков различной дисперсности / Т.А. Хабас, О.Ю. Задорожная, О.В. Тиунова // сб. IV межд. спец. конф. КерамСиб. – Москва, 2012. – с. 112.
141. O. Yu. Zadorozhnaya, T.A. Khabas, K.S. Kamyshnaya, V.A. Kutugin, S.E. Malykhin. Effect of sintering curves on microstructure, physical and mechanical properties and on low temperature degradation of zirconia-toughened alumina. // J. Eur. Ceram. Soc. – 2021. – 41 (16). – pp. 274-281.
142. Пат. 2549945 С2 РФ, МПК С04В 35/119, С04В 35/622, В82У30/00. Способ получения керамического композитного материала на основе оксидов алюминия и циркония. / Задорожная О.Ю., Тиунова О.В., Непочатов Ю.К., Медведко О.В., Богаев А.А., Аввакумов Е.Г., Винокурова О.Б.; заявители и патентообладатели ЗАО «НЭВЗ-КЕРАМИКС» и ФГБУН ИХТТИМ СО РАН. - № 2013128751/03, заявл. 24.06.2013; опубл. 10.05.2015, Бюл. № 13. – 8 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Рисунок 1 – Растровый электронный микроскоп Jeol 6460 LV



Рисунок 2 – Распылительное сушило (Dorst, Германия)



Рисунок 3 – Механический пресс-автомат ЕРМ 120



Рисунок 4 – Изостатический пресс CISO (FREY, Германия)



Рисунок 5. – Станок токарный с ЧПУ (Окита, Япония)



Рисунок 6 – Лабораторная камерная высокотемпературная электрическая печь
NaberthermLHT 08/18



Рисунок 7– Камерная высокотемпературная газовая печь (Ried Hammer, Германия)



Рисунок 8 – Испытательный стенд для испытаний герметичности

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

УТВЕРЖДАЮ

Исполнительный директор

АО «НЭВЗ-КЕРАМИКС»

О.В. Медведко

« 18 » 09 2018 г.

АКТ

о внедрении в серийном производстве составов и технологии производства изделий из алюмоциркониевой керамики

Комиссия в составе:

Председатель: Непочатов Ю.К., зам. директора по науке, к.т.н

Члены комиссии: Панина О.Н., главный технолог.

Богаев А.А., начальник лаборатории, к.т.н.

составили настоящий акт о том, что результаты диссертационной работы Задорожной О.Ю. в рамках выполненного диссертационного исследования в течение 2011-2018 гг. на соискание ученой степени кандидата, использованы в деятельности АО «НЭВЗ-КЕРАМИКС» при разработке технологии изготовления изделий из алюмоциркониевой керамики в виде:

1. Экспериментальных данных по исследованию процессов влияния соотношения « Al_2O_3/ZrO_2 » и добавок нано- ZrO_2 на физико-механические свойства, фазовый состав и микроструктуру алюмоциркониевой керамики.
2. Экспериментальных данных по исследованию влияния различных систем органических добавок на микроструктуру и свойства керамики.
3. Экспериментальных данных по исследованию влияния добавок наноразмерного порошка ZrO_2 и технологических параметров процесса прессования на физико-механические свойства алюмоциркониевой керамики.
4. Экспериментальных данных по исследованию влияния режимов обжига на микроструктуру и физико-механические свойства керамики.
5. Экспериментальных данных по исследованию изменения физико-механических свойств и фазового состава образцов алюмоциркониевой керамики различных составов с добавками нанопорошков в процессе низкотемпературного старения.
6. Разработки технологии изготовления износостойких керамических изделий: шпунцов для дисковых задвижек, сопел для абразивоструйных аппаратов, керамического узла затвора шарового крана Ду 50.

По результатам вышеприведенных исследований и разработок получено 2 патента, проведены испытания образцов изготовленных из выбранных составов

керамики изделий на предприятиях ООО «ЗНГО «Техновек»» (г. Воткинск), ОАО «Великолукский Механический Завод» (г. Великие Луки), АО «ПензТяжПромАрматура» (г. Пенза), в серийном производстве освоена технология изготовления штуцеров для дисковых задвижек и сопел для пескоструйных аппаратов, реализована продукция на сумму свыше 7 млн. руб.

Физико-механические свойства составов керамики согласно ТУ3763-080-07621739-2011 и ТУ3763-052-07621739-2014 приведены в таблице.

Таблица. Физико-механические свойства алюмоциркониевой керамики согласно ТУ

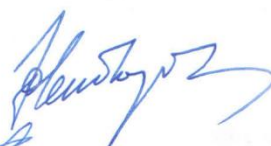
Наименование показателя	Норма для AZ-15	Норма для AZ-30	Норма для AZ-30N
Предел прочности при статическом изгибе, МПа, не менее	320	420	500
Кажущаяся плотность, г/см ³ , не менее	4	4,25	4,3
Микротвердость по Виккерсу, ГПа, не менее	14	14	14


Производственная практика в течение 2012-2018 гг. показала высокую технологичность разработанных процессов, воспроизводимость свойств и конкурентоспособность изготавливаемых изделий.


Таким образом, внедренный результат научно-технического исследования в рамках диссертационной работы Задорожной О.Ю. позволил организовать серийное производство и поставку продукции потребителям. Дальнейшее практическое развитие результатов направлено на оптимизацию режимов серийного изготовления изделий из алюмоциркониевой керамики, повышение процента выхода годных изделий, освоение серийного производства узлов затвора Ду50, расширение ассортимента выпускаемой износостойкой продукции.

Председатель комиссии

члены комиссии:

 Непочатов Ю.К.

 Панина О.Н.

 Богаев А.А.

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

АКТ

испытаний узла затвора из керамики
крана шарового DN50 PN4,0МПа

г. Пенза

28 апреля 2016 года

Комиссия в составе:

- Бондарева В.И. (руководитель группы технического сопровождения ОАО «ПТПА»);
- Фадеева Р.И. (специалист группы технического сопровождения ОАО «ПТПА»);
- Богаева А.А. (начальника лаборатории НТО АО «НЭВЗ-Керамикс»), -
провела испытания крана шарового ПТ39164-050[15-01073] DN50 PN40 с узлом затвора из керамики производства АО «НЭВЗ-Керамикс» (зав.№777.006 и №777.008), имеющим в положении затвора «закрыто» кольцевые участки притертых поверхностей шириной 9 мм в зоне контакта с седлами.

Испытания проводились на испытательном стенде ОАО «ПТПА» в естественных климатических условиях:

1. На работоспособность:

- путем совершения 3 циклов «открыто-закрыто» при отсутствии давления (крутящий момент при управлении составил 20 Нм);
- путем совершения 3 циклов при поочередной подаче воздуха и воды давлением PN4,0МПа с каждой стороны (крутящий момент при управлении составил 60 Нм);
- перемещение подвижных деталей осуществлялось плавно, с еле заметным толчком в момент совмещения притертых поверхностей седла и пробки друг с другом.

2. На герметичность затвора:

2.1 Узел затвора (зав.№777.006):

- путем поочередной подачи с каждой стороны воздуха давлением PN=4,0МПа (контроль протечек осуществлялся путем обмыливания штуцера на заглушке выходного патрубка, протечки по одной стороне (седло №2) составили 1 пузырик в минуту, а на другой стороне (седло №1) – 3 пузырька в минуту);
- после 2-кратного срабатывания без давления испытания были проведены повторно, при этом с обеих сторон был зафиксирован свищ, изменяющийся по своей интенсивности при незначительных поворотах пробки в пределах кольцевых участков ее притертых поверхностей;
- кран был разобран и узел затвора был заменен на зав.№777.008 с установкой резиновых колец в соединении «корпус-седло» (изъятые ранее установленные уплотнительные кольца из терморасширенного графита были обжаты до размера 3 мм от первоначального 3,8 мм);
- при осмотре изъятых узлов затвора зав.№777.006 повреждений уплотнительных поверхностей седел и пробки не обнаружено;
- при сборке крана с узлом затвора (зав.№777.008) из-за меньшего размера паза на пробке прокладки между ней и шпинделем не устанавливались.

2.2 Узел затвора (зав.№777.008):

- путем поочередной подачи с каждой стороны воздуха давлением PN=4,0МПа (контроль протечек осуществлялся путем обмыливания штуцера на заглушке

выходного патрубка, протечки по одной стороне составили 1 пузырик в 2 минуты, а на другой стороне – 1 пузырик в 1 минуту; герметичность была обеспечена путем поиска оптимального положения пробки по отношению к седлу);

- путем поочередной подачи с каждой стороны воздуха давлением 0,6МПа (контроль протечек осуществлялся путем обмыливания штуцера на заглушке выходного патрубка, протечки по одной стороне отсутствовали, а на другой стороне составили 1 пузырик в 2 минуты; герметичность была обеспечена путем поиска оптимального положения пробки по отношению к седлу);

- путем поочередной подачи с каждой стороны воды давлением 1,1PN=4,4МПа (контроль протечек осуществлялся путем визуального осмотра штуцера на заглушке выходного патрубка, протечки по одной стороне отсутствовали, а на другой стороне составили 1 каплю в минуту; герметичность была обеспечена путем поиска оптимального положения пробки по отношению к седлу).

Выводы и рекомендации:

1. Для обеспечения полной (без протечек и поиска оптимального положения пробки по отношению к седлу) герметичности узла затвора необходимо отработать технологию притирки пробки и седел, при этом обеспечить большую ширину кольцевого участка притертых поверхностей пробки в зоне контакта с седлами и минимальный перепад высот между притертыми и непритертыми поверхностями пробки.

Исполнитель: АО «НЭВЗ-Керамикс»

Срок: до 27.05.2016

2. Для исключения возможности проворота пробки предусмотреть на шпинделе выступ, фиксирующий пробку по имеющемуся в ее пазе отверстию.

Исполнитель: ОАО «ПТПА»

Срок: до 10.06.2016

3. Для принятия решения о применении узла затвора из керамики производства АО «НЭВЗ-Керамикс» в кранах ОАО «ПТПА» необходимо провести повторные испытания крана с новым узлом затвора в объеме указанном выше и, при обеспечении полной герметичности, путем наработки:

- 4000 циклов на паре температурой +130...150°C при перепаде давления 0,3...0,5 МПа;

- 2000 циклов на воде с механическими примесями (песок (60%) и сварочный шлак (40%) размером до 5,0 мм и твердостью 7 по шкале Мооса) с массовой долей 0,1 %) температурой +20°C при перепаде давления 4,0МПа.

Исполнитель: ОАО «ПТПА» и АО «НЭВЗ-Керамикс»


Срок:


- до 17.06.2016 (испытания на воздухе и воде);


- до 01.07.2016 (испытания на паре);

- до 08.07.2016 (испытания на воде с мехпримесями).

Подписи:


В.И.Бондарев


Р.И.Фадеев


Богаев А.А.

ПРИЛОЖЕНИЕ 4

УТВЕРЖДАЮ
 Главный конструктор
 _____ В.Б.Куимов

Технический отчёт №1-2015

Результаты испытаний штуцера ЗДШ1.051 производства ЗАО «НЭВЗ-Керамикс»

1. Цель испытаний

Целью испытаний являлось определение эрозионного износа штуцера ЗДШ1.051, изготовленного ЗАО «НЭВЗ-Керамикс» (г. Новосибирск) в струе пескоструя, имитирующей воздействие на штуцер в процессе его эксплуатации рабочей жидкости, содержащей твёрдые частицы.

2. Объект испытаний и применяемое оборудование

Объектом испытаний являлись штуцера (в количестве 4 шт) с центральными отверстиями диаметром 6 мм.

Для проведения испытаний каждый штуцер закреплялся неподвижно в испытательной державке соосно с выходным отверстием пескоструйной головки, имеющей возможность перемещения вдоль продольной оси державки для размещения обдуваемого торца штуцера в зоне максимальной плотности тока.

3. Результаты испытаний

Результаты испытаний приведены в таблице:

Условное обозначение штуцера	Время обдува, мин.	Исходная высота штуцера, мм	Высота после обдува, мм	Унос материала, мм	Скорость уноса, мм/мин	Срок замены штуцера, лет	Поврежд. Эрозии
1-й (Az-15)	30	18,5	14	4.5	0,18	9.1	Одно родн.
2-й (Az-15)	30	18,5	13	5.5	0,22	7.5	Одно родн.
3-й (Az-10)	30	18,5	10	8.5	0,28	4.5	Одно родн.
4-й (Az-10)	30	18,5	10	8.5	0,33	4.5	Одно родн.

Из рассмотрения таблицы следует:

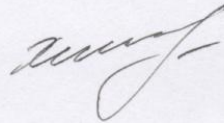
- 1) Наилучшей эрозионной стойкостью обладают штуцера Az-15.
- 2) Эрозионная стойкость штуцеров Az-10 недостаточна для использования в составе задвижек типа ЗДШ.

4. Выводы и рекомендации.

Эрозионная стойкость штуцеров Az-15 производства ЗАО «НЭВЗ-Керамикс» (г. Новосибирск) удовлетворяет предъявляемым требованиям. Допускается устанавливать данные штуцера наряду со штуцерами других производителей, обладающих необходимой эрозионной стойкостью.

Инженер-конструктор

Исп. Хлебников С.С.
т. 278



С.С. Хлебников

29.10.2012 г.

ПРИЛОЖЕНИЕ 5

Общество с ограниченной ответственностью

**Великолукский
механический завод**

182100 Россия, Псковская обл.,
г. Великие Луки, ул. М. Кузьмина, д. 39
тел./факс (81153) 6-02-65, 6-24-10, 6-11-64
<http://www.wmz.ru>, e-mail: vmz@mart.ru
ОКПО 53470148, ОГРН 1026000898054,
ИНН/КПП 6025018392/602501001

**The Mechanical Works of
Velikie Luky, LLC.**

Matvey Kuzmin Str. 39, Velikie Luky,
Pskov Region, Russia, 182100
<http://www.wmz.ru>
E-mail: vmz@mart.ru,
secretary.vmz@mail.ru
Tel./fax: +7-81153-62410

«УТВЕРЖДАЮ»
Зам. директора по качеству
ООО «ВМЗ»
А.И. Алексеев

ПРОТОКОЛ

Испытаний износостойкости сопел из материала AZ-30 и AZ-30+N
производства АО «НЭВЗ-КЕРАМИКС»
по Методике испытаний износостойкости сопел РАСЛ.25000.30137

№ 1

«01» сентября 2016 г.

- 1. Объект исследования:** Экспериментальные образцы износостойких керамических сопел для пескоструйных аппаратов из материалов AZ-30 и AZ-30+N (производства АО «НЭВЗ-КЕРАМИКС») и сопло из карбида бора (B₄C) производства (Китай).
Все испытываемые сопла соответствуют чертежу РАСЛ.757513047. Диаметр выходного отверстия сопел – 6 мм.
- 2. Цель испытания:** Определение абразивной износостойкости керамик AZ-30 и AZ-30+N относительно износостойкости сопла B₄C.
- 3. Измеряемые величины:** Сравнительный износ материалов сопел.
- 4. Дата начала испытания:** 30.08.2016
- 5. Дата окончания испытания:** 01.09.2016
- 6. Место проведения испытания:** ООО «ВМЗ» (Великолукский механический завод).




Износостойкость сопел из материала AZ-30 составляет 1970 часов,
из материала AZ-30+N – 2180 часов.

Испытания проводили:

Оператор абразивоструйной
камеры КСО-130НСФР

 С.В.Островский

Начальник лаборатории
АО «НЭВЗ-ККЕРАМИКС»

 А.А.Богаев

