



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**

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

2.6.14 – Технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов

Томск – 2022

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

Научный руководитель:

Хабас Тамара Андреевна

доктор технических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», Научно-образовательный центр Н.М.Кижнера, профессор

Официальные оппоненты:

Седельникова Мария Борисовна

доктор технических наук, Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, лаборатория физики наноструктурных биокмполитов, старший научный сотрудник

Порозова Светлана Евгеньевна

доктор технических наук, ФГБОУ ВО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет», кафедра механики композиционных материалов и конструкций, профессор

Защита состоится в 14:00 часов 19 апреля 2022 г. на заседании диссертационного совета ДС.ТПУ.24 Национального исследовательского Томского политехнического университета по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина 43а, корп. 2, ауд. 117.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Томского политехнического университета и на сайте dis.tpu.ru.

Автореферат разослан «___» марта_ 2022 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета ДС.ТПУ.24,
кандидат технических наук, доцент



Митина Н.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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, Maccauro, 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 фазового состава и 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 низкотемпературной деградации.

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

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 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 $\alpha-Al_2O_3$. 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 $T_1=1560\text{ }^{\circ}C$, 3 ч, $T_2=1460\text{ }^{\circ}C$, 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 $T=1630\text{ }^{\circ}C$, 2 ч. Уплотнение структуры керамики происходит за счет длительной выдержки при сниженной температуре спекания ($T_2=1460\text{ }^{\circ}C$). 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, $T = 180\text{ }^{\circ}C$; и $P = 20$ бар, $T = 210\text{ }^{\circ}C$) 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 оксида циркония в 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 соотношения $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ и режима спекания для получения механически прочной износостойкой керамики и исследование влияния двухстадийного обжига на микроструктуру и низкотемпературную деградацию керамики.

Методы исследования: для исследования свойств исходных материалов и конечных продуктов применялись современные методы: термогравиметрия и дифференциальный термический анализ (синхронный термоанализатор STA 449F3A-0010-M (NETZSCH, Германия)), рентгенофазовый анализ (рентгеновский дифрактометр D8 Advance (Bruker, Германия), растровая электронная микроскопия, определение гранулометрического состава порошков и смесей методом лазерной

дифракции (лазерный анализатор частиц Analysette 22 NanoTec plus (Fritsch GmbH, Германия), 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 °C 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, 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.

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.

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.

Структура и объем диссертации: 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.

В работе применялось оборудование ЦКП НОИЦ НМНТ ТПУ, поддержанного проектом Минобрнауки России № 075-15-2021-710.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность и степень разработанности тематики исследования, сформулированы цели и задачи работы, показана научная новизна и практическая значимость результатов работы.

В первой главе «Перспективы развития алюмоциркониевой керамики» обобщены литературные данные о свойствах циркониевых и алюмоциркониевых материалов, перспективных направлениях повышения физико-механических свойств: подбор оптимального соотношения оксидов алюминия и циркония, легирование смесей на основе оксидов алюминия и циркония спекающими добавками и наноразмерными частицами и применение современных высокоэффективных методов спекания керамических материалов. Эффективным методом управления микроструктурой является двухстадийное спекание (TSS), позволяющее получить высокоплотную керамику с контролируемым размером зерна. Подробно рассмотрены факторы, обуславливающие термическую устойчивость фазового состава керамики из диоксида циркония и пути повышения стабильности ее физико-механических свойств. Проведенный анализ литературных данных позволяет сделать вывод о возможности целенаправленного управления свойствами алюмоциркониевых материалов, исходя из предполагаемых условий их работы.

Во второй главе «Материалы, методы исследований и методология работы» приведены характеристики используемых в работе оксидных порошков (Al_2O_3 , частично стабилизированного оксидом иттрия ZrO_2) и органических добавок.

Для определения гранулометрического состава исходных порошков и смесей использовали метод лазерной дифракции. Гранулометрический состав пресс-порошков определяли методом ситового анализа. Среднеповерхностный размер наноразмерных частиц рассчитывали с использованием значений удельной поверхности, определенной методом БЭТ. Вязкость керамических суспензий определяли ротационным методом. pH суспензий определяли потенциометрическим методом. При изучении микроструктуры исходных

порошков и образцов керамики использовали сканирующую электронную микроскопию. Для определения температуры и характера горения органических добавок использовали методы термического анализа (ТГ-ДТА/ДСК). Для изучения фазового состава исходных порошков и спеченных образцов керамики использовали рентгенофазовый анализ. Определение свойств спеченных образцов керамики проводили по ГОСТ 24409-80. Для определения микротвердости использовали метод восстановленного отпечатка после вдавливания четырехгранной алмазной пирамиды (по Виккерсу) по ГОСТ 9450-76. Стойкость керамики к абразивному износу определяли по разработанной методике путем оценки изменения массы образца при воздействии абразива. Параметры шероховатости поверхности образцов керамики до и после абразивной обработки исследовали методом оптической профилометрии. Для исследования низкотемпературной деградации проводили рентгенофазовый анализ и определяли прочность при изгибе спеченных образцов до и после их обработки в автоклаве.

Третья глава «Влияние соотношения оксидов алюминия и циркония и добавок нанопорошков на микроструктуру, фазовый состав и свойства алюмоциркониевой керамики» посвящена исследованию влияния соотношения основных оксидных составляющих и добавок нанопорошка 3YZrO_2 (диоксид циркония, стабилизированный 3 мол. % Y_2O_3) на физико-механические свойства, распределение по размерам зерен Al_2O_3 и 3YZrO_2 в спеченной алюмоциркониевой керамике и на изменение структуры и фазового состава керамики в процессе абразивоструйной обработки.

Для проведения исследований были изготовлены образцы корундовой и алюмоциркониевой (ZTA) керамики (табл.1).

Изготовление образцов проводилось методом двухстороннего осевого прессования с последующим спеканием при максимальной температуре 1630 °С с выдержкой в течение 2 часов.

Таблица 1 – Компонентный состав смесей для получения образцов керамики

Шифр	Состав	Используемые керамические порошки
A1	$\text{Al}_2\text{O}_3 > 99$ мас. %	Глинозем Almatic CT 1200 SG
AZ-10	$\text{Al}_2\text{O}_3 - 90$ мас.%, $\text{ZrO}_2 - 10$ мас.%	Глинозем Almatic 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.%, нано- $\text{ZrO}_2 - 15$ мас.%	Глинозем Almatic 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 Almatic CT 1200 SG, диоксид циркония, частично стабилизированный иттрием PSZ 5,5-Y, диоксид циркония, частично стабилизированный иттрием ПЦИ

Установлено, что при увеличении содержания 3YZrO_2 в составе керамики от 0 до 30 мас. % наблюдается увеличение ее прочности при статическом изгибе и трещиностойкости, что сопровождается незначительным снижением микротвердости.

Анализ распределения зерен Al_2O_3 и 3YZrO_2 по размерам в спеченной керамике ZTA показал, что при увеличении количества 3YZrO_2 от 0 до 30 мас. % медианный размер зерен Al_2O_3 (рис.1а) в керамике снижается в 2,3 раза из-за торможения роста зерен корунда посредством локализации частиц 3YZrO_2 по их границам. В противоположность этому, размер зерен 3YZrO_2 (рис.1б) увеличивается в 1,5 раза по мере увеличения количества диоксида циркония в керамике от 10 до 30 мас. %, поскольку увеличение числа собственных контактов частиц 3YZrO_2 приводит к их агломерации с последующей рекристаллизацией при спекании. При замене субмикронного диоксида циркония на наноразмерный (состав ZTA с 15 % нано- 3YZrO_2) влияние диоксида циркония на процесс рекристаллизации корундовых зерен усиливается, поскольку керамика этого состава имеет самое низкое значение медианного диаметра для зерен оксидов алюминия и циркония, но вместе с тем самое широкое распределение зерен по

размерам из всех исследуемых составов керамики, при этом трещиностойкость керамики повышается в 1,2 раза ($7,9$ и $9,5 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$, соответственно).

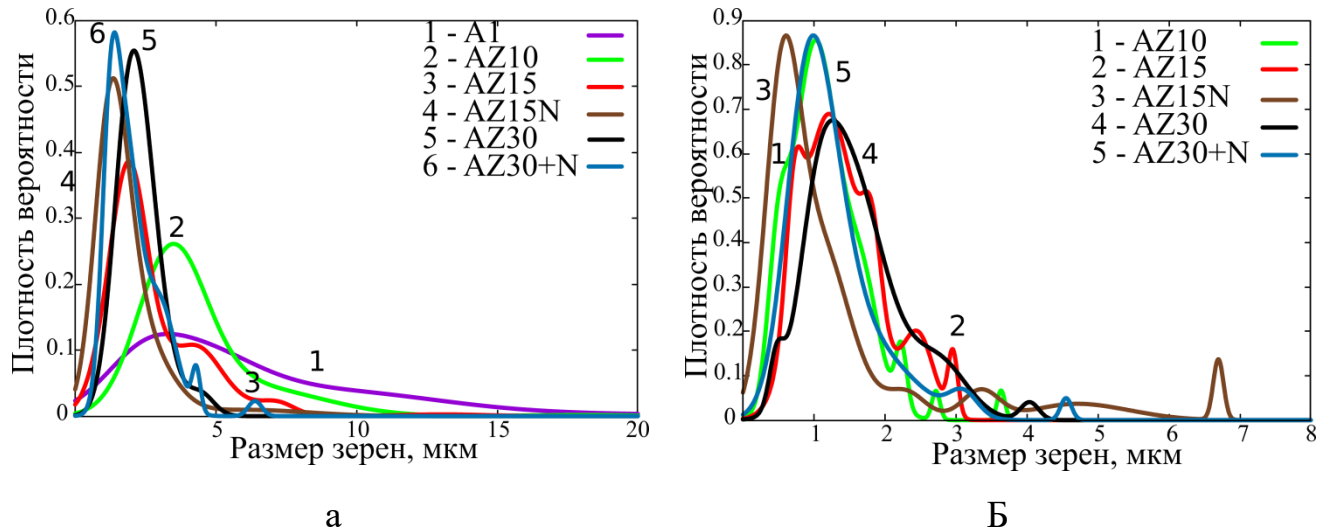


Рисунок 1 – Распределение зерен по размерам в образцах керамики с различным содержанием 3YZrO_2 , Тсп. 1630°C , 2 ч: а) Al_2O_3 , б) 3YZrO_2 (шифр образцов согласно табл. 1)

При оценке зависимости степени износа исследуемых типов керамики от времени пескоструйной обработки (рис.2) установлено, что наиболее высокой стойкостью к абразивному износу обладает керамика ZTA с 30 % 3YZrO_2 .

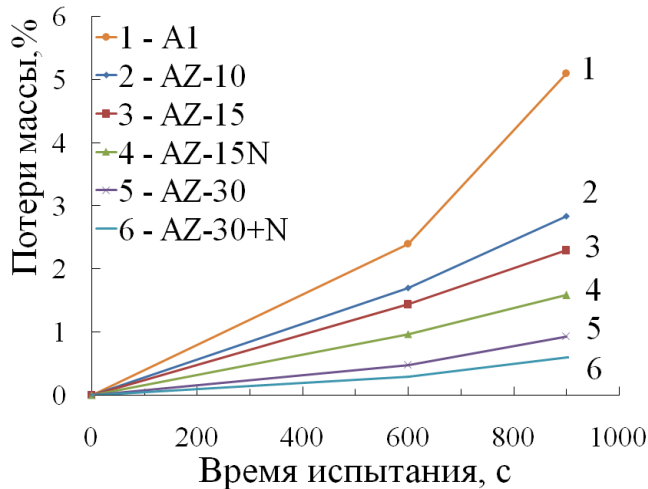


Рисунок 2 – Потери массы образцов керамики в зависимости от времени пескоструйной обработки (шифр образцов согласно табл. 1)

По сравнению с керамикой этого состава износостойкость корундовой керамики в 4 раза ниже, керамики ZTA с 10 % 3YZrO_2 – в 3 раза ниже, керамики ZTA с 15 % 3YZrO_2 – в 2,5 раза ниже (рис.3). Сравнение сходных по составу образцов ZTA с 15 % 3YZrO_2 различной дисперсности показывает, что при замене

субмикронного порошка диоксида циркония на наноразмерный износостойкость керамики возрастает в 1,5 раза.

Исследование микроструктуры поверхности образцов алюмоциркониевой керамики до и после испытаний на стойкость к абразивному износу (рис.3) выявило, что при воздействии абразива наибольшей деформации и разрушению подвергаются крупные частицы корунда. Подавление процесса рекристаллизации корунда при температуре спекания 1630 °С с повышением содержания $3\text{Y}\text{ZrO}_2$ в керамике способствует уменьшению деформации зерен $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ при воздействии абразива.

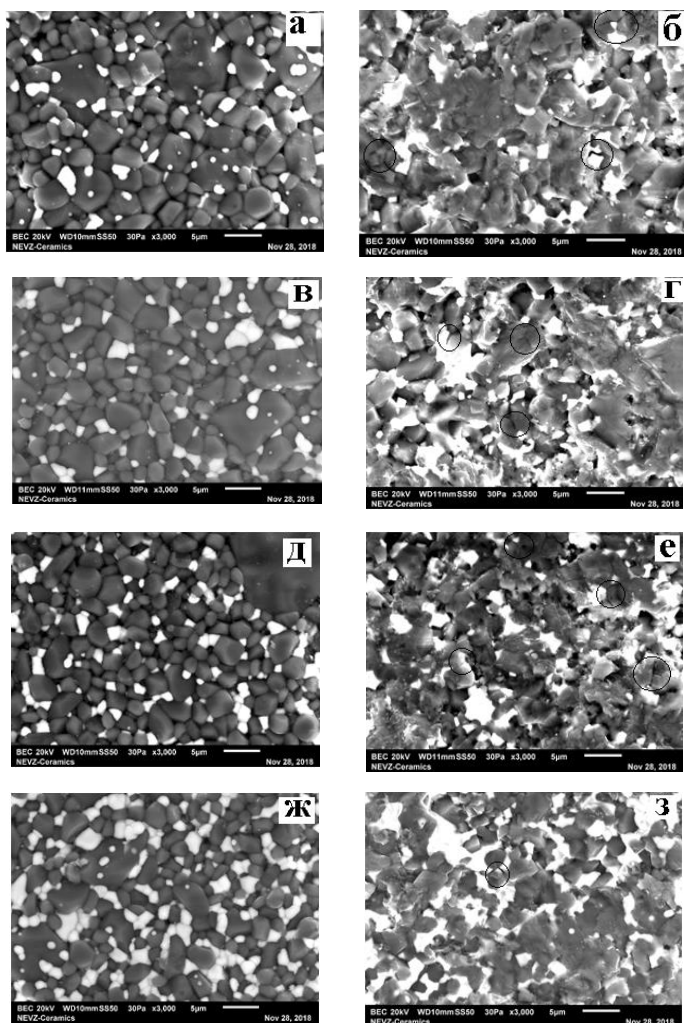


Рисунок 3 – Фотографии (СЭМ) микроструктуры поверхности образцов керамики до и после испытаний на стойкость к абразивной обработке: а, б) AZ-10 до и после обработки соответственно; в, г) AZ-15 до и после обработки соответственно; д, е) AZ-15N до и после обработки соответственно; ж, з) AZ-30 до и после обработки соответственно (шифр образцов согласно табл. 1)

При анализе профилей рентгеновского максимума $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [hkl=113] до и после абразивной обработки (рис.4) выявлено, что уширение рефлекса $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и смещение пика в область более малых углов, 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 абразивного истирания – их деформации и разрушению.

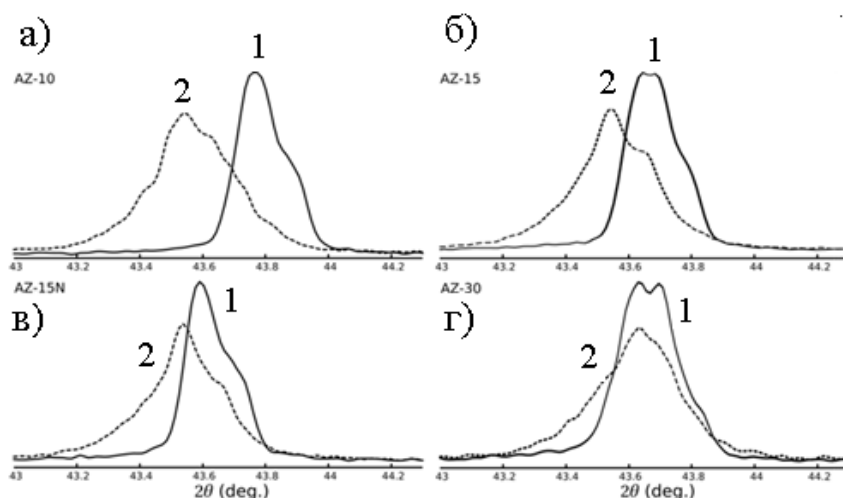


Рисунок 4 – Профили дифракционного максимума α - Al_2O_3 [hkl=113] на рентгенограммах поверхностей образцов: 1- до и 2 - после абразивной обработки образцов керамики: а) AZ-10, б) AZ-15, в) AZ-15N, г) AZ-30 (шифр образцов согласно табл. 1)

При анализе рентгенограмм поверхности образцов алюмоциркониевой керамики до и после проведения испытаний на износостойкость при воздействии абразива (рис.5) выявлено повышение интенсивности рефлексов моноклинной фазы диоксида циркония.

Количество $m\text{-ZrO}_2$ в оксидноциркониевом компоненте керамики, образующегося в результате фазовой трансформации диоксида циркония в процессе пескоструйной обработки, зависит от содержания 3YZrO_2 в составе керамики и уменьшается с увеличением последнего (рис.5).

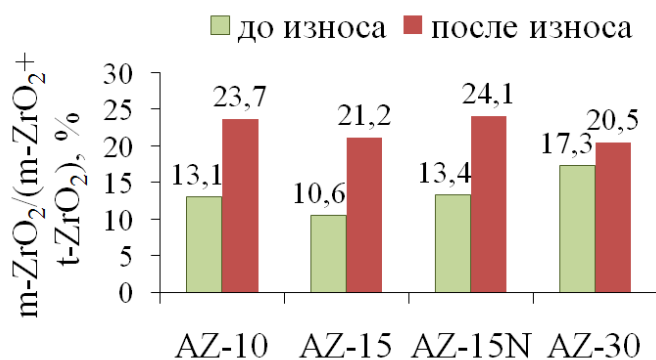


Рисунок 5 – Относительное количество $m\text{-ZrO}_2$ в зависимости от содержания и дисперсности оксида циркония в оксидноциркониевом компоненте керамики на основе Al_2O_3 и 3YZrO_2 до и после абразивной обработки

(шифр образцов согласно табл. 1)

Четвертая глава «Влияние режимов обжига на микроструктуру, свойства и низкотемпературную деградацию алюмоциркониевой керамики» посвящена изучению влияния одностадийного (Single Step Sintering, SSS) и двухстадийного (Two Step Sintering, TSS) режимов спекания на микроструктуру, физико-механические свойства, фазовый состав и поведение образцов при низкотемпературной деградации (старении) в автоклаве.

Реализуя предложенный метод двухстадийного спекания (TSS), в работе первоначально проводился нагрев образцов керамики до температуры T_1 для проведения первой стадии спекания, на которой необходимо обеспечить достаточно высокую плотность материала (не менее 85 % от теоретической). Затем проводилось охлаждение до более низкой температуры второй стадии спекания T_2 с последующей выдержкой при этой температуре в течение длительного периода времени до получения плотности материала, близкой к теоретической, без существенного роста зерен. Подавление роста зерен на второй стадии спекания достигается за счет использования разницы в кинетике между зернограничной диффузией и миграцией границ зерен. Для определения параметров двухстадийного спекания (TSS) исследуемых образцов корундовой и ZTA керамики были экспериментально определены зависимость относительной плотности (рис.6) и скорости уплотнения образцов (рис.7) от температуры.

Установлено (рис.6), что повышение содержания 3YZrO_2 приводит к увеличению степени уплотнения алюмоциркониевой керамики. При этом образцы керамики с содержанием наноразмерного порошка 3YZrO_2 в составе исходных смесей демонстрируют более низкие значения относительной плотности по

сравнению с образцами, полученными с использованием субмикронного 3YZrO_2 . Это может быть обусловлено особенностями морфологии и гранулометрического состава порошка нано- 3YZrO_2 , полученного плазмохимическим методом.

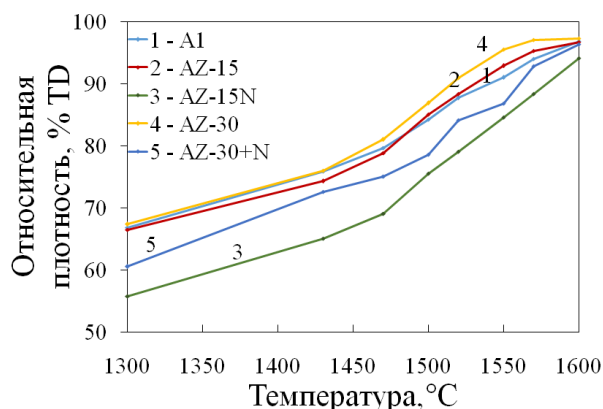


Рисунок 6 – Зависимость относительной плотности образцов корундовой и ZTA керамики от температуры (шифр образцов согласно табл. 1)

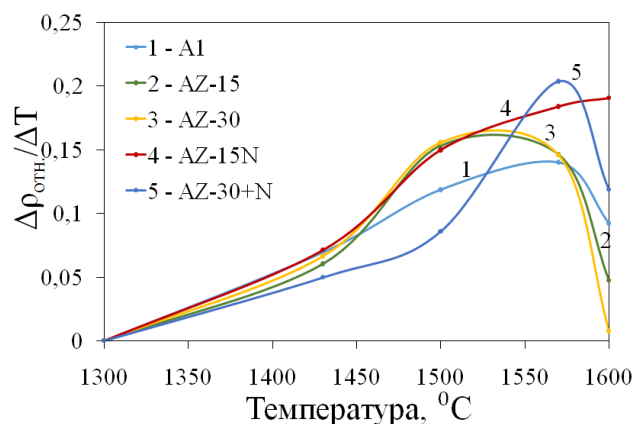


Рисунок 7 – Зависимость степени уплотнения образцов корундовой и ZTA керамики от температуры (шифр образцов согласно табл. 1)

Для проведения первого этапа для трех различных режимов двухстадийного спекания выбраны температуры T_1 1560 и 1570 °C, при которых все исследуемые образцы имеют относительную плотность более 85 % TD (рис.6) и демонстрируют самые высокие значения скорости уплотнения (рис.7). Температуру второго этапа спекания T_2 выбирали в диапазоне на 100-130 °C ниже температуры T_1 . Для сравнительной оценки структуры, фазового состава и свойств было также проведено спекание образцов по стандартному режиму спекания в одну стадию (SSS) при температуре 1630 °C с выдержкой в течение двух часов (рис.8).

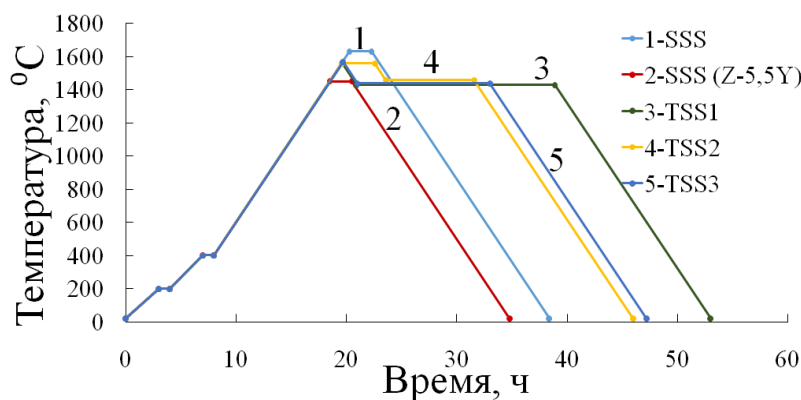


Рисунок 8 – Режимы спекания исследуемых образцов керамики

Анализ значений относительной плотности (рис.9а) и прочности при изгибе (рис. 9б) образцов исследуемой керамики показал, что наиболее высокая плотность получена после спекания образцов по одностадийному режиму, в то время как наиболее высокие значения прочности при изгибе демонстрируют образцы, спеченные по режиму TSS2. Прочность при изгибе образцов алюмоциркониевой керамики, спеченных по режиму двухстадийного спекания TSS2 ($T_1=1560$ °С, 3 ч, $T_2=1460$ °С, 8 ч), на 12 % выше по сравнению с образцами после обжига в одну стадию.

Обжиг по режиму двухстадийного спекания приводит к снижению размера зерен Al_2O_3 и $3YZrO_2$ в структуре корундовой и ZTA керамики по сравнению с керамикой после спекания в одну стадию. Медианный размер зерен $3YZrO_2$ снижается для ZTA всех составов в 1,4-1,5 раз. Медианный размер зерен Al_2O_3 для керамики корундового состава и ZTA с 10 % $3YZrO_2$ после обжига по режиму двухстадийного спекания TSS2 снижается в 2,5-2,8 раз.

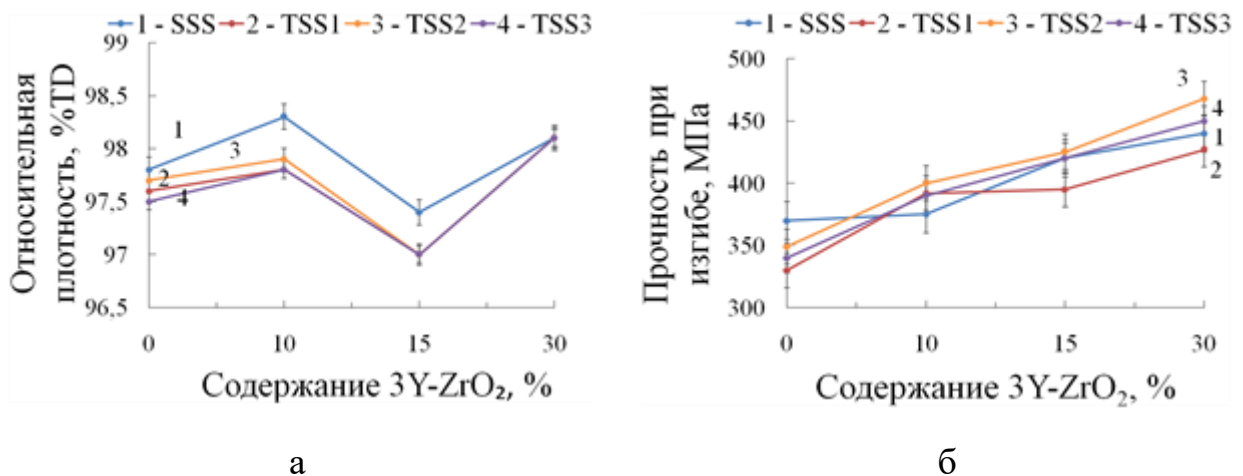


Рисунок 9 – Относительная плотность (а) и прочность при изгибе (б) образцов корундовой и алюмоциркониевой керамики, спеченных по различным режимам (рис.8)

В то же время медианный размер зерен Al_2O_3 для керамики состава с 15 % и более $3YZrO_2$ после двухстадийного спекания в 1,2-1,5 раз меньше, такая керамика характеризуется относительной плотностью на уровне образцов, полученных после спекания в одну стадию.

Рентгенофазовый анализ образцов после низкотемпературной автоклавной обработки ($P = 10$ бар, 20 бар, $T = 180$ и 210 °C соответственно) в течение 24 ч показал, что обработка приводит к ускоренной фазовой трансформации $t\text{-m-ZrO}_2$, при этом количество $m\text{-ZrO}_2$ увеличивается прямо пропорционально содержанию 3YZrO_2 в керамике (рис.10).

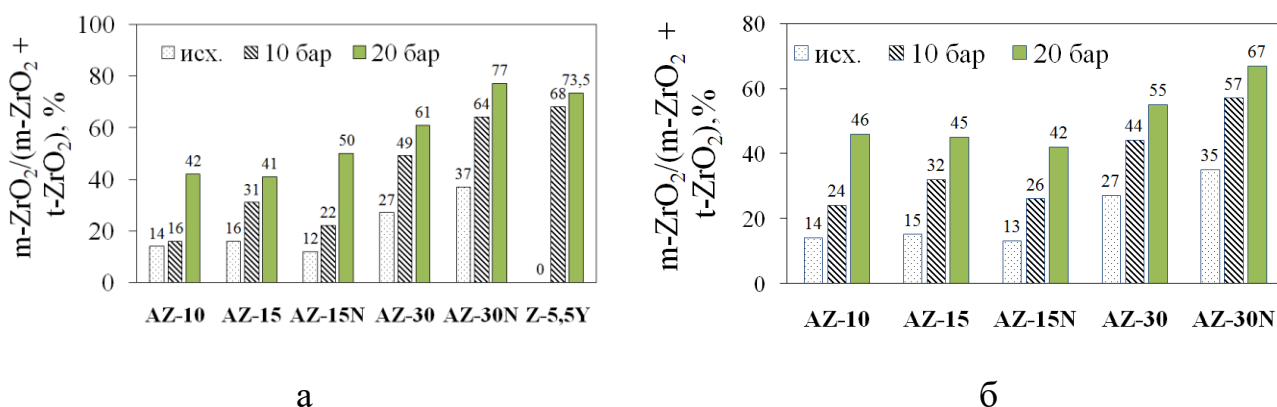


Рисунок 10 – Относительное содержание $m\text{-ZrO}_2$ в оксидноциркониевом компоненте керамики на основе Al_2O_3 и ZrO_2 в зависимости от состава образцов и дисперсности оксида циркония в процессе влажностного низкотемпературного старения образцов, обожженных по режиму SSS (а) и TSS2 (б); шифр образцов согласно табл. 1

Прочность при изгибе образцов ZTA с содержанием 3YZrO_2 10-15 % возрастает с ужесточением условий низкотемпературного старения при увеличении количества $m\text{-ZrO}_2$ в оксидноциркониевом компоненте керамики (рис.11). При этом прочность образцов, прошедших спекание по двухстадийному режиму TSS2, на 7-21 % выше по сравнению с образцами, обожженными по режиму SSS, поскольку после старения они содержат больше $m\text{-ZrO}_2$.

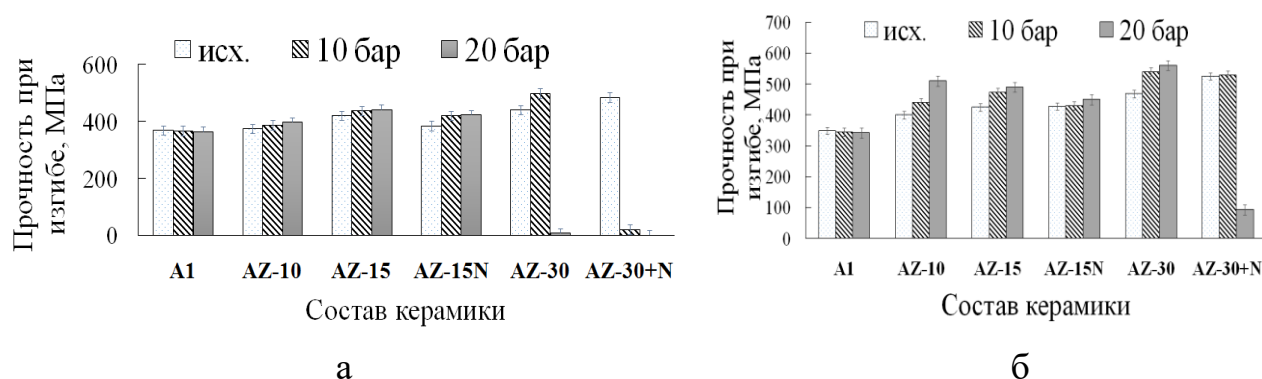


Рисунок 11 – Изменение прочности при изгибе в процессе влажностного низкотемпературного старения образцов корундовой и алюмоциркониевой керамики, спеченных по режиму SSS (а) и TSS2 (б); шифр образцов согласно табл. 1

При низкотемпературном старении в процессе автоклавной обработки образцов ZTA с содержанием 3YZrO_2 30% и более (состав с нано- 3YZrO_2) прочность образцов при изгибе возрастает с увеличением содержания m-ZrO_2 до порога перколяции, который составляет 17-18 мас. % m-ZrO_2 в ZTA, затем происходит резкое падение прочности вплоть до разрушения образцов. Обжиг образцов по режиму TSS2 позволяет сдержать падение прочности при ужесточении условий старения, поскольку после старения они содержат меньше m-ZrO_2 , за счет более плотной и мелкозернистой структуры керамики по сравнению с образцами, обожженными по режиму SSS.

В пятой главе «Технология изготовления изделий износостойкой керамики» исследовано влияние состава различных композиций органических добавок на свойства пресс-порошков, структуру и свойства образцов керамики после обжига. Установлено, что наиболее однородную и бездефектную структуру и самые высокие значения физико-механических свойств имеют образцы, изготовленные с применением системы органических добавок, состоящей из акрилового связующего и глицерина в качестве пластификатора. Разработана технология изготовления износостойких изделий алюмоциркониевой керамики методами осевого и изостатического прессования на базе производственной линейки АО «НЭВЗ-КЕРАМИКС».

В шестой главе «Исследование свойств керамических изделий» приведены результаты испытаний изделий износостойкой алюмоциркониевой керамики, изготовленных по разработанной технологии: керамических узлов затвора Ду50, штуцеров для дисковых задвижек, износостойких абразивоструйных сопел. 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.

Физико-механические свойства образцов керамики, полученных в рамках данной работы, приведены в табл.2.

Таблица 2 – Физико-механические свойства керамики, полученной по режиму двухстадийного обжига TSS2 (шифр образцов согласно табл. 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

В **заключении** подведены основные итоги диссертационного исследования.

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 $3\text{Y}\text{ZrO}_2$ в составе исходной смеси обладают трещиностойкостью $9,5 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ – 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 $3\text{Y}\text{ZrO}_2$ 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 $m-ZrO_2$ 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: $T_1=1560\text{ }^{\circ}C$, 3 ч и $T_2=1460\text{ }^{\circ}C$, 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 $1630\text{ }^{\circ}C$, 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: $T_1=1560\text{ }^{\circ}\text{C}$, 3 ч; $T_2=1460\text{ }^{\circ}\text{C}$, 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.

Публикации по теме диссертации:

В рецензируемых научных журналах, входящих в перечень ВАК:

1. **O. Yu. Zadorozhnaya**, O.V. Tiunova, T.A. Khabas. Obtaining of dense composite ceramics based on alumina and zirconia by uniaxial pressing. // Refractories and industrial ceramics. - 2013 - № 3. – p.70.
2. O. V. Tiunova, **O. Yu. Zadorozhnaya**, T.A. Khabas. Zirconia ceramic materials, obtained by tape casting method // Refractories and industrial ceramics. - 2013 - № 3. – p. 90.
3. **O. Yu. Zadorozhnaya**, O.V. Tiunova, A.A. Bogaev, T.A. Khabas, Yu.K. Nepochatov, A.V. Shkodkin. Effect of adding nanosize ZrO_2 and compaction processing parameters on properties of composites based on Al_2O_3 and ZrO_2 // Refractories and industrial ceramics. – 2014. - 54 (5). – pp. 392-396.

4. **О.Ю. Задорожная**, Е.Г. Аввакумов, Т.А. Хабас, А.А. Богаев. Керамика на основе Al_2O_3 и наноразмерного 3Y-стабилизированного ZrO_2 , полученного методом обменных реакций. // Огнеупоры и техническая керамика. - 2013 - № 11-12. – с. 8-14.

В зарубежных изданиях, индексируемых в базах данных Scopus и Web of Science:

1. **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. // Ceramics International. – 2020- 46. - pp. 9263–9270.
2. **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. // Journal of the European Ceramic Society. - 2021. – 41 (16). – pp. 274-281.
3. E.A. Agarkova, I.N. Burmistrov, D.A. Agarkov, **O. Yu. Zadorozhnaya**, A.V. Shipilova, A.A. Solovyev, Yu.K. Nepochatov, S.I. Bredikhin. Bilayered anode supports for planar solid oxide fuel cells: Fabrication and electrochemical performance. // Materials Letters. – 2021 – 283 – 128752.
4. E.A. Agarkova, **O.Yu. Zadorozhnaya**, I.N. Burmistrov, D.V. Yalovenko, D.A. Agarkov, S. V. Rabotkin, A.A. Solovyev, Yu.K. Nepochatov, M.N. Levin, S.I. Bredikhin. Relationships between mechanical stability of the anode supports and electrochemical performance of intermediate-temperature SOFCs. // Materials Letters. – 2021 - 303 – 130516.
5. **O. Yu. Zadorozhnaya**, E. A. Agarkova, O. V. Tiunova, Yu. K. Napochatov. Layered Solid-Electrolyte Membranes Based on Zirconia: Production Technology. // Russian Journal of Electrochemistry. – 2020 - Vol. 56 - No. 3.- pp. 124–131.
6. O. V. Tiunova, **O. Yu. Zadorozhnaya**, Yu. K. Nepochatov, I. N. Burmistrov, I. E. Kuritsyna, and S. I. Bredikhin. Ceramic Membranes Based on Scandium–Stabilized ZrO_2 Obtained by Tape Casting Technique. // Russian Journal of Electrochemistry. -2014. - Vol. 50, No. 8 - pp. 719–724.
7. I.S. Nadezhdin, A.G. Goryunov, Y.G. Svinolupov, **O.J. Zadorozhnaya**. Study of the metrological characteristics of the hydrostatic pressure sensor. //Sensor Review. -2019. V. 39(5) – pp. 665–669.

В сборниках материалов конференций

1. **Задорожная, О.Ю.** Разработка технологии изготовления керамических изделий из субмикронного диоксида циркония, частично стабилизированного оксидом иттрия / О.Ю. Задорожная, А.А. Богаев // Сборник материалов III Международной научно-практической конференции «КерамСиб». – Новосибирск. - 2011. – с. 139.
2. Хабас, Т.А. Керамические материалы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, модифицированные спекающими добавками / Т.А. Хабас, **О.Ю. Задорожная**, О.В. Петрова, Е.В. Гайдайчук // Сборник материалов III Международной научно-практической конференции «КерамСиб». – Новосибирск. - 2011. – с. 83-84.
3. Хабас, Т.А. Получение высокоплотного керамического материала состава $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ на основе смеси оксидных порошков различной дисперсности / Т.А. Хабас, **О.Ю. Задорожная**, О.В. Тиунова // Сборник материалов IV Международной специализированной конференции «КерамСиб». – Москва. - 2012. – с. 112.
4. **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 // Сборник материалов IV Международной специализированной конференции «КерамСиб». – Москва. - 2012. – с. 49.
5. Тиунова, О.В. Влияние энергонапряженной обработки исходных шихт на обжиговые свойства керамики состава $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ / О.В. Тиунова, **О.Ю. Задорожная**, Ю.К. Непочатов, Т.А. Хабас // Сборник материалов IV Международной специализированной конференции «КерамСиб». – Москва. - 2012. – с. 103.

6. Тиунова, О.В. Керамические материалы из диоксида циркония, полученные методом пленочного литья / О.В. Тиунова, **О.Ю. Задорожная**, Ю.К. Непочатов, С.И. Бредихин // Сборник материалов Всероссийской конференции с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе». Черноголовка. - 2013. – с. 25-26.
7. **Задорожная, О.Ю.** Физико-механические свойства композитной керамики на основе оксидов алюминия и циркония с добавлением нанопорошков / О.Ю. Задорожная, О.В. Тиунова, А.А. Богаев, Ю.К. Непочатов, А.В. Шкодкин // Сборник материалов XX Международной научно-технической конференции «Конструкции и технологии получения изделий из неметаллических материалов». Обнинск. - 2013. – с. 255-256.
8. **Задорожная, О.Ю.** Влияние различных факторов на износостойкость алюмоциркониевой керамики / О.Ю. Задорожная, Т.А. Хабас // Сборник материалов Международной конференции «Материалы и технологии новых поколений в современном материаловедении». – Томск. - 2016. – с. 303-307.
9. **Задорожная, О.Ю.** Особенности технологии изготовления трехслойных керамических пластин твердого электролита размерами 100x100 мм толщиной менее 150 мкм из порошков 6ScSZ и 10Sc1YSZ отечественного производства / О.Ю. Задорожная, Ю.К. Непочатов, О.В. Тиунова // Сборник материалов Пятой Всероссийской конференции с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе». Суздаль. - 2018. – с. 41-42.
10. **Задорожная, О.Ю.** Особенности технологии изготовления пластин поддерживающего анода размерами 100x100x0,42 мм для ТОТЭ / О.Ю. Задорожная, Ю.К. Непочатов, О.В. Тиунова, Т.А. Хабас, Е.А. Агаркова // Сборник Материалов Седьмой Всероссийской конференции с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе». – Черноголовка. - 2020. – с. 75-76.
11. Тан, Ян. Изучение влияния нанодисперсного компонента на фазовый состав и характеристики алюмоциркониевой керамики / Тан Ян, **О.Ю. Задорожная**, Е.В. Ватлина // Сборник материалов XXI Международной конференции «Химия и химическая технология в XXI веке». – Томск. - 2020. – с. 129-130.
12. **Задорожная, О.Ю.** Особенности освоения производства поддерживающих пластин для ТОТЭ методом пленочного литья / О.Ю. Задорожная, А.В. Татарский, Ю.К. Непочатов, Е.А. Агаркова, С.И. Бредихин // Сборник материалов Восьмой Всероссийской конференции с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе». – Черноголовка. - 2021.
13. Быстрицкая, Д.А. Исследование свойств алюмоциркониевой керамики / Д.А. Быстрицкая, **О.Ю. Задорожная**, М.Д. Малиновская // Сборник материалов XXII Международной конференции «Химия и химическая технология в XXI веке». – Томск. - 2021. – с. 42-43.

Патент РФ

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 ИХТТМ СО РАН. - № 2013128751/03, заявл. 24.06.2013; опубл. 10.05.2015, Бюл. № 13. – 8 с.