

К. Т. Н. Н. Ю. Черкасова (✉), Р. И. Кузьмин, К. А. Антропова,
Н. Ю. Бурхинова

ФГБОУ ВО «Новосибирский государственный технический
университет», г. Новосибирск, Россия

УДК 666.3:546.62-31.022.66]:665.7.035.6

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СУСПЕНЗИЙ И СТРУКТУРА $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--CaO}$ И $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SrO}$ КОМПОЗИТОВ

Приведены результаты исследований алюмооксидных суспензий, изготовленных с разным содержанием CaO и SrO . Зафиксировано повышение уровня pH с увеличением содержания оксидов кальция и стронция в алюмооксидных суспензиях. С увеличением содержания CaO от 0,45 до 2,25 мол. % и SrO от 0,42 до 2,14 мол. % в Al_2O_3 -суспензиях наблюдается экспоненциальный рост динамической вязкости. В спеченных материалах, в суспензии которых вводили CaO и SrO , присутствуют рефлексy соединений $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ и $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ соответственно. Данные соединения имеют пластинчатое строение.

Ключевые слова: гексаалюминат кальция, гексаалюминат стронция, водные суспензии, pH.

Керамика на основе субмикронного Al_2O_3 применяется в разных областях промышленности, в частности для изготовления режущих инструментов, бронепластин, быстроизнашивающихся деталей и разных элементов конструкций [1–4]. Это обусловлено сочетанием термомеханических свойств, низкой плотностью и высокой коррозионной стойкостью по сравнению с твердыми металлами и суперсплавами. В то же время характерная для керамики хрупкость ограничивает ее применение как конструкционного материала, подвергающегося высоким нагрузкам [5]. По этой причине широкое распространение получают исследования, направленные на повышение трещиностойкости алюмооксидной керамики. Одним из перспективных направлений является формирование в спеченной керамике гексаалюминатов разного состава, к примеру гексаалюмината кальция [6, 7]. В различных литературных источниках показана эффективность применения гексаалюмината кальция и гексаалюмината стронция [8–10] для повышения трещиностойкости алюмооксидной керамики. С другой стороны, существует ряд технологических проблем, связанных с промежуточными этапами получения композиционных керамик. Так, введение любого дополнительного компонента в керамическую суспензию приводит к изменению ее pH и, соответственно, вязкости суспензии [11].

Это приводит к формированию агломератов в структуре спеченной керамики. Таким образом, актуальными являются работы, направленные на изучение зависимости изменения поведения алюмооксидных суспензий, содержащих разные добавки, приводящие к формированию гексаалюминатов в спеченных материалах. В данной работе проводили исследования алюмооксидной керамики с разным содержанием оксидов стронция и кальция.

В качестве исходного порошка использовали высокочистый субмикронный порошок $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ марки CT 3000 SG (Almatis) со следующими характеристиками по данным производителя: $D_{50} \approx 0,3\text{--}0,6$ мкм, $D_{90} \approx 2\text{--}3$ мкм. В качестве дефлокулянта использовали раствор диаммония цитрата в количестве 1 % от массы порошка. Были подготовлены 50 %-ные водные суспензии. Использовали коммерческие порошки CaO и SrO в количестве из расчета формирования в спеченных материалах от 0 до 15 мас. % гексаалюминатов. Суспензии подготавливали путем диспергирования в шаровой мельнице в течение 24 ч. Использовали мелющие тела из оксида алюминия. Уровень pH суспензии оценивали измерительным устройством pH-150МИ, динамическую вязкость — визкозиметром Brookfield DV2TLV.

Из суспензий подготавливали гранулированные порошки, которые в дальнейшем прессовали при давлении 100 МПа и спекали в воздушной среде при 1520 °C с изотермической выдержкой 5 ч. Шлифы подготавливали по стандартной технологии с термическим травлением. Далее проводили структурные исследования на растровом электронном микроскопе Carl Zeiss Sigma.

Были подготовлены суспензии, содержащие различное количество SrO и CaO (табл. 1). Установлено, что с увеличением содержания доба-



Н. Ю. Черкасова
E-mail: cherkasova.2013@corp.nstu.ru

Таблица 1. Количество вводимых добавок и уровень pH суспензий

Содержание CaO, мол. %	pH суспензий с CaO	Содержание SrO, мол. %	pH суспензий с SrO
0	6	0	6
0,45	8	0,42	6
0,91	9	0,86	8
1,36	9,5	1,28	9
1,80	10	1,71	9,5
2,25	11	2,14	10,5

вок наблюдается увеличение уровня pH. В алюмооксидных суспензиях, содержащих порошок SrO, уровень кислотности несколько ниже, чем у суспензий системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--CaO}$.

Установлено, что увеличение содержания добавок приводит к росту динамической вязко-

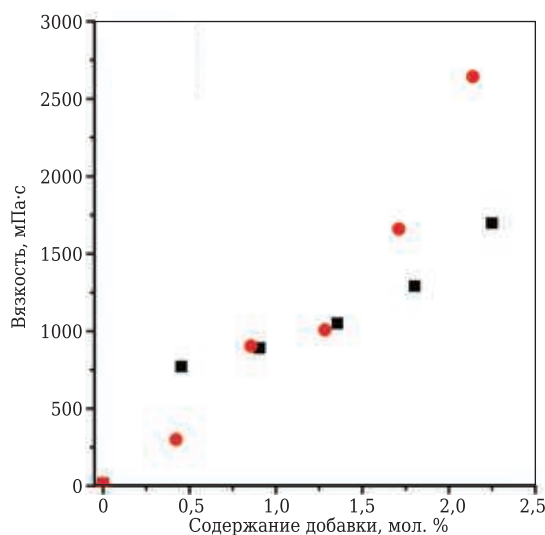


Рис. 1. Динамическая вязкость суспензий с добавкой CaO (■) и SrO (●)

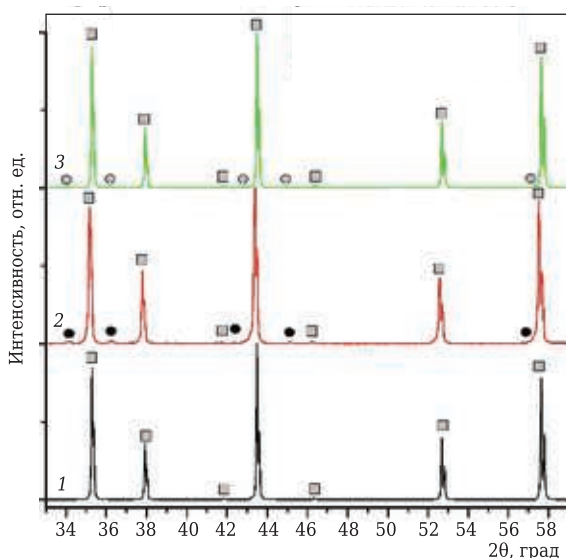


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы спеченных образцов: 1 — Al_2O_3 ; 2 — $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$; 3 — $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$; ■ — $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$; ● — $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$; ● — $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$

сти суспензий (рис. 1). Предположительно, отмеченный эффект связан с образованием и частичным растворением гидроксидов кальция и стронция при их реакции с водой. Данный процесс сопровождается экзотермическим тепловым эффектом. Сформированные OH-группы приводят к смещению pH суспензии в более щелочную область (от 6 до 11 и до 10,5) и, соответственно, к увеличению вязкости в объеме суспензий. Дальнейшее увеличение количества оксидов кальция и стронция приводит к экспоненциальному увеличению вязкости суспензий, что связано со значительным изменением pH.

Исследовали спеченные материалы алюмооксидной керамики без добавок. Также были проанализированы образцы композиционной керамики, в суспензию которой вводили CaO и SrO из расчета формирования в спеченном материале 3 мас. % гексаалюминатов, что соответствует 0,45 и 0,42 мол. % добавок соответственно. Установлено, что в материалах, в суспензии которых вводили CaO и SrO, присутствуют рефлексы соединений $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ и $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ соответственно (рис. 2).

На рис. 3 показана структура исследуемых материалов. Кроме равноосных зерен оксида алюминия в композиционных материалах наблюдается присутствие пластин (см. рис. 3, б, в). Методом микрорентгеноспектрального анализа на примере композита системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--CaO}$, в пластинах зафиксировано скопление Ca (см. рис. 3, г). Зафиксированные пластины представляют собой гексаалюминаты стронция и кальция [12]. Следует отметить, что в материале, содержащем $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$, присутствует большое количество пор, а вблизи пор наблюдается скопление пластин (см. рис. 3, в). При этом в материале, содержащем $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$, наблюдаются более равномерное распределение пластин и меньшее количество пор. Вероятно, при спекании процессы разложения гидроксида кальция, образовавшегося при взаимодействии CaO с водой, привели к формированию дополнительной пористости.

На рис. 4 показаны гистограммы распределения размеров алюмооксидных зерен во всех исследуемых материалах. Зафиксировано снижение размеров зерен оксида алюминия при формировании в материалах гексаалюминатов стронция и кальция. Ca и Sr сегрегируют по границам Al_2O_3 -зерен, препятствуя их подвижности [13]. Схожие эффекты зафиксированы в работах [14, 15]. При этом более значимое снижение размеров зерен характерно для $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ -керамики. Кроме того, размеры сформировавшихся $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ -пластин значительно меньше $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ -пластин (табл. 2). Более равномерное распределение SrO в алюмооксидной суспензии позволило сформировать более мелкозернистую структуру с равномерным распределением гексаалюмината стронция в материале и меньшим количеством пор.

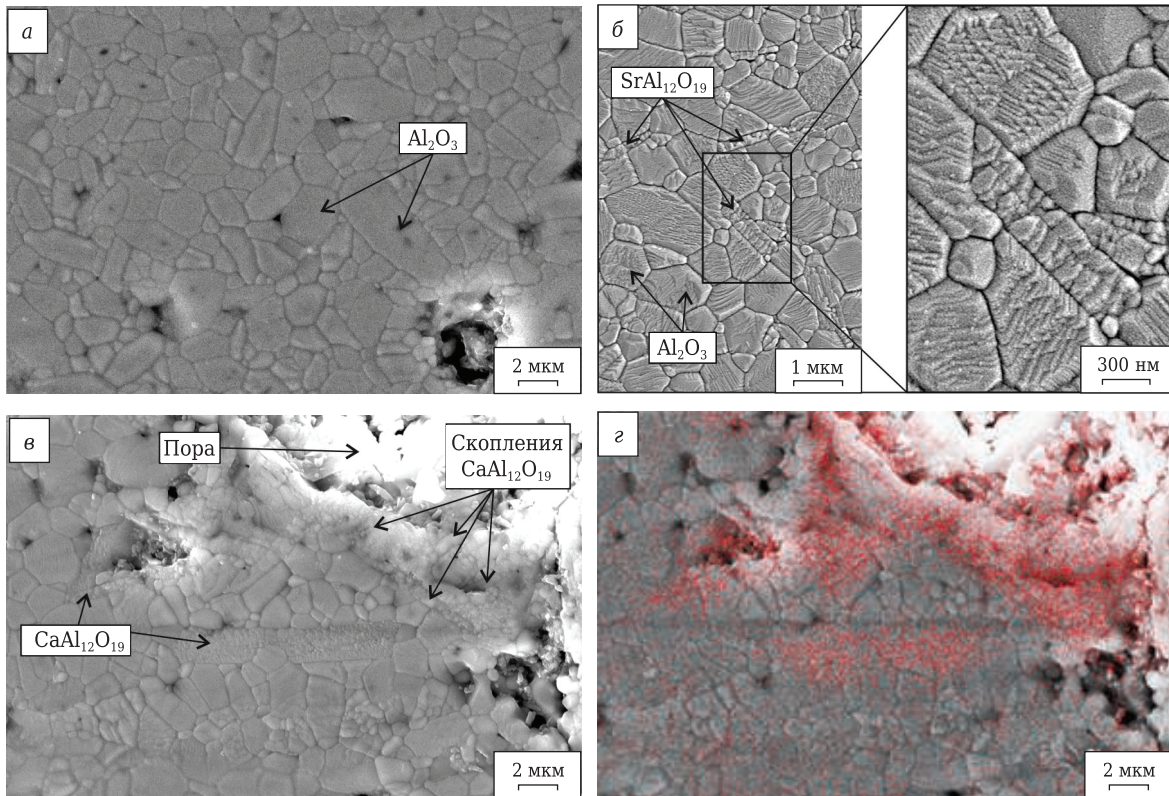


Рис. 3. Структура спеченной оксидной керамики без добавок (а), с 3 мас. % $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ (б), с 3 мас. % $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ (в); д — результаты микроанализа (наложение Ca)

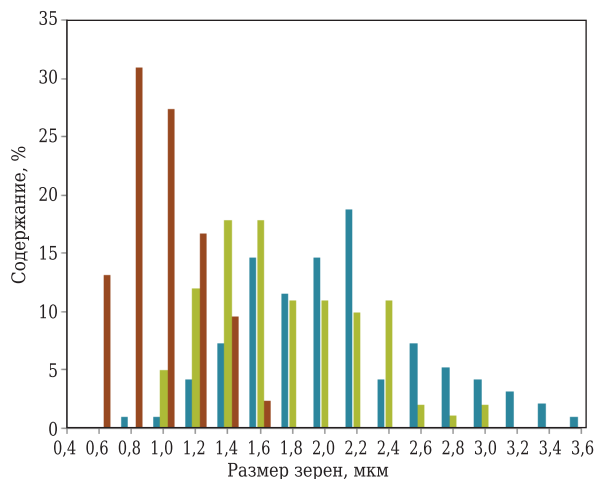


Рис. 4. Гистограммы распределения зерен по размерам: — Al_2O_3 ; — $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--CaAl}_{12}\text{O}_{19}$; — $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SrAl}_{12}\text{O}_{19}$

Установлено, что увеличение содержания оксидов стронция и кальция приводит к росту pH и вязкости оксидных суспензий. При этом pH суспензии, содержащей CaO, выше, чем у суспензии с добавкой SrO. В спеченных керамических соединениях гексаалюминатов кальция и стронция, имеющих пластинчатое строение. При этом гексаалюминат стронция распределен более равномерно в структуре материала, чем гексаалюминат кальция, что, вероятно, связано с бо-

Таблица 2. Геометрические параметры пластин гексаалюминатов

Параметр	$\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$	$\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$
Длина пластин, мкм	1,05	3,60
Ширина пластин, мкм	0,20	0,55
Соотношение сторон	5,25	6,55

лее низким уровнем pH суспензий и более низкой динамической вязкостью.

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда, грант № 21-79-00306, <https://rscf.ru/project/21-79-00306/>. Исследования проведены на оборудовании ЦКП «Структура, механические и физические свойства материалов» НГТУ.

Библиографический список

1. Tuan, W. H. Mechanical properties of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ composites / W. H. Tuan, R. Z. Chen, T. C. Wang [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. — 2002. — Vol. 22, № 16. — P. 2827–2833.
2. Burger, W. High strength and toughness alumina matrix composites by transformation toughening and «in situ» platelet reinforcement (ZPTA) — the new generation of bioceramics / W. Burger, H. G. Richter // Key Eng. Mater. Trans. Tech. Publications. — 2000. — Vol. 192–195. — P. 545–548.
3. Земцова, Е. Г. Формирование и механические свойства алюмоокислородной керамики на основе микро- и наночастиц оксида алюминия / Е. Г. Земцова, А. В. Монин, В. М. Смирнов [и др.] // Физическая мезомеханика. — 2014. — Т. 17, № 6. — С. 53–58.

4. **Мыльников, В. В.** Исследование влияния керамических материалов на работоспособность режущего инструмента / В. В. Мыльников, А. И. Пронин, Е. А. Чернышев // Труды НГТУ им. Р. Е. Алексеева. — 2011. — Т. 1. — С. 227.
5. **Kruzic, J. J.** Crack blunting, crack bridging and resistance-curve fracture mechanics in dentin: effect of hydration / J. J. Kruzic, R. K. Nalla, J. H. Kinney, R. O. Ritchie // Biomaterials. Elsevier. — 2003. — Vol. 24, № 28. — P. 5209–5221.
6. **Podzorova, L. I.** Al₂O₃-based ceramic composites with a high brittle fracture resistance / L. I. Podzorova, A. A. Il'icheva, O. I. Pen'kova [et al.] // Inorganic Materials. — 2019. — Vol. 55, № 6. — P. 628–633.
7. **Podzorova, L. I.** Ceramic composites of the zirconium dioxide and aluminum oxide system including strontium hexaaluminate / L. I. Podzorova, A. A. Il'icheva, V. P. Sirotinkin [et al.] // Glass and Ceramics. — 2021. — Vol. 78, № 5. — P. 231–236.
8. **Cui, K.** Microstructure and mechanical properties of CaAl₁₂O₁₉ reinforced Al₂O₃-Cr₂O₃ composites / K. Cui, T. Fu, Y. Zhang [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. — 2021. — Vol. 41, № 15. — P. 7935–7945.
9. **Li, J.** Structural studies of CaAl₁₂O₁₉, SrAl₁₂O₁₉, La_{2/3+δ}Al₁₂₋₆O₁₉, and CaAl₁₀NiTiO₁₉ with the hibonite structure; indications of an unusual type of ferroelectricity / J. Li, E. A. Medina, J. K. Stalick [et al.] // Zeitschrift für Naturforschung B. — 2016. — Vol. 71, № 5. — P. 475–484.
10. **Черкасова, Н. Ю.** Влияние процентного содержания SrAl₁₂O₁₉ на трещиностойкость алюмоциркониевой керамики / Н. Ю. Черкасова, А. А. Батаев, С. В. Веселов [et al.] // Огнеупоры и техническая керамика. — 2019. — Т. 4/5. — С. 18–23.
11. **Tsetsekou, A.** Optimization of the rheological properties of alumina slurries for ceramic processing applications. Part I: Slip-casting / A. Tsetsekou, C. Agrafiotis, A. Miliadis [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. — 2001. — Vol. 21, № 3. — P. 363–373.
12. **Kuzmin, R. I.** Strontium hexaaluminate formation in alumina and alumina-zirconia matrixes / R. I. Kuzmin, N. Y. Cherkasova, A. A. Bataev [et al.] // Ceram. Int. — 2021. — Vol. 47, № 5. — P. 6854–6859.
13. **Altay, A.** Microstructural evolution of calcium-doped α-alumina / A. Altay, M. A. Gülgün // J. Am. Ceram. Soc. — 2003. — Vol. 86, № 4. — P. 623–629.
14. **Rani, D. A.** Effect of rare-earth dopants on mechanical properties of alumina / D. A. Rani, Y. Yoshizawa, K. Hirao, Y. Yamauchi // J. Am. Ceram. Soc. — 2004. — Vol. 87, № 2. — P. 289–292.
15. **Sktani, Z. D. I.** Effects of La₂O₃ addition on microstructure development and physical properties of harder ZTA-CeO₂ composites with sustainable high fracture toughness / Z. D. I. Sktani, N. A. Rejab, A. F. Z. Rosli [et al.] // Journal of Rare Earths. — 2021. — Vol. 39, № 7. — P. 844–849. ■

Получено 26.04.22

© Н. Ю. Черкасова, Р. И. Кузьмин,

К. А. Антропова, Н. Ю. Бурхинова, 2022 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



**МОСКОВСКИЙ
ПОЛИТЕХ**

Уважаемые коллеги!

Направляю информацию по приглашению молодых ученых (постдоков) для работы по контракту в Московский Политехнический университет в рамках программы грантов имени П. Л. Капицы.

Первая волна программы будет осуществляться по трем стратегическим проектам, обозначенным в программе Приоритет 2030:

1. Адаптивная оптика (рук. направления: А. А. Скворцов, А. В. Кудряшов)
2. Водородная энергетика (рук. направления: С. В. Белуков, Д. А. Некрасов)
3. Доступный электромобиль (рук. направления: П. Итурралде, А. В. Келлер)

Краткая информация о программе грантов имени П. Л. Капицы (концепция утверждена 24 февраля 2022 г. на ученом совете):

- программа направлена на привлечение молодых постдоков из сторонних организаций.
- базовые требования к постдокам: возраст до 39 лет; h-index (Scopus) не менее 3; ученая степень — кандидат или доктор наук.

Условия:

- Реализация научных исследований по приоритетному направлению в рамках стратегического проекта
- Формирование и реализация проекта с обучением примерно десяти студентов в рамках дисциплины «Проектная деятельность»
- Публикация не менее трех статей Q2 (Scopus, WoS) в год, при этом одна статья Q1 учитывается как две статьи Q2
- Трудоустройство в университет по основному месту работы
- Срок действия контракта — 3 года

Финансирование постдоков — 150 тыс. руб / мес (заработная плата) + 500 тыс. / год (для покупки расходных материалов, оборудования или для возмещения командировочных расходов).

Общежитие может быть предоставлено по действующим тарифам университета, предоставление общежития обсуждается отдельно с заинтересованным кандидатом.

Если у Вас есть свои предложения по тематике проведения исследований, готовы их рассмотреть.

С уважением, Тарасовский Вадим Павлович
(ФГБОУ ВО «Московский Политех»), научный руководитель научно-технологического центра
«Перспективные керамические материалы и технология изделий из них», к. т. н., доцент,
Лауреат Государственной Премии РФ в области науки и техники, Лауреат Премии имени А. Н. Косыгина,
член редколлегии журнала «Новые огнеупоры».
8(495)-276-32-72, 8(916)-401-75-23