

На правах рукописи



Кузьмин Руслан Изатович

**ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И
СВОЙСТВ АЛЮМОЦИРКОНИЕВЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ
МАТЕРИАЛОВ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ РАЗЛИЧНЫХ СПОСОБОВ
СТАБИЛИЗАЦИИ ТЕТРАГОНАЛЬНОЙ ФАЗЫ ДИОКСИДА
ЦИРКОНИЯ**

Специальность: 2.6.17 – Материаловедение

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Новосибирск –2022

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Новосибирский государственный технический университет»

Научный руководитель: **Веселов Сергей Викторович**
кандидат технических наук, доцент

Официальные оппоненты: **Буякова Светлана Петровна**,
доктор технических наук, профессор,
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук», заместитель директора по научной работе.

Кульметьева Валентина Борисовна,
кандидат технических наук,
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Пермский национальный исследовательский политехнический университет», кафедра механики композиционных материалов и конструкций, доцент.

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (г. Томск).

Защита диссертации состоится «01» июля 2022 года в 14⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета 24.2.347.03, созданного на базе Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Новосибирский государственный технический университет» по адресу: 630073, г. Новосибирск, пр. К. Маркса, 20, I корпус, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Новосибирского государственного технического университета, а также на сайте www.nstu.ru

Автореферат разослан «___» _____ 2022 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
канд. техн. наук, доцент



Андрей Геннадиевич Тюрин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Разработка оксидных керамических материалов с высоким комплексом механических свойств является одним из приоритетных направлений развития современного материаловедения. Обладая высоким комплексом механических и функциональных свойств, алюмоциркониевые керамики выступают в качестве наиболее значимых материалов, используемых для изготовления изделий, эксплуатирующихся в тяжелых условиях внешнего нагружения.

Комплекс проблем, решаемых при разработке конструкционной алюмоциркониевой керамики, связан с необходимостью обеспечения высоких уровней как трещиностойкости, так и прочности материалов. Механические свойства спеченной $Al_2O_3-ZrO_2$ керамики, в том числе и трещиностойкость, в значительной степени определяются кристаллическим строением ZrO_2 -составляющей. Основные механизмы повышения трещиностойкости керамики такого типа связаны с явлением полиморфного превращения ZrO_2 -составляющей в поле растягивающих напряжений, формирующихся в окрестностях трещины. Для проявления отмеченного эффекта необходимо формировать поликристаллическую структуру $Al_2O_3-ZrO_2$ керамики с включениями метастабильного ZrO_2 тетрагональной модификации, равномерно распределенными в объеме материала.

Наиболее часто с целью сохранения при комнатной температуре тетрагонального ZrO_2 используют добавки различных оксидов металлов. Механизмы стабилизации тетрагональной модификации ZrO_2 -соединения, основанные на формировании твердых растворов с оксидами металлов, на сегодняшний день изучены достаточно полно. При этом в литературе наблюдается широкий разброс данных по вопросу сохранения при комнатной температуре фазы $t-ZrO_2$, не содержащей стабилизирующих добавок. В первую очередь это проявляется при анализе публикаций, связанных с синтезом порошков нестабилизированного диоксида циркония. Вместе с тем операция синтеза ZrO_2 -порошков является одной из важнейших стадий изготовления $Al_2O_3-ZrO_2$ керамик с высоким уровнем механических свойств. Отмеченные обстоятельства обуславливают необходимость дополнительного изучения факторов, ответственных за формирование как фазового состава порошков нелегированного ZrO_2 , так и механических свойств алюмоциркониевых керамических материалов, содержащих такие порошки.

Другая актуальная научно-техническая проблема, проявляющаяся при разработке новых материалов, связана с зависимостью свойств керамики от технологических дефектов. В частности, разброс опубликованных в литературе данных не позволяет однозначно оценить роль фазовой стабилизации ZrO_2 -составляющей в формировании комплекса механических свойств алюмоциркониевой керамики, получаемой по технологии прессования с последующим свободным спеканием.

При выполнении диссертационной работы был проведен комплекс исследований, направленных на выявление закономерностей формирования фазового состава порошков ZrO_2 , не содержащего оксидов-стабилизаторов. Также изучена роль способов фазовой стабилизации ZrO_2 -составляющей в формировании структуры и комплекса механических свойств алюмоциркониевой керамики.

Результаты исследований, представленных в диссертационной работе, выполнены в Новосибирском государственном техническом университете при реализации проектов в рамках Постановления Правительства РФ № 218 от 09.04.2010 г. «Разработка технологии производства керамики и керамических композитов для нового поколения изделий медицинского назначения, замещающих металлоимплантаты» (договор № 02.G25.31.0060 от 12.02.2013 г.) и «Разработка технологии импортозамещающего производства эндопротеза коленного сустава с суставными поверхностями, выполненными на основе биостабильного керамического матрикса» (договор № 02.G25.31.0144 от 01.12.2015 г.), а также проекта: «Разработка передовых керамических материалов для импортозамещающего производства сменных многогранных режущих пластин» (Государственное задание № 11.12037.2018/11.12 от 02.03.2018 г.).

Степень разработанности темы исследования

Исследованиями ZrO_2 -керамики, а также композиционных материалов, упрочненных диоксидом циркония, занимаются отечественные и зарубежные специалисты из многих университетов и научных организаций. В число российских организаций, проводящих обширные научные исследования в этом направлении, входят ФГАОУ ВО НИ ТПУ, ФГБУН ИФПМ СО РАН, ФГБОУ ВО НИ ПНИПУ, ФГБОУ ВО РХТУ им. Д.И. Менделеева, ФГБУН ИХТТМ СО РАН, ФГБОУ ВО ТГУ им. Г.Р. Державина. Глубокий анализ проблем в области повышения прочности и трещиностойкости $Al_2O_3-ZrO_2$ керамики проведен О. Л. Хасановым, Е. С. Лукиным, Л. И. Подзоровой, Ю. И. Головиным, С. Н. Кульковым, Н. Л. Савченко, *F. F. Lange*, *P. F. Becher*, *N. Claussen*, *J. Chevalier*, *R. Stevens*, *J. Wang*, *K. Tsukuma* с коллегами и др.

С использованием результатов исследований, доведенных до промышленной реализации, получены диоксидциркониевая и алюмоциркониевая керамики с высоким уровнем трещиностойкости, обусловленным развитием процессов трансформационного преобразования структуры. Учитывая перспективы использования высокопрочных керамик в качестве материалов конструкционного назначения, получение дополнительной информации о формировании метастабильной структуры и свойств алюмоциркониевых керамических материалов имеет важное значение.

Цель диссертационной работы: выявить закономерности формирования метастабильной фазы $t-ZrO_2$ в порошках и в спеченной керамике и установить вклад метастабильных включений $t-ZrO_2$ в формирование структуры и свойств алюмоциркониевых керамических материалов, полученных методом свободного спекания.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- 1) изучить влияние параметров процесса синтеза частиц ZrO_2 методом химического осаждения из растворов 8-водного оксихлорида циркония на их кристаллическое строение и дисперсность;
- 2) методами растровой электронной микроскопии, дифракции рентгеновского и синхротронного рентгеновского излучений изучить особенности формирования структуры свободно спеченных композиционных алюмоциркониевых материалов при реализации различных способов стабилизации фазового состава диоксида циркония;
- 3) выявить роль механизмов стабилизации диоксида циркония в форми-

ровании комплекса механических свойств субмикронных алюмоциркониевых керамических материалов, полученных свободным спеканием;

4) изучить процессы низкотемпературной деградации, развивающиеся в субмикронных алюмоциркониевых керамических материалах, и оценить их влияние на механическую прочность композитов;

5) разработать составы и технические решения по изготовлению алюмоциркониевых керамик, характеризующихся высоким уровнем механических свойств и сопротивлением низкотемпературной деградации.

Научная новизна:

1. Методом химического осаждения из водных растворов $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ с использованием изопропилового спирта на различных стадиях синтеза получены порошки нелегированного ZrO_2 . Установлено, что при нагреве аморфных продуктов осаждения кристаллизуется только тетрагональный диоксид циркония $t-ZrO_2$. После термической обработки порошки преимущественно содержат фазу ZrO_2 моноклинной модификации. Фазовые преобразования неравновесного $t-ZrO_2$ в $m-ZrO_2$ развиваются при охлаждении материала от температуры, значение которой превышает температуру кристаллизации продукта осаждения. Содержание фазы $m-ZrO_2$ в синтезированных порошках после термической обработки продуктов осаждения (в диапазоне температур нагрева от 450 до 800 °C) определяется температурой нагрева и скоростью охлаждения материала.

2. Установлено, что использование этилового или изопропилового спиртов для обработки продуктов прямого осаждения из 1 М водных растворов $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 25 %-ным раствором NH_4OH является фактором, способствующим снижению ~ на 50 % размеров агрегатов порошков D_{50} и D_{90} по сравнению с обработкой водой. Использование водно-спиртовых растворов $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ для синтеза частиц ZrO_2 методом осаждения позволяет получать порошки с размерами агрегатов на 60 % меньше, чем при осаждении из водных растворов.

3. Методами дифракции синхротронного рентгеновского излучения и растровой электронной микроскопии выявлены особенности формирования структуры керамики состава 85 об. % Al_2O_3 – 15 об. % ZrO_2 , при получении которой в порошковую смесь с целью стабилизации фазы $t-ZrO_2$ вводили соединение $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$. Установлено, что при свободном спекании компактов в воздушной атмосфере, в структуре керамики такого типа формируются тонкие пластины гексаалюмината церия ($CeAl_{11}O_{18}$) длиной до ~ 2 мкм и шириной ~ 0,15 мкм.

4. На основании результатов структурного анализа, прочностных испытаний, а также определения трещиностойкости методом испытания балок с односторонними V-образными боковыми надрезами выявлена роль способов стабилизации тетрагональной фазы ZrO_2 -составляющей в формировании механических свойств керамических композиций на основе Al_2O_3 , полученных холодным изостатическим прессованием гранулированных распылительной сушкой порошков с последующим свободным спеканием компактов. На примере керамики, в состав которой входит 15 об. % ZrO_2 , легированный 2 мол. % диоксида церия, доказана высокая эффективность подхода, основанного на комбинировании механизмов стабилизации тетрагональной фазы ZrO_2 -составляющей (за счет алюмооксидной матрицы и легирования). Реализация этого подхода обеспечивает рост предела прочности алюмоциркониевой керамики в 2,1 раза, а

трещиностойкости на 50 % по сравнению с алюмооксидной керамикой.

Теоретическая и практическая значимость работы

1. Зафиксированная в диссертационной работе последовательность фазовых преобразований, протекающих при термической обработке цирконийсодержащих продуктов химического осаждения (из 1 М водных растворов 8-водного оксихлорида циркония водным раствором аммиака и отмытых водой, этиловым и изопропиловым спиртами), расширяет представления о механизмах формирования и устойчивости метастабильной тетрагональной фазы диоксида циркония.

2. На основании проведенных исследований обоснованы технологические решения, обеспечивающие повышение механических свойств алюмоциркониевых керамических материалов, полученных свободным спеканием.

3. Разработаны составы керамических материалов на основе алюмоциркониевой керамики, а также предложена промышленная технология изготовления керамики биомедицинского назначения. Результаты работы внедрены в производство керамических эндопротезов тазобедренных суставов на предприятии АО «НЭВЗ-КЕРАМИКС», использованы при разработке составов и технологии изготовления режущей керамики (патенты на изобретения *RU2707216C1* и *RU2741032C1*), а также апробированы на производственных площадках АО «Геологика» и ООО «Гло-Бел лаб».

4. Разработан новый высокопрочный керамический композиционный материал и предложена технологическая схема его изготовления (патент *RU189195U1*). Материал, полученный в заводских условиях (на производственной площадке АО «НЭВЗ-КЕРАМИКС»), характеризуется комплексом высоких механических свойств: предел прочности при изгибе – 1400–1690 МПа, твердость по Виккерсу 1600 *HV*, трещиностойкость 6,6–8,7 МПа·√м. Указанный уровень механических свойств разработанной керамики позволяет использовать ее для изготовления высоконагруженных элементов эндопротезов коленного сустава.

5. Результаты диссертационного исследования используются в учебном процессе в Новосибирском государственном техническом университете в курсах «Физические методы исследования материалов», «Физические и механические свойства материалов» и «Наноструктурированные керамические материалы».

Методология и методы исследования

Деагломерацию исходных порошков проводили с использованием мельницы *MiniCer (NETZCH)*. Гранулированные порошки получали методом распылительной сушки в установке *MobileMinor 0,8 (GEA Niro)*. Формообразование материалов проводили методом холодного изостатического прессования на установке *AIP3-12-60C (AIP)*. Свободное спекание образцов выполняли в высокотемпературной камерной печи *LHT 02/17 (Nabertherm)*. Процесс горячего изостатического прессования осуществляли на установке *AIP6-30H (AIP)*.

Анализ гравиметрических и тепловых эффектов, сопровождающих структурные изменения при нагреве порошков, проводили методом синхронного термического анализа на установке *STA 7300 (Hitachi)*. Распределение частиц по размерам оценивали методом лазерной дифракции на анализаторе *Bluwave (Microtrac)*. Фазовый состав материалов определяли методом рентгенострук-

турного анализа с использованием θ - θ дифрактометра *ARL X'TRA* (*Thermo Fisher Scientific*). Фазы, формирующиеся в образцах, идентифицировали с применением базы данных *ICDD PDF 4+ 2018–20*. Дополнительные дифракционные исследования проводили на линии *P07* источника синхротронного излучения *Petra III* (*DESY*, г. Гамбург, Германия).

Исследования структуры проводили на сканирующих электронных микроскопах *Carl Zeiss EVO 50* и *Carl Zeiss Merlin*. Плотность материалов определяли методом гидростатического взвешивания на весах *AND GR-300*. Наличие технологических дефектов в объеме образцов выявляли методом компьютерной томографии на установке *GE Nanotom M*. Прочность материалов определяли методом трехточечного изгиба на испытательном комплексе *Instron 3369*. Трещиностойкость оценивали в процессе четырехточечного изгиба образцов по методу *SEVNB* на установке *Instron 3369*. Микротвердость материалов определяли по методу Виккерса на твердомере *402MVD* (*Wolpert Group*). Стойкость разработанных материалов к низкотемпературной деградации оценивали в автоклаве при $134\text{ }^{\circ}\text{C}$ и давлении 2 бара с выдержкой от 3 до 45 часов.

Положения, выносимые на защиту:

1. Использование этилового или изопропилового спиртов для обработки цирконийсодержащих продуктов синтеза (методом осаждения из 1 М водных или водно-спиртовых растворов $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ водным раствором аммиака) оказывает ключевое влияние на фазовый состав порошков ZrO_2 . При охлаждении осадков, отмытых изопропиловым спиртом и нагретых в воздушной атмосфере до $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, тетрагонально-моноклинное фазовое преобразование начинается в диапазоне от 50 до $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ и от 175 до $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, соответственно.

2. Введение в оксид алюминия синтезированного нелегированного ZrO_2 в количестве 10 об. % является эффективным техническим решением, приводящим к повышению механических свойств материала, полученного свободным спеканием. Равномерно распределенные в алюмооксидной матрице включения ZrO_2 способствуют формированию мелкозернистой структуры с 6 об. % метастабильного $t\text{-ZrO}_2$, обеспечивающей рост предела прочности материала в 1,8 раза и трещиностойкости на 30 % по сравнению с алюмооксидной керамикой.

3. Высокие механические свойства субмикронной керамики состава 85 об. % Al_2O_3 – 15 об. % ZrO_2 , полученной свободным спеканием, обеспечиваются присутствием 10,5 об. % метастабильной фазы $t\text{-ZrO}_2$. Сохранение тетрагонального $t\text{-ZrO}_2$ обусловлено комбинированием механизмов стабилизации, основанных на влиянии алюмооксидной матрицы и легировании 2 мол. % диоксида церия.

4. При содержании от 20 до 85 об. % оксида алюминия керамики системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-3Y-ZrO}_2$ характеризуются высокой стабильностью фазового состава к гидротермальному воздействию при температуре водяного пара $134\text{ }^{\circ}\text{C}$ и давлении 2 бара.

Степень достоверности и апробация результатов

Результаты, полученные в ходе экспериментальных исследований, не противоречат данным, представленным в российской и зарубежной литературе. Достоверность результатов исследований подтверждается применением современного аналитического и испытательного оборудования. Основные результаты и положения работы были представлены на международной конференции

«Химические технологии функциональных материалов» (Новосибирск, 2017 г.); международной научной конференции «Инновации в машиностроении» (Кемерово, 2019 г.); всероссийской научной конференции молодых ученых «Наука. Технологии. Инновации» (Новосибирск, 2018, 2019 гг.).

Личный вклад автора

Личный вклад автора заключался в разработке режимов изготовления керамических материалов, синтезе порошков, проведении механических испытаний полученных материалов; проведении структурных исследований; анализе, обобщении и сопоставлении экспериментальных и литературных данных; формулировании выводов по полученным результатам; подготовке материалов исследований к опубликованию.

Соответствие паспорта заявленной специальности

Тема и содержание диссертационной работы соответствуют научной специальности 2.6.17 – Материаловедение (в соответствии с предыдущей редакцией номенклатуры паспорта специальности 05.16.09 – Материаловедение (в машиностроении)) в части пунктов 1, 2, 3 и 5.

Публикации

По результатам исследований опубликовано 15 научных работ, из них: 7 статей в журналах, входящих в перечень изданий, рекомендованных ВАК, 4 статьи в журналах, входящих в базы цитирования *Scopus* и *Web of Science*, 4 публикации в сборниках трудов международных и всероссийских научно-технических конференций. Получены 2 патента на полезные модели и 2 патента на изобретения.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы, 9 приложений. Текст работы изложен на 229 страницах, включая 76 рисунков, 15 таблиц, библиографический список, состоящий из 331 наименования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении представлена общая характеристика диссертационной работы, обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цель и задачи работы, приведена научная новизна, теоретическая и практическая значимость, положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен обзор литературных источников по теме исследования. Подробно рассмотрены механизмы формирования фазового состава ZrO_2 , как при синтезе порошков, так и в структуре спеченных ZrO_2 и Al_2O_3 - ZrO_2 керамик. Проанализирован вклад различных способов стабилизации тетрагональной модификации ZrO_2 (t - ZrO_2) в формирование механических свойств керамических материалов, упрочненных диоксидом циркония.

Во второй главе работы представлено описание способов получения экспериментальных образцов, а также методов исследования структуры, фазового состава и свойств полученных материалов. Порошки нелегированного ZrO_2 получали методом химического осаждения из растворов $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 25 %-ным водным раствором NH_4OH . Осаждение проводили из водных и водно-спиртовых растворов соли. Отмывка продуктов осаждения осуществлялась водой, этиловым или изопропиловым спиртами. Особенности формирования

фазового и фракционного составов синтезированных порошков определяли по результатам, полученным методами синхронного термического и рентгенофазового анализов, лазерной дифракции, растровой электронной микроскопии.

Для получения спеченных керамических материалов использовали коммерческие порошки $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (*Almatis CT 3000 SG*), моноклинного ZrO_2 (ЦрО, ГОСТ 21907-76, с целью стабилизации тетрагональной фазы в суспензию порошка моноклинного ZrO_2 вводили 6-водный нитрат церия), 3Y-ZrO_2 (стабилизированный 3 мол. % Y_2O_3 , *Stanford Materials*), а также порошка высокодисперсного нелегированного ZrO_2 . Последний получали методом химического осаждения из 1 М водных растворов $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Структуру и фазовый состав спеченных материалов изучали с использованием методов растровой электронной микроскопии и рентгенофазового анализа. Механические свойства материалов оценивали на основании результатов измерения прочности при нагружении образцов по схеме 3-х точечного изгиба, определения микротвердости и трещиностойкости.

Третья глава работы посвящена изучению особенностей формирования фазового состава порошков нелегированного ZrO_2 , синтезированных методом осаждения. Особое внимание уделялось оценке влияния среды, применяемой для отмывки осадков от побочных продуктов реакции, на устойчивость неравновесной тетрагональной модификации нелегированного ZrO_2 ($t\text{-ZrO}_2$). Основной комплекс исследований проводили на образцах, полученных методом прямого осаждения из 1 М водных растворов $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Продукты осаждения отмывали водой, этиловым или изопропиловым спиртами.

Методами синхронного термического анализа и рентгенофазового анализа установлено, что при нагреве до 400–500 °С во всех образцах происходит процесс кристаллизации ZrO_2 из аморфного предшественника, сопровождающийся экзотермическим эффектом. В среднем температура кристаллизации ZrO_2 возрастает на 10 °С и 20 °С при использовании вместо воды этилового или изопропилового спиртов, соответственно. Установлено, что независимо от способа отмывки осадка фазовый состав образцов при температуре выше кристаллизации состоит только из ZrO_2 тетрагональной модификации (рисунок 1). В процессе охлаждения образцов часть тетрагональной фазы преобразуется в моноклинную фазу ($m\text{-ZrO}_2$).

Исследование влияния среды, применявшейся для отмывки осадков, на фазовый состав порошков ZrO_2 проводилось после их термической обработки

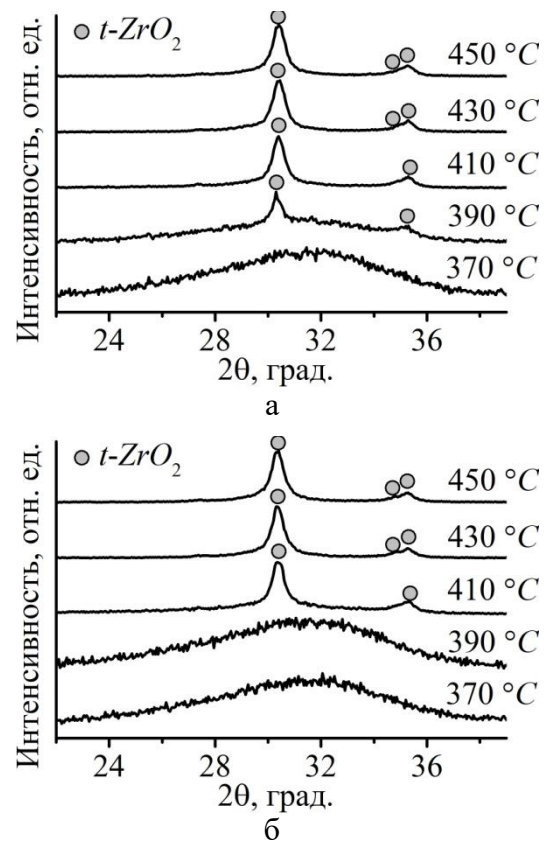


Рисунок 1 – Кристаллизация ZrO_2 из аморфного предшественника, обработанного водой (а) и изопропиловым спиртом (б)

при 450 °С и охлаждения до комнатной температуры. Установлено, что использование спиртов для отмывки осадков приводит к получению порошков с высоким содержанием фазы $m\text{-ZrO}_2$. При этом количество образующейся m -фазы от типа применяемого спирта зависит слабо. Содержание m -фазы в порошках, нагретых до 450 °С и отмытых водой, составляет 20 об. %, этанолом – 65 об. %, изопропанолом – 60 об. %. Увеличение температуры термической обработки осадков, отмытых изопропиловым спиртом, до 650 и 900 °С приводит к образованию преимущественно фазы $m\text{-ZrO}_2$. При этом, несмотря на высокую температуру термической обработки (900 °С), в образцах сохраняется небольшая доля метастабильного $t\text{-ZrO}_2$. Термическая обработка образцов при 1100 °С способствует полному превращению неравновесного $t\text{-ZrO}_2$ в стабильный $m\text{-ZrO}_2$.

Одним из факторов, оказывающих влияние на фазовый состав синтезированных порошков, является концентрация $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ в водном растворе. Установлено, что увеличение концентрации соли с 0,5 до 2,5 М способствует повышению доли $t\text{-ZrO}_2$ в порошках, термически обработанных при 450 °С. Эта тенденция прослеживается независимо от способа смешения реагентов (прямое и обратное осаждение). Наибольшее количество $t\text{-ZrO}_2$ (95 %) зафиксировано после термической обработки порошка, полученного методом прямого осаждения из растворов с концентрацией соли 2,5 М.

Исследования по определению влияния количества изопропилового спирта, применяемого при отмывке осадка, на формирование $t\text{-ZrO}_2$ проводились при концентрации соли 1 М. Рентгенофазовый анализ отфильтрованных и непромытых осадков свидетельствует о формировании побочного продукта реакции в виде хлорида аммония (NH_4Cl). Низкая растворимость NH_4Cl в спиртах обуславливает необходимость многократного повторения процедуры отмывки. Начальное соотношение объемов реакционной смеси и промывного спирта составляло 1:1. Отмывка повторялась 3, 10 и 30 раз. Установлено, что количество операций отмывки оказывает слабое влияние на температуру кристаллизации ZrO_2 . При этом доля фазы $m\text{-ZrO}_2$ в прокаленном порошке с увеличением количества операций отмывки от 0 до 10 повышается с 5 до 60 об. % и не изменяется при увеличении количества отмывок до 30.

Предварительная отмывка осадка водой (до содержания Cl менее 500 ppm) и конечная обработка спиртами с применением ультразвуковых колебаний приводит к увеличению доли $m\text{-ZrO}_2$ в термически обработанных порошках по сравнению с обработкой водой. Так, дополнительная отмывка осадка этанолом или изопропанолом с обработкой полученной суспензии ультразвуком способствует увеличению содержания фазы $m\text{-ZrO}_2$ до 60 об. % и 70 об. %, соответственно. Обработка ультразвуком осадков, отмытых только водой, не приводит к существенному изменению содержания $m\text{-ZrO}_2$. Получение осадков из растворов соли в смеси воды и этанола способствует увеличению содержания фазы $m\text{-ZrO}_2$ в прокаленном порошке до 75 об. %.

С целью изучения влияния агрегации частиц порошка на фазовый состав в работе проводилась сравнительная оценка диспергируемости порошков. Эксперимент включал подготовку водных суспензий порошков ZrO_2 и диспергирование материала посредством ультразвуковых колебаний. Установлено, что применение воды для отмывки осадков приводит к получению крупных агрегатов с параметром $D_{50} \sim 12$ мкм. Замена воды спиртами способствует снижению

размеров D_{50} и D_{90} ~ на 50 %. При этом значения D_{50} и D_{90} , соответствующие порошкам, полученным осаждением из водно-спиртовых растворов, на ~ 20 % ниже, чем порошкам, полученным из водных растворов и отмытым спиртами (рисунок 2). По данным, полученным методом растровой электронной микроскопии высокого разрешения, установлено, что агрегаты состоят из сферических частиц с размером ~ 10 нм (рисунок 3). При этом порошки, обработанные как водой, так и спиртом, близки по форме и размерам частиц.

Литературные данные, а также результаты, полученные в представленной работе, свидетельствуют о том, что агрегация синтезированных частиц, термически обработанных при 450 °С, оказывает существенное влияние на их фазовый состав. Частицы, образующие агрегаты, связаны друг с другом прочной химической связью, что является фактором, препятствующим объемному эффекту при тетрагонально-моноклинном ($t \rightarrow m$) фазовом превращении ZrO_2 .

Дополнительно о влиянии агрегации на сохранение полиморфной модификации $t-ZrO_2$ свидетельствуют результаты исследований фазового состава и структуры порошков, полученных термическим разложением $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$. Фазовый состав соли, прокаленной при 450 °С, представлен только неравновесным $t-ZrO_2$. Агрегаты ZrO_2 преимущественно наследуют морфологию исходной соли. Детальные структурные исследования позволили установить, что агрегаты состоят из сферических частиц со средним размером ~ 50 нм. Присутствие агрегатов позволяет сделать предположение о существенном вкладе агрегации частиц в стабилизацию неравновесной $t-ZrO_2$ фазы.

Как указывалось выше, фазовый состав образцов непосредственно при температуре кристаллизации характеризуется присутствием только $t-ZrO_2$. $t \rightarrow m$ преобразование развивается при охлаждении образцов. Установлено, что независимо от способа отмывки осадков, содержание фазы $m-ZrO_2$ в порошках, нагретых до 450 °С, снижается на ~ 20 % при скорости охлаждения 50 °С/мин по сравнению с образцами, охлажденными с печью (рисунок 4). При охлаждении от температуры 450 °С образцов, отмытых изопропиловым спиртом, $t \rightarrow m$ превращение начинается при температуре, близкой к комнатной. Увеличение температуры нагрева до 600 °С приводит к повышению температуры $t \rightarrow m$ превращения при охлаждении порошков до ~150 °С. При этом содержание m -фазы в образцах равномерно возрастает с понижением температуры. Влияние скорости охлаждения на фазовый состав порошков ZrO_2 , подтверждается результатами

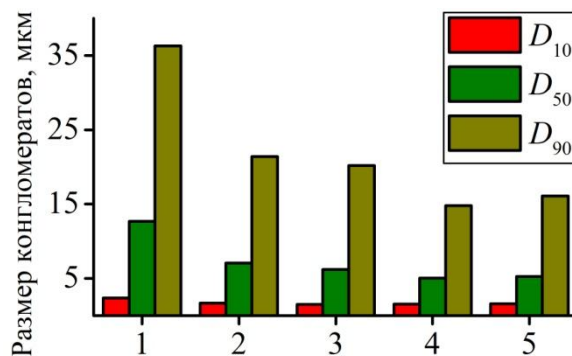


Рисунок 2 – Сравнение значений D_{10} , D_{50} , D_{90} прокаленных порошковых проб, предварительно обработанных в различных средах. 1 – вода, 2 – этанол, 3 – изопропанол, 4 – вода-этанол, 5 – вода-изопропанол

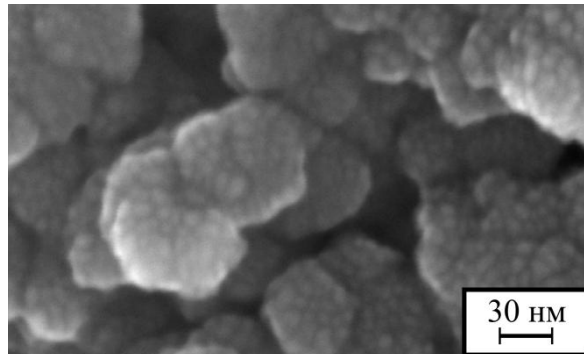


Рисунок 3 – Частицы порошка ZrO_2 , отмытого изопропанолом и термически обработанного при 450 °С

рентгенофазового анализа образцов, нагретых до 600 °С (рисунок 5). После охлаждения до комнатной температуры при скоростях охлаждения 50 и 5 °С/мин содержание $m\text{-ZrO}_2$ в образцах составило 50 и 60 об. %, соответственно.

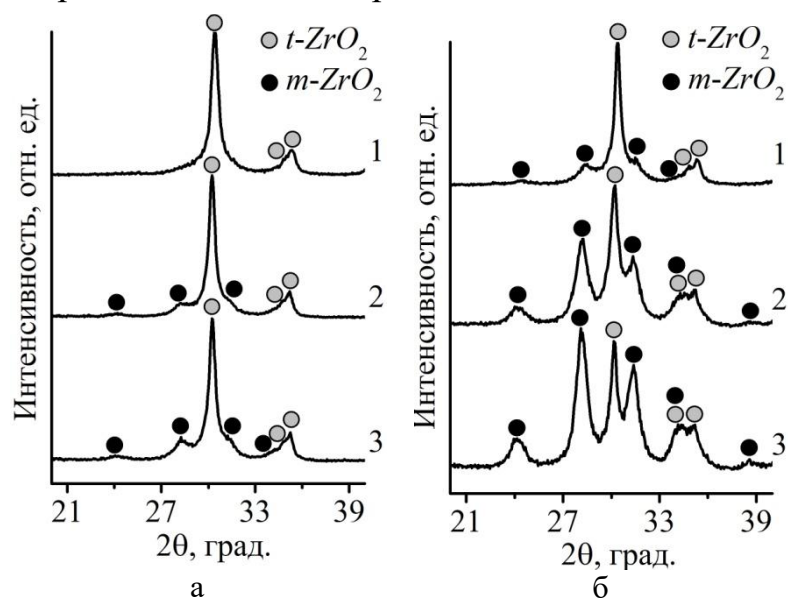


Рисунок 4 – Картины дифракции образцов, охлажденных по различным режимам: а – обработка водой, б – обработка изопропиловым спиртом (1 – 50 °С/мин, 2 – охлаждение на воздухе, 3 – охлаждение с печью)

рагонального ZrO_2), проявляется заметный экзотермический эффект, обусловленный преобразованием равновесной фазы $t\text{-ZrO}_2$ в $m\text{-ZrO}_2$.

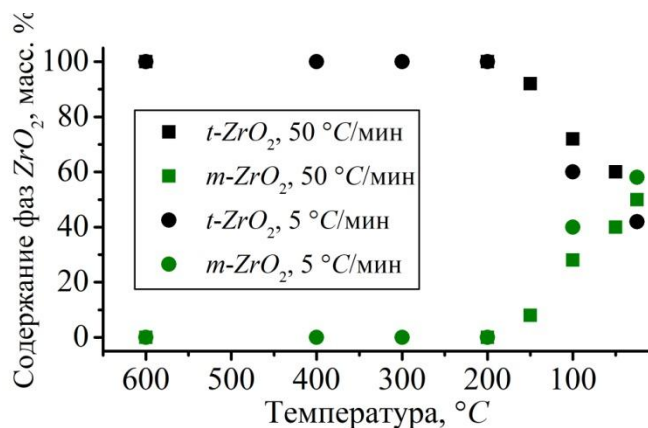


Рисунок 5 – Изменение фазового состава порошка диоксида циркония при охлаждении от 600 °С с различными скоростями (продукт осаждения отмыт изопропиловым спиртом)

На основании анализа ДТА-кривых, полученных при охлаждении порошковых проб от 450, 600 и 800 °С, установлено, что превращение неравновесной тетрагональной фазы в моноклинную, зафиксированное методом рентгенофазового анализа, не сопровождается появлением заметных эффектов на кривых ДТА. При этом на ДТА-кривых, зафиксированных при охлаждении образцов от 1300 °С (соответствует температуре существования равновесного высокотемпературного тетрагонального ZrO_2), проявляется заметный экзотермический эффект, обусловленный преобразованием равновесной фазы $t\text{-ZrO}_2$ в $m\text{-ZrO}_2$.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что при первичном нагреве продуктов осаждения формируется только фаза $t\text{-ZrO}_2$. Преобразование неравновесной фазы $t\text{-ZrO}_2$ в стабильную фазу $m\text{-ZrO}_2$ имеет место при охлаждении материала от температуры термической обработки. На фактический фазовый состав порошков нелегированного ZrO_2 , синтезированных методом осаждения и термически обработанных при температурах до 600 °С в воздушной атмосфере, наибольшее влияние оказывают агрегация частиц и температурно-временные режимы термической обработки.

В четвертой главе работы приведены результаты исследований структуры и механических свойств спеченных $Al_2O_3\text{-ZrO}_2$ керамик. Экспериментальные исследования проводили с использованием различных порошков диоксида циркония: нелегированного высокодисперсного порошка ZrO_2 , синтезированного методом осаждения из 1 М водных растворов $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ с отмывкой осадка изопропиловым спиртом; коммерческого порошка ZrO_2 , легированного 3 мол. % Y_2O_3 ($3Y\text{-ZrO}_2$); коммерческого порошка моноклинного ZrO_2 , в суспен-

зию которого с целью стабилизации тетрагональной фазы вводили соединение $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$. Оценку влияния алюмооксидной матрицы на сохранение $t-ZrO_2$ в спеченной керамике проводили по результатам структурно-фазовых исследований образцов, содержащих 10, 15 и 20 об. % нелегированного ZrO_2 . Совместный вклад алюмооксидной матрицы, легирования и размеров зерен в процесс формирования фазового состава ZrO_2 -составляющей оценивали на образцах, содержащих 15 об. % ZrO_2 .

При малых увеличениях в структуре всех анализируемых образцов зафиксирована незначительная объемная доля технологических дефектов. Малое количество дефектов в исследуемых материалах, а также отсутствие влияния содержания диоксида циркония на их размеры и форму позволяет установить роль фазового состава ZrO_2 в формировании комплекса механических свойств алюмоциркониевой керамики, полученной свободным спеканием. На основании предварительного анализа микроструктуры алюмоциркониевых материалов, полученных с использованием различных порошков диоксида циркония, установлено, что ZrO_2 -кристаллы равномерно распределены в алюмооксидной матрице. В то же время детальный анализ микроструктуры образцов керамики, содержащей синтезированный высокодисперсный нелегированный диоксид циркония, позволил зафиксировать ряд особенностей распределения структурных составляющих в спеченных образцах. Установлено, что при содержании нелегированного ZrO_2 в количестве 10 об. % кристаллы диоксида циркония распределены преимущественно по границам Al_2O_3 -зерен (рисунок 6).

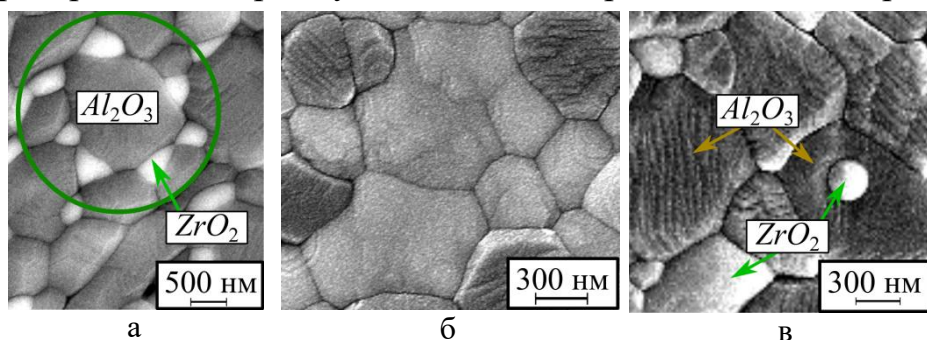


Рисунок 6 – Особенности распределения зерен диоксида циркония. а – микроструктура образцов, содержащих 10 об. % н- ZrO_2 ; б – микроскопления ZrO_2 -зерен, характерные для материалов, содержащих 15 и 20 об. % н- ZrO_2 ; в – расположение ZrO_2 -включений внутри зерен оксида алюминия

ZrO_2 -составляющей с 370 ± 20 до 560 ± 25 нм и формированию отдельных крупных зерен с размером до 1100 нм. При этом локализация части ZrO_2 -включений внутри зерен Al_2O_3 способствует сохранению высокой доли ZrO_2 -зерен с размером менее 300 нм. Средний размер Al_2O_3 -зерен снижается с 930 ± 40 до 840 ± 30 нм при увеличении содержания ZrO_2 от 10 до 15 об. % и слабо изменяется при увеличении доли ZrO_2 до 20 об. %.

Анализ дифрактограмм материалов с различной объемной долей нелегированного ZrO_2 подтверждает благоприятное влияние жесткой алюмооксидной матрицы на возможность сохранения неравновесной t -фазы. На рисунке 7 представлены гистограммы, иллюстрирующие изменение значений объемной доли фаз ZrO_2 -составляющей. Так, в образцах алюмоциркониевой керамики, содержащей 10 об. % нелегированного ZrO_2 , последний представлен преимущест-

Микроструктура материалов с содержанием ZrO_2 от 15 до 20 об. % характеризуется присутствием локальных областей скопления зерен одного состава. Такой характер распределения фаз приводит к повышению среднего размера зерен

венно тетрагональной модификацией. Вместе с тем увеличение содержания не легированного ZrO_2 в материалах приводит к снижению доли фазы $t-ZrO_2$. Объясняется это формированием локальных скоплений ZrO_2 -зерен, размеры которых выше критического, и ослаблением воздействия алюмооксидной матрицы.

Анализ фазового состава образцов, содержащих 15 об. % $2Ce-ZrO_2$, свидетельствует о том, что легирование диоксида циркония диоксидом церия в сочетании с эффектом подавления $t \rightarrow m$ -превращения за счет жесткой матрицы способствует значительному снижению содержания фазы $m-ZrO_2$ по сравнению с образцами, полученными с использованием порошка не легированного высокодисперсного ZrO_2 . Фазовый состав ZrO_2 -составляющей в образцах, полученных с использованием порошка $3Y-ZrO_2$, преимущественно представлен смесью фаз t - и $c-ZrO_2$ с незначительной долей фазы $m-ZrO_2$.

Следует отметить, что при детальном анализе дифрактограмм материалов, легированных диоксидом церия, было зафиксировано присутствие слабых рефлексов гексаалюмината церия (рисунок 8). Формирование кристаллов $CeAl_{11}O_{18}$ пластинчатой морфологии подтверждается результатами растровой электронной микроскопии высокого разрешения и микрорентгеноспектрального анализа. Максимальная длина кристаллов составляет 2 мкм, толщина – 0,15 мкм. Образование $CeAl_{11}O_{18}$ объясняется реакцией Al_2O_3 с Ce_2O_3 .

На основании прочностных испытаний установлено, что в образцах, содержащих 10 об. % не легированного ZrO_2 и 15 об. % $2Ce-ZrO_2$, в сравнении с алюмооксидной керамикой предел прочности на изгиб возрастает в ~ 1,8 и ~ 2,1 раза, соответственно (рисунок 9). Повышение предела прочности обусловлено совместным влиянием мелкозернистой структуры и низкой доли фазы $m-ZrO_2$. Установлено, что фазовый состав ZrO_2 -составляющей оказывает незначительное влияние на микротвердость исследуемых материалов, которая, в первую очередь, определяется общим соотношением долей Al_2O_3 и ZrO_2 .

Установлено, что характер изменения критического коэффициента интенсивности напряжений (K_{1C}), обусловленного увеличением содержания не легированного ZrO_2 в композиционных материалах, коррелирует с результатами прочностных испытаний. Повышение содержания не легированного ZrO_2 от 10 до 15 об. % приводит к незначительному снижению уровня K_{1C} (с $4,7 \pm 0,2$ до

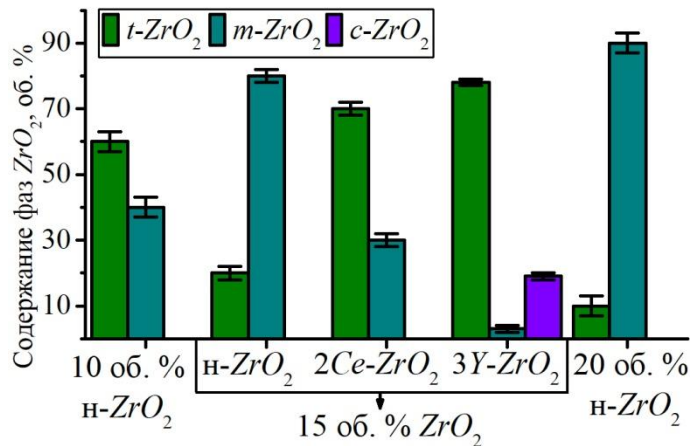


Рисунок 7 – Объемная доля фаз ZrO_2 -составляющей (содержание фаз представлено относительно общего содержания ZrO_2 в $Al_2O_3-ZrO_2$ керамике)

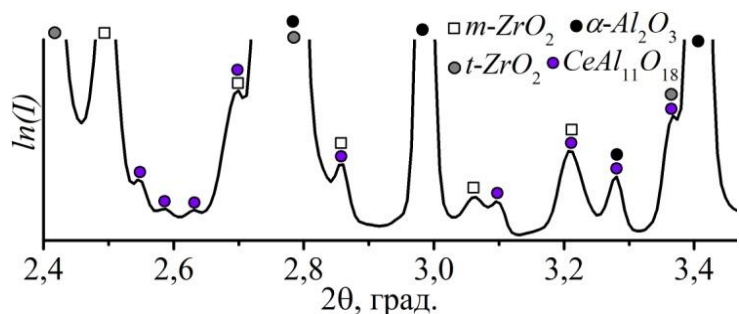


Рисунок 8 – Участок дифрактограммы образца, содержащего 2 мол. % CeO_2

$4,4 \pm 0,2 \text{ МПа} \cdot \sqrt{\text{м}}$), в то время как увеличение количества диоксида циркония до 20 об. % сопровождается падением данной характеристики до значений ниже алюмооксидной керамики. Из всех исследуемых в работе материалов наиболее высокие значения K_{1C} соответствуют материалу, легированному 2 мол. % диоксида церия ($K_{1C} = 5,4 \pm 0,3 \text{ МПа} \cdot \sqrt{\text{м}}$). Зафиксированный характер

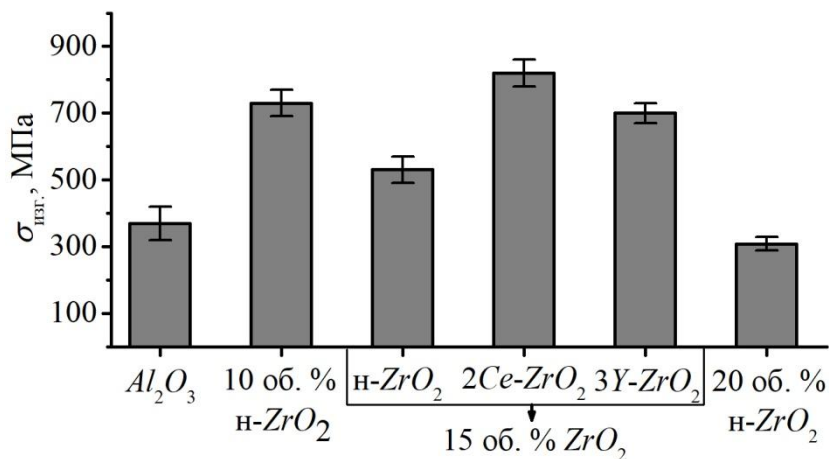


Рисунок 9 – Предел прочности керамических материалов

изменения трещиностойкости материалов в значительной степени обусловлен содержанием в структуре исследуемых керамик фазы $t\text{-ZrO}_2$, способной к $t \rightarrow m$ -превращению. В полученных материалах способность фазы $t\text{-ZrO}_2$ к превращению в $m\text{-ZrO}_2$ определяется размером зерен диоксида циркония, влиянием алюмооксидной матрицы и содержанием оксида-стабилизатора. Трансформируемость фазы $t\text{-ZrO}_2$ оценивали путем измерения степени тетрагональности. Чем выше эта величина, тем меньший уровень напряжений требуется для фазового превращения $t \rightarrow m$. Установлено, что степень тетрагональности фазы $t\text{-ZrO}_2$ снижается при увеличении содержания легирующих добавок.

Вторая часть четвертой главы посвящена выявлению особенностей процесса низкотемпературной деградации диоксида циркония. Исследования проводили на образцах системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-3Y-ZrO}_2$ при содержании Al_2O_3 от 0 до 85 об. %. Согласно результатам количественного рентгенофазового анализа образцов, подвергнутых пятичасовому испытанию на гидротермальное старение, Al_2O_3 эффективно препятствует $t \rightarrow m$ преобразованию ZrO_2 -составляющей.

Исследования влияния времени выдержки при старении на фазовый состав ZrO_2 -составляющей алюмоциркониевой керамики были проведены на образцах, содержащих 20 об. % Al_2O_3 и 80 об. % 3Y-ZrO_2 . Для получения керамики использовали порошок Al_2O_3 производства ООО «Нанокорунд» (г. Саров, Россия) с чистотой 99,999 %. Образцы для данных исследований получали по схеме одноосного прессования. Заметное изменение фазового состава 3Y-ZrO_2 -составляющей наблюдается только после 45-часового старения (рисунок 10). Известно, что 5 часов вы-

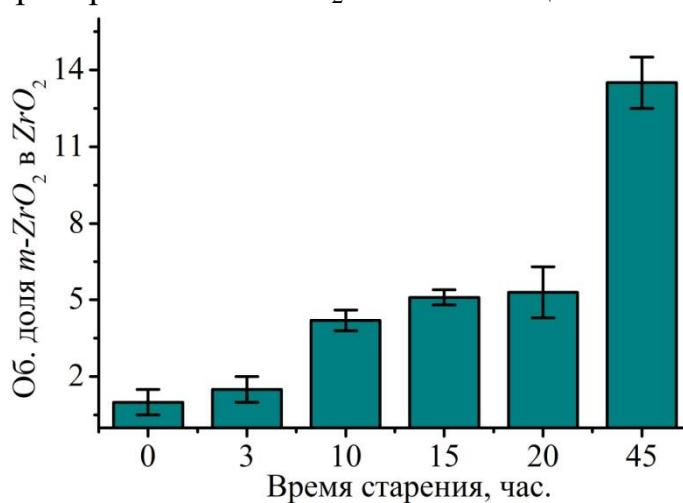


Рисунок 10 – Объемная доля фазы $m\text{-ZrO}_2$ в керамике, содержащей 20 об. % Al_2O_3 - 80 об. % 3Y-ZrO_2 после старения с различным временем выдержки (содержание фазы $m\text{-ZrO}_2$ представлено относительно общего содержания ZrO_2)

держки в автоклаве при 134 °С соответствуют 20 годам работы материала во влажной среде при 37 °С. Результаты проведенных исследований свидетельствуют о высокой стойкости полученных материалов к низкотемпературной деградации $3Y-ZrO_2$ -составляющей.

Пятая глава работы посвящена практическому применению полученных материалов. По результатам проведенных исследований были предложены составы и технологические режимы изготовления высокопрочной алюмоциркониевой керамики биомедицинского назначения (патент на полезную модель RU189195U1). Дополнительный прирост предела прочности керамики достигнут за счет применения технологии горячего изостатического прессования. Результаты работы используются на предприятии АО «НЭВЗ-КЕРАМИКС» при производстве керамических элементов эндопротезов тазобедренного и коленного суставов. Результаты исследований опробованы на производственных площадках АО «Геологика» и ООО «Гло-Бел лаб» при изготовлении штоков плунжерных насосов с износостойкими покрытиями. Обоснованные в работе технологические решения, обеспечивающие получение высокопрочной керамики, использованы при разработке составов и технологии изготовления режущей керамики на основе оксида алюминия, упрочненного карбонитридом титана. Получены патенты на изобретения RU2707216C1 и RU2741032C1

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ результатов проведенных исследований позволяет сформулировать следующие выводы.

1. Использование этилового или изопропилового спиртов для обработки продуктов осаждения из 1 М водных растворов $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ является фактором, способствующим снижению размеров агрегатов порошков D_{50} и D_{90} ~ на 50 % по сравнению с обработкой водой и не оказывающим влияния на морфологию и размер частиц. Применение водно-спиртовых растворов $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ для синтеза частиц ZrO_2 методом осаждения позволяет получать порошки с размерами агрегатов на 60 % меньше, чем при осаждении из водных растворов.

2. В порошках ZrO_2 , синтезированных в процессе термической обработки при 450 °С осадков, полученных методом осаждения из 1 М растворов $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ с использованием этилового или изопропилового спиртов, содержится от 60 до 75 об. % моноклинного диоксида циркония. Содержание фазы $m-ZrO_2$ в порошках, отмытых только водой, составляет 20 об. %, этиловым спиртом – 65 об. %, изопропиловым спиртом – 60 об. %. Предварительная отмывка продуктов осаждения водой и конечная – изопропиловым спиртом в сочетании с ультразвуковой обработкой приводит к повышению содержания фазы $m-ZrO_2$ до 70 об. %.

3. Фазовый состав порошков диоксида циркония, характеризующихся высокой агрегацией синтезированных частиц, преимущественно представлен тетрагональной модификацией ZrO_2 -соединения. Образцы с высоким содержанием $t-ZrO_2$ (80 – 95 об. %) формируются в процессах синтеза по следующим режимам:

- прямое осаждение из 2,5 М водных растворов с отмывкой осадка изопропиловым спиртом, термическая обработка при 450 °С;
- прямое осаждение из 1 М водного раствора без отмывки или с отмывкой

осадков водой, термическая обработка при 450 °С;

- термическое разложение $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ -соединения, термическая обработка при 450 °С.

4. Преобразования неравновесной фазы $t-ZrO_2$ в $m-ZrO_2$ развиваются на этапе снижения температуры при термической обработке осадков. При охлаждении осадков, отмытых изопропиловым спиртом и нагретых в воздушной атмосфере до 450 °С и 600 °С, тетрагонально-моноклинное полиморфное превращение начинается в диапазоне температур 50–25 °С и 175–150 °С, соответственно. Результатом увеличения температуры нагрева осадков до 1300 °С в воздушной атмосфере является увеличение температуры $t \rightarrow m$ превращения до 890 °С. Повышение скорости охлаждения до 50 °С/мин образцов, нагретых предварительно до 450 °С, приводит к ~ 20 %-ному снижению содержания фазы $m-ZrO_2$ в синтезированных порошках независимо от среды, применявшейся для отмывки осадков.

5. Введение соединения $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ в смесь порошков $m-ZrO_2$ и $\alpha-Al_2O_3$ на этапе ее диспергирования приводит к формированию в структуре спеченной керамики пластинчатых кристаллов гексаалюмината церия ($CeAl_{11}O_{18}$). Образование химического соединения $CeAl_{11}O_{18}$ обусловлено недостатком кислорода при свободном спекании алюмоциркониевых компактов в воздушной атмосфере.

6. При увеличении в спеченной алюмоциркониевой керамике количества высокодисперсного диоксида циркония (не содержащего оксидов-стабилизаторов и полученного методом осаждения из 1 М водных растворов оксихлорида циркония с отмывкой осадка изопропиловым спиртом) с 10 до 20 об. % доля метастабильной фазы $t-ZrO_2$ снижается с 6 до 2 об. %. Присутствие в структуре алюмоциркониевой керамики, полученной свободным спеканием, микроскоплений ZrO_2 -составляющей является одним из факторов, оказывающих отрицательное влияние на сохранение фазы $t-ZrO_2$. Наиболее высокие значения предела прочности и критического коэффициента интенсивности напряжений зафиксированы при исследовании материала, содержащего 10 об. % ZrO_2 . Совокупное влияние мелкозернистой структуры и метастабильной тетрагональной модификации диоксида циркония, способствует повышению предела прочности керамики в 1,8 раза и трещиностойкости на 30 % по сравнению с алюмооксидной керамикой.

7. С использованием технологии холодного изостатического прессования порошков, гранулированных распылительной сушкой, и последующего свободного спекания компактов получен керамический материал на основе оксида алюминия, упрочненного 15 об. % диоксида циркония, характеризующийся комплексом высоких механических свойств (прочность при изгибе – 820 МПа; критический коэффициент интенсивности напряжений – 5,4 МПа $\cdot\sqrt{м}$ (по методу $SEVNB$), микротвердость – 1900 НВ $_{0,5}$). Высокие показатели механических свойств материала обеспечиваются формированием в нем субмикроструктурной зеренной структуры и присутствием 10,5 об. % метастабильной фазы $t-ZrO_2$. Сохранение в структуре алюмоциркониевой керамики тетрагонального диоксида циркония обусловлено влиянием алюмооксидной матрицы и легированием ZrO_2 -составляющей 2 мол. % диоксида церия.

8. На основании анализа процесса низкотемпературной деградации Al_2O_3 –

$3Y-ZrO_2$ -керамик, содержащих 20–85 об. % Al_2O_3 , показано, что материалы такого типа характеризуются высокой стабильностью фазового состава в условиях воздействия водяного пара. Это позволяет рекомендовать их для использования в области биомедицины для изготовления эндопротезов коленного и тазобедренного суставов.

9. С учетом результатов проведенных исследований разработаны керамические материалы биомедицинского назначения, характеризующиеся высоким комплексом механических свойств. Получен патент на новый керамический материал на основе оксидов алюминия и циркония (патент *RU189195U1*), в котором реализован комбинированный механизм упрочнения. Разработанные при выполнении диссертации материалы и технологии изготовления изделий используются акционерным обществом «НЭВЗ-КЕРАМИКС» при производстве эндопротезов тазобедренных и коленных суставов.

10. Технологические решения, обоснованные при выполнении диссертационной работы и обеспечивающие получение высокопрочной керамики, опробованы при изготовлении поверхностно-упрочненных штоков плунжерных насосов в АО «Геологика» и ООО «Гло-Бел лаб». Результаты проведенных исследований используются при реализации учебного процесса в Новосибирском государственном техническом университете. С учетом найденных в работе решений получены патенты Российской Федерации на состав и технологию изготовления режущей керамики на основе оксида алюминия, упрочненного карбонитридом титана (*RU2707216C1* и *RU2741032C1*).

Перспективы дальнейшей разработки темы

Представленные в диссертационной работе результаты исследований позволяют рекомендовать разработанные материалы для изготовления изделий, эксплуатирующихся в тяжелых условиях внешнего нагружения. Перспективным направлением развития темы диссертационного исследования является разработка керамик на основе ZrO_2 с градиентной структурой. Предполагается, что изменение «трансформируемости» тетрагональной фазы в направлении от поверхности вглубь материала позволит получать керамические изделия с благоприятным сочетанием механических характеристик. Разработка способов аддитивного производства материалов на основе диоксида циркония и развитие исследований в данной области позволит в будущем получать высокопрочные керамические изделия сложной формы.

Список основных научных публикаций по теме диссертации:

Статьи в рецензируемых научных изданиях, входящих в список ВАК

1. Структура и механические свойства керамических материалов системы $Al_2O_3-ZrO_2$ / С. В. Веселов, Н. С. Стукачева, Р. И. Кузьмин, Н. Ю. Черкасова, М. Ю. Перепёлкин, А. Л. Мызь // Научный вестник Новосибирского государственного технического университета. – 2016. – № 4 (65). – С. 207-217.

2. Эффективность использования нанодисперсного порошка диоксида циркония для упрочнения алюмооксидной керамики / Н. С. Стукачева, С. В. Веселов, Н. Ю. Черкасова, Р. И. Кузьмин, Н. А. Неупокоев, А. В. Фелюфьянова // Доклады Академии наук высшей школы Российской Федерации. – 2016. – № 4(33). – С. 33-42.

3. Влияние молекулярной массы технологической добавки ПЭГ на структуру и свойства $3Y-TZP$ керамики / Н. Ю. Черкасова, С. В. Веселов, А. В. Фе-

лофьянова, Р. И. Кузьмин, Р. А. Максимов, Р. Р. Хабиров // Огнеупоры и техническая керамика. – 2018. – № 11-12. – С. 9-15.

4. Влияние режимов предварительного свободного спекания Al_2O_3 -(3Y)ZrO₂ керамики на структуру и свойства заготовок для последующего ГИП / Р. И. Кузьмин, С. В. Веселов, Н. Ю. Черкасова, А. В. Феллофьянова, В. И. Квашнин, Е. Д. Зыкова // Огнеупоры и техническая керамика. – 2018. – № 11-12. – С. 16-21.

5. Дисперсность и реологические характеристики алюмооксидных суспензий, диспергированных в бисерной мельнице / Р. И. Кузьмин, Н. Ю. Черкасова, С. В. Веселов, А. В. Феллофьянова, Я. Г. Калугина, К. А. Антропова // Огнеупоры и техническая керамика. – 2019. – № 11-12. – С. 14-18.

6. Структура и трещиностойкость керамики на основе Al_2O_3 и ZrO₂ с добавкой SrAl₁₂O₁₉ / Н. Ю. Черкасова, А. А. Батаев, С. В. Веселов, Р. И. Кузьмин, Н. С. Стукачева, Т. А. Зимоглядова // Письма о материалах. – 2019. – Т.9, №2. – С. 179-184. (*представлена в Web of Science*)

7. Влияние процентного содержания SrAl₁₂O₁₉ на трещиностойкость алюмоциркониевой керамики / Н. Ю. Черкасова, А. А. Батаев, С. В. Веселов, Р. И. Кузьмин, А. В. Феллофьянова, Л. С. Чемерис // Огнеупоры и техническая керамика. – 2019. – № 4-5. – С. 18–23.

Статьи в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в базах данных Web of Science / Scopus

8. *Change of the phase composition and strength of Al₂O₃-ZrO₂-ceramic after hydro-thermal aging* / S. Veselov, R. Kuzmin, N. Cherkasova, N. Stukacheva, Y. Malyutina, V. Skiba // *Glass and Ceramics*. – 2018. – Vol. 74, iss. 11–12. – P. 415–419.

9. *Morphology of alumina granules obtained by spray freeze drying with twin-fluid atomization* / R. Kuzmin, S. Veselov, N. Cherkasova, V. Bataev // *International Journal of Applied Ceramic Technology*. – Vol. 18, iss. 5. – P. 1478–1489.

10. *Strontium hexaaluminate formation in alumina and alumina–zirconia matrixes* / R. I. Kuzmin, N. Y. Cherkasova, A. A. Bataev, S. V. Veselov, T. S. Ogneva, A. A. Ruktuev, A. V. Felofyanova // *Ceramics International*. – 2021. – Vol. 47, iss. 5. – P. 6854-6859.

11. *Structure and mechanical properties of ceramic materials based on alumina and zirconia with strontium hexaaluminate additives* / N. Cherkasova, S. V. Veselov, A. Bataev, R. Kuzmin, N. Stukacheva // *Materials Chemistry and Physics*. – 2021. – Vol. 259 – 123938.

Прочие издания

12. Разработка составов алюмоциркониевой керамики для изготовления режущих пластин / Н. Ю.Черкасова, Н. С. Стукачева, Р. И. Кузьмин, Е. А. Пурис // Инновации в машиностроении: сб. тр. X Междунар. научн.-практич. конф., Кемерово, 26 – 29 ноября. – Кемерово: Изд-во КузГТУ. – 2019. – С. 347-351

13. Влияние низкотемпературной деградациии на структуру и свойства керамических материалов, содержащих ZrO₂ / Р. И. Кузьмин, Н. Ю.Черкасова, Н. С. Стукачева // Инновации в машиностроении: сб. тр. X Междунар. научн.-практич. конф., Кемерово, 26 – 29 ноября. – Кемерово: Изд-во КузГТУ. – 2019. – С. 339-342

14. Исследование способов повышения плотности компактов оксидной биокерамики / А. В. Феллофьянова, Н. Ю. Черкасова, Р. И. Кузьмин, С. В. Веселов // Химические технологии функциональных материалов: материалы III Ме-

ждународной Российско-Казахстанской конф. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2017. – С. 185-187.

15. Влияние соединений ZrO_2 и $SrAl_{12}O_{19}$ на свойства оксидной керамики / Я. Г. Калугина, Р.И. Кузьмин, Н.Ю. Черкасова // Наука. Технологии. Инновации: сборник науч. тр. Всерос. науч. конф., Новосибирск, декабрь 2019 г. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2019. – Ч. 3. – С. 213-215.

Патенты:

1. Пат. № 179634 Российская Федерация, А61F2/38 (2006.01). Эндопротез коленного сустава / Веселов С. В., Тюрин А. Г., Рахимьянов Х. М., Иванцовский В. В., Скиба В. Ю., Медведко О. В., Семанцова Е. С., Аникеева И. Л., Черкасова Н. Ю., Кузьмин Р. И., Локтионов А. А., Рахимьянов А. Х., Батаев А. А., Батаев В. А.; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО Новосибирский государственный технический университет. – 2017135737; заявл. 06.10.2017, опубл. 21.05.2018, Бюл. № 15, 10 с.

2. Пат. № 189195 Российская Федерация, С04В 35/119 (2019.02), С04В 35/78 (2019.02), С04В 35/6455 (2019.02). Керамический композиционный материал / Веселов С. В., Тюрин А. Г., Рахимьянов Х. М., Иванцовский В. В., Медведко О. В., Кузьмин Р. И., Аникеева И. Л., Черкасова Н. Ю., Локтионов А. А., Рахимьянов А. Х., Батаев В. А., Рахимьянов К. Х., Смирнов А. И.; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО Новосибирский государственный технический университет. – 2018139642; заявл. 12.11.2018, опубл. 15.05.2019, Бюл. № 14, 10 с.

3. Пат. № 2707216 Российская Федерация, С01G23/002 (2019.08), С01В32/921 (2019.08), С01В21/072 (2019.08), С01В21/0765 (2019.08), С30В29/38 (2019.08), С01F7/02 (2019.08). Способ получения композиционного материала на основе Al_2O_3-TiCN / Веселов С. В., Янпольский В. В., Тюрин А. Г., Черкасова Н. Ю., Батаев В. А., Буров В. Г., Кузьмин Р. И., Квашнин В.И., Зыкова Е.Д., Карпович З. А., Фелюфьянова А. В., Виноградов А. А., Максимов Р. А., Батаев А. А. заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО Новосибирский государственный технический университет. – 2019130481; заявл. 27.09.2019, опубл. 25.11.2019, Бюл. № 33, 12 с.

4. Пат. № 2741032 Российская Федерация, С22С29/12 (2020.08), В22F3/12 (2020.08), С04В35/103 (2020.08), С01G23/00 (2020.08). Способ получения высокоплотного композиционного материала на основе Al_2O_3-TiCN / Веселов С. В., Янпольский В. В., Карагедов Г. Р., Тюрин А. Г., Кузьмин Р. И., Лазарев А. О., Квашнин В. И., Зыкова Е.Д., Карпович З. А., Виноградов А. А., Максимов Р. А., Батаев В. А., Батаев А. А., Буров В. Г.; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО Новосибирский государственный технический университет. – 2020115139; заявл. 30.04.2020, опубл. 22.01.2021, Бюл. № 3, 16 с.

Отпечатано в типографии Новосибирского
государственного технического университета
630073, г. Новосибирск, пр. К. Маркса, 20,
Тел./факс: (383)346-08-57

формат 60x84 1/16, объем 1,25 п.л., тираж 100 экз.
заказ № 897 подписано в печать 12.04.2022 г.