

06

Влияние технологии спекания на структуру и свойства композиционной керамики на основе оксида алюминия, содержащей гексаалюминат бария

© Н.Ю. Черкасова¹, К.А. Антропова¹, Р.И. Кузьмин¹, Н.С. Александрова¹, Д.В. Дик²

¹ Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия

² Институт теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: cherkasova.2013@corp.nstu.ru

Поступило в Редакцию 6 марта 2025 г.

В окончательной редакции 10 апреля 2025 г.

Принято к публикации 10 апреля 2025 г.

Исследована композиционная керамика на основе оксида алюминия с 15 mass% гексаалюмината бария, полученная горячим прессованием, свободным и электроискровым спеканием. Наиболее высокая относительная плотность ($97.5 \pm 0.2\%$ от теоретической) получена для композита, спеченного горячим прессованием. Наименьший средний размер Al_2O_3 -зерен ($0.9 \pm 0.1 \mu\text{m}$) наблюдается у материала, полученного свободным спеканием. Наиболее высокой трещиностойкостью ($5.7 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$) обладают материалы, полученные свободным спеканием и горячим прессованием. В композите, полученном свободным спеканием, высокие значения трещиностойкости обусловлены формированием структуры с равномерно распределенными призматическими зернами гексаалюмината бария и реализацией различных механизмов повышения трещиностойкости (огибание и разрушение пластин, отклонение траектории распространения трещины).

Ключевые слова: горячее прессование, электроискровое спекание, свободное спекание, гексаалюминат бария, трещиностойкость.

DOI: 10.61011/PJTF.2025.13.60706.20310

Композиционная керамика на основе оксида алюминия, содержащая гексаалюминаты различного химического состава, представляет интерес благодаря сочетанию высокой твердости, износостойкости, химической и термической стойкости [1]. Потенциальной областью применения подобных материалов является инструментальная промышленность (например, изготовление сменных режущих пластин). Использование оксида алюминия обеспечивает высокую твердость и износостойкость, а гексаалюминаты значительно повышают трещиностойкость материалов [2]. В настоящее время особый интерес исследователей вызывает изучение влияния гексаалюмината бария на свойства оксидной керамики. Считается, что данное соединение обладает большей термической стабильностью в сравнении с гексаалюминатами другого химического состава [3]. Кроме того, данное соединение наименее исследовано.

Следует отметить, что гексаалюминаты формируются *in situ* в процессе спекания, так как их кристаллы имеют призматическую форму и их введение в исходную порошковую смесь является нецелесообразным ввиду высокой вероятности разрушения пластин в процессе помола или прессования. По этой причине в качестве исходных гексаалюминатообразующих добавок используют оксиды, карбонаты или нитраты, которые при нагреве до высоких температур начинают взаимодействовать с оксидом алюминия [4]. На особенности структурообразования призматических зерен гексаалюминатов значимое влияние могут оказывать условия спекания. Так,

изучение особенностей формирования гексаалюмината бария в процессе спекания без давления, при приложении внешнего давления и при пропускании тока через образец представляет особый интерес. Таким образом, целью настоящей работы является изучение влияния технологий свободного спекания, горячего прессования и электроискрового спекания на особенности структурообразования гексаалюмината бария в алюмооксидной матрице и соответственно на изменение плотности, пористости, твердости и трещиностойкости полученных композитов.

Порошки оксида алюминия (чистота 99 %, средний размер частиц $140 \pm 50 \text{ nm}$) и оксида бария (чистота 99 %, средний размер частиц $2.7 \pm 0.6 \mu\text{m}$) использовали для получения экспериментальных композиционных материалов. Подготавливали суспензии с 50 % содержания жидкости для диспергирования исходных порошков. Содержание оксида бария составляло 3 mass% из расчета формирования 15 mass% гексаалюмината бария в спеченных материалах. Расчетное содержание гексаалюмината бария обусловлено литературными данными, согласно которым более высокая доля гексаалюминатов может привести к снижению трещиностойкости вследствие высокой пористости материалов [5]. Получение композитов с меньшим содержанием гексаалюмината бария в данном случае является нецелесообразным ввиду возможного затруднения оценки влияния непосредственно добавки на свойства исследуемых материалов. Диспергирование проводили в шаровой мельнице в

течение 10 h. Использовали мелющие тела из оксида алюминия диаметром 3 mm. После диспергирования в суспензии, подготовленные для получения материала методом свободного спекания, вводили связующее — поливиниловый спирт и пластификатор полиэтиленгликоль. Подготавливали гранулированный порошок путем сушки суспензии на плите с последующим измельчением и просеиванием полученных гранул. Далее гранулированный порошок размером 100–250 μm формовали одноосным прессованием при давлении 100 МПа. Суспензии, полученные для последующего горячего прессования и электроискрового спекания материалов, высушивали при температуре, не превышающей 100 °C.

Свободное спекание спрессованных образцов в форме балочек проводили в трубчатой печи при температуре 1520 °C в течение 2 h. Горячее одноосное прессование проводили на установке, изготовленной Конструкторско-технологическим институтом научного приборостроения СО РАН в Институте теоретической и прикладной механики НГТУ, при температуре 1520 °C и давлении 20 МПа в течение 20 min. Электроискровое спекание проводили на установке MS-1 при температуре 1500 °C под давлением 17 МПа в течение 5 min.

Кажущуюся плотность и открытую пористость спеченных материалов определяли методом гидростатического взвешивания в соответствии с ГОСТ 2409–2014. Кажущуюся плотность рассчитывали как отношение массы сухого образца к разнице масс пропитанного водой образца и образца, погруженного в жидкость. Рентгенофазовый анализ проводили с использованием дифрактометра ADVIN PowDix600 в $\text{CuK}_{\alpha 1+2}$ -излучении. Для идентификации фаз использовали базу данных ICDD PDF 4+. Для проведения структурных исследований на растровом электронном микроскопе Carl Zeiss EVO 50, оснащенный приставкой для микрорентгено-спектрального анализа, подготавливали шлифы по стандартной технологии. Термическое травление проводили на 200 °C ниже температуры спекания. Для улучшения проводимости перед исследованиями на образцы наносили тонкий слой золота на напылительной установке DSCR.

Твердость по Виккерсу и трещиностойкость методом индентирования измеряли на твердомере SV-50A при нагрузке 2 kg для материалов, полученных электроискровым спеканием, и 5 kg для материалов, полученных свободным спеканием и горячим прессованием. Нагрузку выбирали эмпирически из расчета формирования длин трещин, достаточных для измерения трещиностойкости. Для расчета критического коэффициента интенсивности напряжений использовали следующую формулу [6]:

$$K_{Ic} = 0.048 \left(\frac{c}{a} \right)^{-0.5} \left(\frac{H_v}{E\Phi} \right)^{-0.4} \frac{H_v a^{0.5}}{\Phi} [\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}],$$

где H_v — твердость [GPa], E — модуль Юнга [GPa], a — полудиagonal отпечатка [μm], c — длина радиальной

трещины, измеренная из центра отпечатка [μm], Φ — константа ($\Phi = 3$).

Методом рентгенофазового анализа установлено, что во всех материалах присутствуют фазы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Ba}_{0.83}\text{Al}_{11}\text{O}_{17.33}$ (рис. 1). Таким образом, показано, что процессы фазообразования гексаалюмината бария завершились во всех материалах. Технологии спекания на формирование фазового состава влияния не оказали.

Свойства исследуемых материалов приведены в таблице. Наиболее высокие значения плотности относительно теоретической зафиксированы у композиционной керамики, полученной горячим прессованием. Наиболее низким значением кажущейся плотности характеризуется свободноспеченный композит. Данная зависимость показывает эффективность применения технологий спекания под давлением для получения высокоплотной керамики. С другой стороны, наибольшее значение открытой пористости зафиксировано у материала, подготовленного по технологии электроискрового спекания.

Структурные исследования позволили установить особенности зеренного строения материалов (рис. 2). Во всех материалах присутствуют равноосные темные зерна оксида алюминия и светлые зерна призматической формы, согласно данным микрорентгеноспектрального анализа, состоящие из элементов Ba, O и Al и соответственно являющиеся гексаалюминатом бария (рис. 2, d). Самое низкое значение среднего размера зерен оксида алюминия ($0.9 \pm 0.1 \mu\text{m}$) наблюдается у материала, полученного свободным спеканием, а самое высокое ($1.5 \pm 0.1 \mu\text{m}$) при электроискровом спекании керамики. Отмеченные особенности свидетельствуют об интенсификации процессов спекания при приложении давления и пропускании электрического тока через образец.

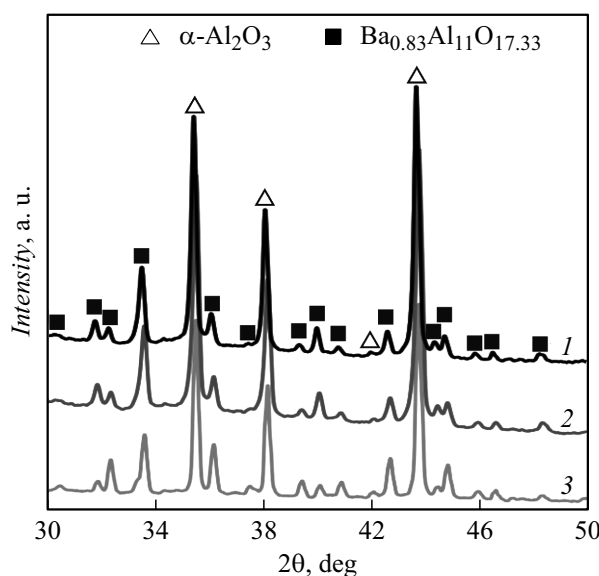


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы исследуемых материалов, полученных по различным технологиям: 1 — горячим прессованием, 2 — электроискровым спеканием, 3 — свободным спеканием.

Свойства исследуемых спеченных материалов

Технология спекания	Кажущаяся плотность, g/cm^3	Плотность относительно теоретической, %	Открытая пористость, %	Твердость, $\text{H}_{\text{v}2}$	Критический коэффициент интенсивности напряжений, $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$
Горячее прессование	3.91 ± 0.02	97.5 ± 0.2	0.4 ± 0.1	1740 ± 33	5.7 ± 0.1
Электроискровое спекание	3.86 ± 0.03	96.4 ± 0.4	2.1 ± 0.1	2085 ± 33	4.9 ± 0.1
Свободное спекание	3.84 ± 0.03	95.8 ± 0.4	0.2 ± 0.1	1840 ± 16	5.7 ± 0.1

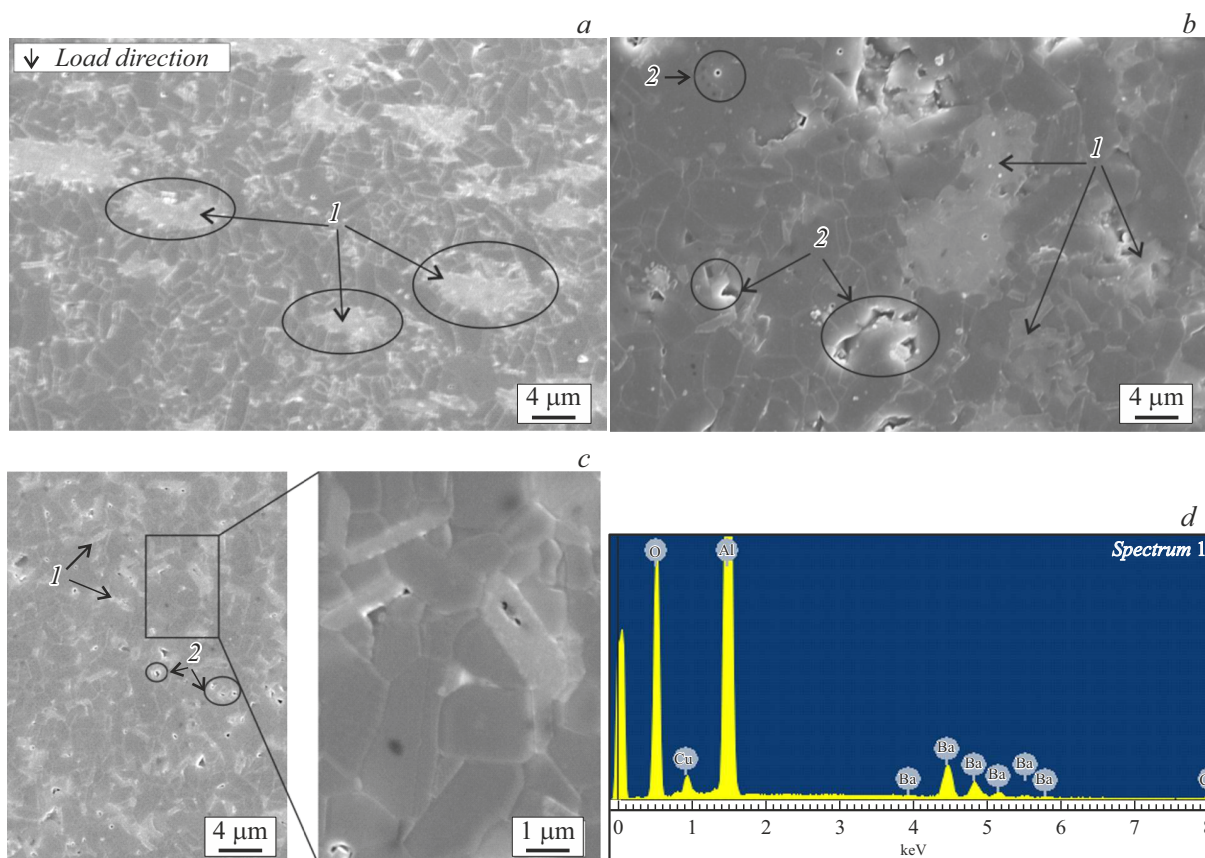


Рис. 2. Структура композиционной керамики на основе оксида алюминия, содержащей гексаалюминат бария, полученной по различным технологиям: *a* — горячим прессованием, *b* — электроискровым спеканием, *c* — свободным спеканием; *d* — данные микрорентгеноспектрального анализа, полученного для области скоплений светлых пластин. 1 — пластины гексаалюмината бария, 2 — поры.

Наблюдаются явные различия формирования пластин гексаалюмината бария в структуре композитов в зависимости от технологии спекания. Так, в материалах, полученных по технологии горячего прессования, сформировались скопления гексаалюмината бария длиной до $8 \mu\text{m}$, ориентированные в поперечном направлении относительно прикладываемой нагрузки при прессовании. На рис. 2, *a* направление приложения нагрузки отмечено стрелкой.

Для материала, полученного методом электроискрового спекания (рис. 2, *b*), также наблюдается наличие

скоплений гексаалюмината бария, однако присутствует большее количество отдельно расположенных пластин. Ориентация зерен гексаалюмината бария не зависит от направления приложения нагрузки. В структуре свободноспеченного материала пластинчатые зерна распределены наиболее равномерно, крупных скоплений не наблюдается. Как показано на рис. 2, *c* на увеличенном изображении структуры, некоторые из пластин состоят из двух слоев, т. е. в процессе спекания происходило объединение двух пластин вдоль их базисной плоскости [7]. В другом случае вдоль пластин гексаалюмината бария

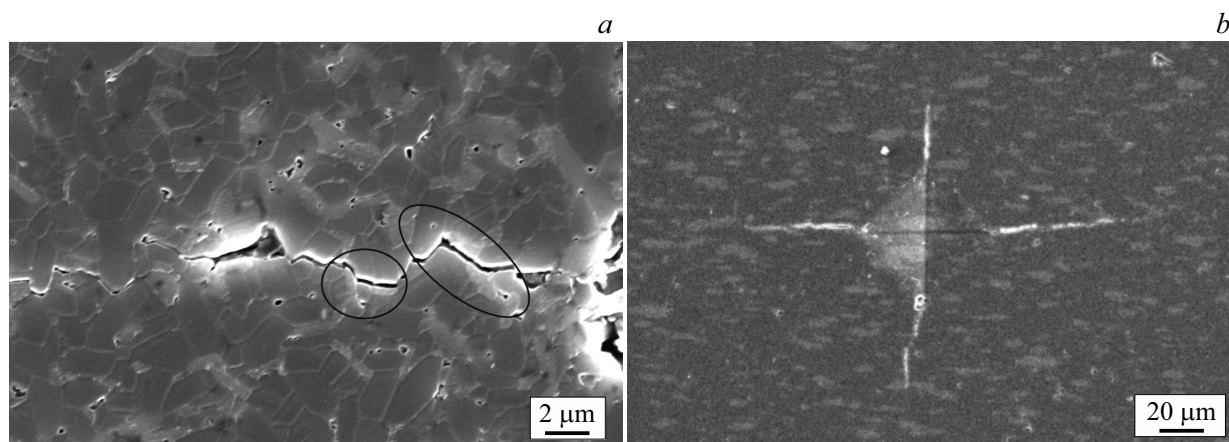


Рис. 3. *a* — увеличенное изображение распространения трещины в материале, полученном свободным спеканием; *b* — отпечаток укола с трещинами в материале, полученном горячим прессованием.

наблюдаются микротрещины, наличие которых связано с различными коэффициентами теплового линейного расширения пластин и Al_2O_3 -зерен матрицы.

В свободноспекенном материале наблюдается наибольшее количество пор в структуре. Однако их размер значительно меньше, чем у пор, присутствующих в композите, полученном электроискровым спеканием. Вероятно, более крупные размеры межзеренных пор связаны с большим размером зерен оксида алюминия. Это объясняет более высокую открытую пористость материала в сравнении с материалами, полученными свободным спеканием и горячим прессованием.

Значения критического коэффициента интенсивности напряжений композитов, полученных свободным спеканием и горячим прессованием, одинаковы и составляют $5.7 \pm 0.1 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$. Для керамики на основе оксида алюминия данные значения считаются высокими [8]. Структура в обоих материалах различная, следовательно, причины формирования высокой трещиностойкости отличаются. Для материала, полученного свободным спеканием, вероятно, это связано с равномерным распределением пластин гексаалюмината бария и реализацией различных механизмов повышения трещиностойкости, включающих отклонение траектории ее распространения, огибание и разрушение пластин (рис. 3). Особенно явно проявляется механизм отклонения траектории распространения трещины, который считается одним из наиболее эффективных механизмов повышения трещиностойкости, однако проявляется не во всех материалах [9]. На рис. 3, *a* пример его реализации выделен овалом. При этом твердость данного материала наиболее низкая, что также может объясняться влиянием гексаалюмината бария и наличием большого количества пор. Наиболее высокой твердостью обладает материал, полученный электроискровым спеканием.

Для материала, полученного горячим прессованием, наблюдается остановка трещин в областях скопления пластин гексаалюмината бария. В данном случае обра-

зовался композиционный материал, упрочненный ориентированными преимущественно в одном направлении скоплениями пластин гексаалюмината бария. Материал с подобной структурой может быть рекомендован для использования в ограниченных областях применения, так как свойства такого материала могут меняться в зависимости от его ориентации относительно приложения нагрузки. Так, согласно снимкам (рис. 3, *b*), трещина, распространяющаяся в поперечном направлении относительно пластин гексаалюмината бария, „увязает“ и останавливается в светлых областях. При распространении трещин в продольном направлении зерна гексаалюмината бария не являются препятствием для ее распространения. Следует отметить, что длина трещин, распространяющихся в поперечном направлении, меньше.

Таким образом, проведенное сравнительное исследование влияния различных технологий спекания на структуру и свойства композитов оксид алюминия–гексаалюминат бария позволило выявить ряд особенностей. При реализации технологии горячего прессования наблюдается формирование скоплений пластин, ориентированных поперечно направлению прикладываемой нагрузки. При электроискровом спекании композита ориентация зерен гексаалюмината бария не зависит от направления приложения нагрузки. Наиболее высокой трещиностойкостью обладают материалы, полученные свободным спеканием и горячим прессованием. Критический коэффициент интенсивности напряжений для обоих материалов составляет $5.7 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$. Для композита, полученного свободным спеканием, это обусловлено формированием структуры с равномерно распределенными призматическими зернами гексаалюмината бария и реализацией различных механизмов повышения трещиностойкости, таких как огибание и разрушение пластин, а также отклонение траектории распространения трещины. Такой материал наиболее перспективен для применения в промышленности.

Благодарности

Исследования проведены на оборудовании ЦКП „Структура, механические и физические свойства материалов“ НГТУ.

Горячее прессование выполнено с использованием оборудования ЦКП „Механика“ Института теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича СО РАН.

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-79-00256 (<https://rscf.ru/project/24-79-00256/>).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] L.I. Podzorova, A.A. Il'icheva, V.P. Sirotinkin, O.S. Antonova, A.S. Baikin, V.E. Kutuzova, O.I. Pen'kova, *Glass Ceram.*, **78**, 231 (2021). DOI: 10.1007/s10717-021-00385-x
- [2] J. Heveling, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **62**, 2353 (2023). DOI: 10.1021/acs.iecr.2c03007
- [3] L. Liu, Y. Takasu, T. Onda, Z.C. Chen, *Ceram. Int.*, **46** (3), 3738 (2020). DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.10.095
- [4] M. Tian, X.D. Wang, T. Zhang, *Catal. Sci. Technol.*, **6** (7), 1984 (2016). DOI: 10.1039/C5CY02077H
- [5] R. Guo, D. Guo, Y. Chen, Z. Yang, Q. Yuan, *Ceram. Int.*, **28** (7), 699 (2002). DOI: 10.1016/S0272-8842(02)00031-7
- [6] K. Niihara, R. Morena, D.P.H. Hasselman, *J. Mater. Sci. Lett.*, **1** (1), 13 (1982). DOI: 10.1007/BF00724706
- [7] R. Kuzmin, N. Cherkasova, A. Bataev, S. Veselov, T. Ogneva, A. Ruktuev, A. Felofyanova, *Ceram. Int.*, **47** (5), 6854 (2021). DOI: 10.1016/j.ceramint.2020.11.029
- [8] A.M. Abyzov, *Refract. Ind. Ceram.*, **60** (1), 24 (2019). DOI: 10.1007/s11148-019-00304-2
- [9] Z.D.I. Sktani, N.A. Rejab, A.F.Z. Rosli, A. Arab, Z.A. Ahmad, *J. Rare Earths*, **39**, 844 (2021). DOI: 10.1016/j.jre.2020.06.005