

А.О. Жигачев
Ю.И. Головин
А.В. Умрихин
В.В. Коренков
А.И. Тюрин
В.В. Родаев
Т.А. Дьячек
Б.Я. Фарбер

материалов и технологий

Высокотехнологичная
наноструктурная
керамика на основе
диоксида циркония

Изд-е 2-е, испр. и доп.
Под общей редакцией
Ю.И. Головина



ТЕХНОСФЕРА



МИР материалов и технологий

Высокотехнологичная
наноструктурная
керамика на основе
диоксида циркония

Изд-е 2-е, испр. и доп.

А.О. Жигачев, к.ф.-м.н.

Ю.И. Головин, д.ф.-м.н., профессор

А.В. Умрихин, к.ф.-м.н.

В.В. Коренков, к.ф.-м.н., доцент

А.И. Тюрин, к.ф.-м.н., доцент

В.В. Родаев, к.ф.-м.н.

Т.А. Дьячек

Б.Я. Фарбер, к.ф.-м.н.

Под общей редакцией
заслуженного деятеля науки РФ,
профессора Ю.И. Головина

ТЕХНОСФЕРА
Москва
2020

В93 Высокотехнологичная наноструктурная керамика

**на основе диоксида циркония / Жигачев А.О., Головин Ю.И., Умрихин А.В.,
Коренков В.В., Тюрин А.И., Родаев В.В., Дьячек Т.А., Фарбер Б.Я.**

Под общей редакцией Ю.И. Головина.

Издание 2-е, испр. и доп.

М.: ТЕХНОСФЕРА, 2020. – 370 с. ISBN 978-5-94836-607-4

Использование бадделита особенно важно в рамках программы импортозамещения и повышения конкурентоспособности отечественной продукции.

В книге обобщены данные по возможному химическому составу, кристаллической и микроструктуре, а также свойствам керамических материалов на основе диоксида циркония. Рассмотрены наиболее развитые технологии получения этих керамик и композитов на их основе. Особое внимание уделено состоянию и перспективам практического применения циркониевых керамик в Российской Федерации. Монография состоит из четырех частей, каждая из которых освещает определенную область вопросов, связанных с керамическими материалами. Проведено детальное сравнение достоинств и недостатков керамики на основе диоксида циркония с существующими аналогами. Авторами приведен ряд оригинальных результатов по синтезу и исследованию физико-механических свойств наноструктурных инженерных циркониевых керамик на основе отечественного сырья – природного минерала бадделита, который в 6–7 раз дешевле традиционного циркониевого сырья (синтетического диоксида циркония), закупаемого сейчас за рубежом.

Книга написана коллективом авторов, имеющих опыт в области создания, исследования и реализации материалов и изделий на основе как химически чистого диоксида циркония, так и природного бадделита с примесями. Рабочая группа включает в себя специалистов-материаловедов и технологов, представляющих две компании – НИИ «Нанотехнологии и наноматериалы» Тамбовского государственного университета имени Г.Р. Державина и совместное российско-американское предприятие ООО «Циркоа-РУС» – подразделение компании Zircoa Inc., которая вот уже в течение 65 лет разрабатывает и изготавливает изделия на основе диоксида циркония и на данный момент является лидером в производстве широкого спектра продуктов для различных отраслей индустрии. Миссия ООО «Циркоа-РУС» состоит в поставке циркониевой керамики высокого класса, которая позволит российской промышленности расширить границы существующих технологий.

Книга будет интересна широкому кругу читателей: от студентов естественно-научных специальностей до инженеров, технологов и медицинских работников, связанных с практическим применением циркониевой керамики.

Разработка методов синтеза, получение и подготовка оригинальных керамических образцов на основе бадделита выполнены **при поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 16-19-10405)**. Оработка методик исследования и определение физико-механических характеристик осуществлены **при поддержке гранта Министерства образования и науки Российской Федерации (проект № 16.2100.2017/ПЧ)**.

Разработка и реализация новых подходов и методов термографической диагностики и контроля осуществлены **при поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 20-19-00602)**.

© Жигачев А.О., Головин Ю.И., Умрихин А.В., Коренков В.В.,

Тюрин А.И., Родаев В.В., Дьячек Т.А., Фарбер Б.Я, 2020

© АО «РИЦ «ТЕХНОСФЕРА», оригинал-макет, оформление, 2020

Содержание

Предисловие	7
-------------------	---

ЧАСТЬ I

ДИОКСИД ЦИРКОНИЯ КАК ОСНОВА СОВРЕМЕННЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

ГЛАВА 1. КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ	12
1.1. Краткая история развития технологии керамики	12
1.2. Современные керамические материалы	16
1.3. Классификация керамических материалов	18
1.4. Особенности керамических материалов на основе диоксида циркония	25
<i>Список литературы к главе 1</i>	<i>32</i>
 ГЛАВА 2. СОСТАВ И ТИПЫ МИКРОСТРУКТУР КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ZrO_2	 36
2.1. Полностью стабилизированная структура	36
2.2. Частично стабилизированная структура	41
2.3. Поликристаллический тетрагональный диоксид циркония	44
2.4. Волокнистые керамические материалы	48
<i>Список литературы к главе 2</i>	<i>49</i>
 ГЛАВА 3. ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ZrO_2 КЕРАМИК	 54
3.1. Огнеупоры	56
3.1.1. Кирпичи, пластины, трубы из зернистой (пористой) керамики, элементы свода печи, блоки горелок	57
3.1.2. Тигли	59
3.1.3. Стаканы-дозаторы и плиты шиберных затворов для непрерывной разливки стали	60
3.2. Инженерная керамика	64
3.2.1. Вкладыши (втулки) для буровых насосов	64
3.2.2. Элементы запорной арматуры	66
3.2.3. Мелющие тела	67
3.2.4. Экструзионные матрицы	68
3.2.5. Медицинская керамика (биокерамика)	69

3.3. Функциональная керамика	70
3.3.1. Кислородные датчики	71
3.3.2. Твердооксидные топливные элементы	73
3.4. Основные рынки	74
Список литературы к главе 3	75

ЧАСТЬ II

МЕТОДЫ И ТЕХНОЛОГИИ СИНТЕЗА ЦИРКОНИЕВОЙ КЕРАМИКИ

ГЛАВА 4. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРОШКОВ	79
4.1. Химические способы	79
4.1.1. Гидротермальный синтез	80
4.1.2. Метод соосаждения гидроксидов	85
4.1.3. Золь-гель метод	85
4.1.4. Газофазный синтез	89
4.1.5. Микроэмульсионный синтез	92
4.2. Механохимический способ	94
4.3. Термохимический способ получения ZrO_2	100
4.4. Электроплавленный диоксид циркония	105
Заключение	108
Список литературы к главе 4	109

ГЛАВА 5. ФОРМОВАНИЕ ИЗДЕЛИЙ	113
5.1. Сухое прессование	114
5.2. Прессование с использованием ультразвука	116
5.3. Горячее прессование	117
5.4. Изостатическое прессование	120
5.5. Формование экструзией	125
5.6. Литье под давлением	126
5.7. Шликерное литье	127
5.8. Быстрое прототипирование — 3D-печать	129
5.9. Электроформование	130
5.10. Получение объемной высокопористой керамики	143
Список литературы к главе 5	155

ГЛАВА 6. СПЕКАНИЕ КЕРАМИКИ	159
6.1. Традиционное спекание в печах	159
6.2. Микроволновое спекание	165
6.3. Гибридное спекание	168
6.4. Искровое плазменное спекание	170
Список литературы к главе 6	173

ЧАСТЬ III

СВОЙСТВА ЦИРКОНИЕВЫХ КЕРАМИК

ГЛАВА 7. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦИРКОНИЕВЫХ КЕРАМИК	177
7.1. Термомеханические свойства	177
7.1.1. Кратковременная прочность керамик при служебной температуре	177
7.1.2. Температура деформации под нагрузкой	179
7.1.3. Ползучесть циркониевых керамик при высоких температурах	181
7.2. Теплофизические свойства	183
7.2.1. Теплоемкость керамик на основе диоксида циркония	183
7.2.2. Теплопроводность керамических материалов	185
7.2.3. Температуропроводность циркониевых керамик	193
7.2.4. Термическое расширение керамик	193
7.3. Термические свойства	198
7.3.1. Огнеупорность	200
7.3.2. Термостойкость	201
7.3.3. Термическое старение циркониевых керамик	206
7.4. Новые подходы и методы термографической диагностики и контроля ...	209
7.4.1. Аппаратура и методы	211
7.4.2. Определение кинетических теплофизических характеристик	215
7.4.3. Контроль оболочек, трубопроводов, сосудов с помощью точечного нагрева	227
7.5. Электрические свойства	230
7.6. Коррозионно-химические свойства диоксида циркония	233
Заключение	235
<i>Список литературы к главе 7</i>	<i>236</i>
 ГЛАВА 8. СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРО- И НАНОМЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТВЕРДЫХ ТЕЛ	 243
8.1. Введение	243
8.2. Локальные методы силового тестирования	246
8.3. Инструментальное индентирование — метод Оливера — Фарра	250
8.4. Масштабный эффект в твердости	257
8.5. Динамическое наноиндентирование — метод CSM	260
8.6. Одноосное деформирование микростолбиков	263

8.7. Наноструктурная керамика	265
8.8. Краткая теория хрупкого разрушения. Трещинообразование в хрупких материалах	268
8.9. Трение и износ в керамиках	286
Список литературы к главе 8	290

ГЛАВА 9. ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦИРКОНИЕВЫХ КЕРАМИК	303
9.1. Механические свойства традиционной TZP керамики	303
9.2. Основные свойства бадделеитовой Ca-TZP керамики	307
9.3. Роль примеси SiO ₂ в бадделеите	318
Список литературы к главе 9	319

ЧАСТЬ IV

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ZrO₂

ГЛАВА 10. КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ С ОБЪЕМНЫМ НАПОЛНИТЕЛЕМ	324
10.1. Композиционные материалы с дисперсным наполнителем	325
10.2. Термические микронапряжения и упрочнение композиционных материалов	329
10.3. Дисперсные композиционные материалы на основе диоксида циркония	334
Список литературы к главе 10	345

ГЛАВА 11. КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ZrO₂ С 2D И 1D НАПОЛНИТЕЛЯМИ	348
11.1. Композиционные материалы с пластинчатым наполнителем	348
11.2. Композиционные материалы с волокнистым наполнителем	357
11.3. Заключение	363
Список литературы к главе 11	365

Заключение	368
-------------------------	------------

Предисловие

Развитие науки, растущие потребности техники и появившиеся в последние несколько десятков лет возможности нанотехнологий привели к созданию огромного количества принципиально новых материалов и улучшению характеристик уже существующих. Появились новые классы наноматериалов (в частности, низкоразмерные — нульмерные, одномерные и двумерные), многочисленные усовершенствованные металлические сплавы конструкционного, инструментального и специального назначений, новые полимеры и керамики с уникальными свойствами (в частности, проводящими и сверхпроводящими, магнитными, оптическими), композиты с металлическими, полимерными и керамическими матрицами (в том числе с наноразмерными наполнителями).

Скачок в развитии керамических материалов следует отметить отдельно. В середине XX века под словом «керамика» подразумевали в большинстве случаев твердые неметаллические системы преимущественно на основе различных силикатов (фарфор, фаянс, строительная керамика) и огнеупоры (магнезит, корунд). Сегодняшние представления о керамиках намного шире, что не в последнюю очередь вызвано созданием целого класса керамических материалов, не существовавших в середине прошлого века и обладающих разнообразными служебными свойствами: электрическими, магнитными, оптическими, механическими, термическими, химическими и биомедицинскими.

Отдельного внимания заслуживает современная высокотехнологичная керамика на основе диоксида циркония (ZrO_2), которая может быть использована в разных областях благодаря уникальному сочетанию свойств и возможности точного контроля структуры. Этот материал, к сожалению, известен и применяется в России преимущественно как огнеупорная керамика, тогда как возможные сферы его использования намного шире. Здесь можно перечислить лишь некоторые из них: стоматологические и ортопедические протезы, запорная арматура для хими-

ческой и металлургической промышленности, гильзы нефтяных насосов, вращающиеся уплотнения и подшипники, рабочие тела для шаровых мельниц, компоненты твердотельных топливных ячеек, датчики содержания кислорода в выхлопных газах и расплавленной стали. Отчасти такое положение дел обусловлено недостатком знаний и опыта разработки и производства таких материалов у инженерных работников, занятых в керамической индустрии. Другим тормозом более активного освоения циркониевой керамики в России является высокая стоимость сырья — химически чистого синтетического диоксида циркония, в основном импортируемого из зарубежья. Вследствие этих и других объективных и субъективных причин большинству специалистов кажется малооправданным масштабное применение циркониевой керамики в современных экономических условиях.

В настоящей монографии сделана попытка познакомить российского читателя с текущими и потенциальными применениями керамики на основе ZrO_2 , с особенностями структуры и свойств, с ее сильными и слабыми сторонами, а также с возможностями использования отечественной сырьевой базы для производства циркониевой керамики.

Отдельно рассмотрены разработанные авторами новые керамики инженерного назначения на основе отечественного минерального сырья — бадделеита, позволяющего обеспечить импортозамещение более дорогого (в 6—7 и более раз) синтетического диоксида циркония без ухудшения прочностных и служебных характеристик. Высокого качества керамики на основе бадделеита удастся добиться путем оптимизации всей технологической цепочки, но главным образом за счет перевода прекурсоров в наноструктурное состояние с размером зерен менее 100 нм. Это дает возможность перераспределения примеси по большой площади межзеренных и межфазных границ и спекания при пониженных температурах без существенного роста размеров зерна и с меньшими энергозатратами. Перевод сырья в нанодispersное состояние, помимо предотвращения значительного роста зерна и подавления негативного влияния примесей на свойства бадделеитовой керамики, позволяет достигать существенного энергосбережения и снижения стоимости оборудования.

Монография состоит из четырех частей, каждая из которых освещает определенную область вопросов, связанных с керамическими материалами, в основном с циркониевыми керамиками.

Часть I имеет вводный характер, она посвящена рассмотрению некоторых физических особенностей керамики, краткой истории развития керамических материалов и описанию особенностей керамики на основе ZrO_2 . Рассмотрены основные типы структур ZrO_2 , используемых в современных материалах на его основе, в частности описаны полностью и частично стабилизированные варианты фазовой структуры, а также более подробно — метастабильная поликристаллическая тетрагональная структура. Дано краткое описание применений циркониевой керамики в различных областях в качестве огнеупора, инженерного (конструкционного) материала, биосовместимых имплантатов, функционального материала с ионной проводимостью, нанокompозитов и высокопористых матриц различного назначения.

В части II подробнее рассмотрена наиболее широко применяемая поликристаллическая ZrO_2 керамика с большим содержанием метастабильной тетрагональной фазы: методы подготовки порошкового прекурсора, подходы к формованию и спеканию изделий, описаны основные служебные свойства этого вида ZrO_2 керамики. Отдельное внимание в этой части уделено возможностям изготовления инженерной керамики на основе отечественного сырья — минерала бадделеита, использование которого в России в настоящее время сводится главным образом к применению в качестве улучшающей добавки при производстве огнеупорных материалов. Различные примеси (обычно в количестве долей или единиц процентов), имеющиеся в природном бадделеите, взятом из рудника, препятствуют получению высокопрочной инженерной керамики из него с помощью традиционных технологий. В связи с этим подробно описываются имеющиеся на сегодняшний день представления о влиянии различных примесей, в том числе SiO_2 , TiO_2 , Fe_2O_3 , на структуру и свойства циркониевых керамик. Обсуждается ряд предположений о роли сложного состава примесей в особенностях структуры инженерных бадделеитовых керамик, а также способы нейтрализа-

ции их вредного влияния на прочность или даже их полезного использования.

Часть III посвящена физическим и механическим свойствам оксидных керамик (с акцентом на циркониевые), а также современным методам их определения, в том числе оригинальным, разработанным авторами.

Часть IV освещает вопросы, связанные с композиционными материалами на основе ZrO_2 . Здесь рассмотрены композиты ZrO_2 — металл, системы ZrO_2 — керамика, а также ряд экзотических материалов с матрицей ZrO_2 . Наиболее подробно описаны популярные композиты состава ZrO_2 — Al_2O_3 , получаемые на основе химически чистого преципитированного ZrO_2 , и перспективы получения подобных композиционных материалов с использованием бадделеита, содержащего некоторое количество примесей.

Книга написана коллективом авторов, включающим специалистов-материаловедов и технологов, представляющих две компании — НИИ «Нанотехнологии и наноматериалы» Тамбовского государственного университета имени Г.Р. Державина и совместное российско-американское предприятие Zircoa Rus, имеющие опыт в области создания, исследования и реализации материалов и изделий на основе как химически чистого диоксида циркония, так и природного бадделеита с примесями.

Монография предназначена для широкого круга читателей. Она может представлять интерес для преподавателей материаловедческих дисциплин и научных работников, желающих расширить свои представления о современных керамических материалах, и специалистов предприятий, занимающихся изготовлением керамики или активно использующих керамические изделия. Также книга может быть полезна для студентов физических, материаловедческих и инженерных специальностей.

Авторы благодарны за техническую помощь в подготовке книги к печати к.ф.-м.н. М.А. Умрихиной и аспирантке Т.С. Пирожковой.

ЧАСТЬ I

ДИОКСИД ЦИРКОНИЯ КАК ОСНОВА СОВРЕМЕННЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

ГЛАВА I

КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

I.1. Краткая история развития технологии керамики

Простейшие керамические материалы и технологии их получения были известны человечеству с древних времен — так, ручное перемешивание, формование и обжиг глины датируются 5-м тысячелетием до н.э. Развитие технологии обработки глины связано с появлением гончарного круга (приблизительно за 3500 лет до н.э.), а затем методов прессования глины в предварительно отоженных формах и обжига в закрытых печах. Глинобитные жилища, обожженные снаружи пламенем костров, — первый пример применения керамики в качестве строительного материала (IV—III вв. до н.э.) [1.1]. Керамические терракотовые архитектурные детали, черепицу, водопроводные трубы изготавливали как в Древней Греции, так и в Древнем Риме, где особенно развилось производство кирпича, из которого научились сооружать даже такие сложные конструкции, как своды перекрытий, мосты и акведуки. Само слово «керамика» пришло к нам из древнегреческого языка (*керамос* — обожженная глина, *керамике* — гончарное искусство).

Трудно однозначно и определенно назвать дату, когда на промышленную арену вышла керамика, которую теперь принято называть высокотехнологичной. По мере технического прогресса, с появлением и развитием промышленности среди керамических материалов формируется класс технической керамики. Понятие «керамика» начинает приобретать более широкое значение: помимо традиционных материалов, изготавливаемых из глин, к ней стали относить материалы, получаемые из оксидов, карбидов, нитридов и т.д. [1.2]. Вероятно, одной из первых разновидностей такой керамики был карбид кремния, произ-

водство которого одна из американских фирм начала почти 100 лет назад [1.3].

После завершения Второй мировой войны область применения технической керамики существенно расширилась: она находит применение в радиоэлектронике, атомной промышленности, ракетной технике. В последние десятилетия XX века появляются керамические материалы конструкционного назначения.

В мире современных материалов керамике принадлежит заметная и, что очень важно, постоянно расширяющаяся роль, обусловленная широким диапазоном ее разнообразных физических и химических свойств. Керамика не окисляется и устойчива в более высокотемпературной области, чем самые тугоплавкие металлы (например, температура плавления карбида гафния (3930°C) на 250° выше, чем у вольфрама) [1.4]. Термическая устойчивость распространенных керамических материалов (оксидов алюминия, магния, тория) намного выше, чем у большинства сталей и сплавов [1.5]. Модуль упругости керамических волокон в несколько раз (а иногда и на порядок) выше, чем у металлов [1.6], а твердость многих инженерных керамик значительно больше, чем у ковалентных кристаллов [1.7].

Среди керамик легко можно найти материалы как с большими, так и с малыми (и даже отрицательными) значениями коэффициента термического расширения [1.8]. Столь же широк спектр материалов, среди которых есть и диэлектрики, и полупроводники, и проводники (сравнимые по проводимости с металлами), и сверхпроводники [1.9]. Важнейшими компонентами современной конструкционной керамики являются оксиды алюминия (Al_2O_3), циркония (ZrO_2), кремния (SiO_2), бериллия (BeO), титана (TiO_2), магния (MgO), нитриды кремния (SiN_4), бора (c-BN), алюминия (AlN), карбиды кремния (SiC) и бора (B_4C), их твердые растворы и разнообразные композиты [1.10].

Основные классы керамических материалов, их химический состав и функции приведены в таблице 1.1.

На протяжении всей истории развития керамических материалов происходило улучшение понимания взаимосвязи структуры материалов и их служебных свойств, появлялись новые вещества, увеличивалась

Таблица 1.1. Основные служебные свойства и классы керамических материалов [1.11, 1.12]

Служебные свойства материала	Класс материала	Химический состав материала
Механические	Износостойкие материалы	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2$, ZrO_2 , SiC , Si_3N_4
	Режущие материалы	Al_2O_3 , ZrO_2 , TiC , Si_3N_4
	Конструкционные изделия	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$, $\text{CaO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$, фарфор
	Абразивы	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, SiC , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2$
Термические	Жаростойкие материалы	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, MgO , SiC , Si_3N_4 , $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$
	Керамики с сопротивлением термическому шоку, термобарьерные покрытия	ZrO_2 , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2$, $\text{ZrO}_2\text{—YSZ}$
	Радиаторы	ZrO_2 , TiO_2
	Газовые сенсоры	ZnO , ZrO_2 , SnO_2 , Fe_2O_3
Химические	Опорные материалы для катализаторов	$\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$, Al_2O_3 , ZrO_2
	Электроды	TiO_2 , TiB_2 , SnO_2 , ZnO
	Фильтры	SiO_2 , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
	Изоляторы	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, MgO , фарфор
Электрические	Ферроэлектрики	BaTiO_3 , SrTiO_3
	Пьезоэлектрики	$\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$
	Быстрые ионные проводники	$\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$, легированный ZrO_2
	Сверхпроводники	$\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-x}$
	Мягкие ферриты	$\text{Mn}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$
Магнитные	Жесткие ферриты	$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$
	Топливо	UO_2 , $\text{UO}_2\text{—PuO}_2$

Таблица 1.1. (Окончание)

Служебные свойства материала	Класс материала	Химический состав материала
Ядерные	Облицовка реактора	SiC, B ₄ C
	Прозрачный структурный материал	α -Al ₂ O ₃ , MgAl ₂ O ₄
Оптические	Оптическая память	Легированный PbZr _{0.5} Ti _{0.5} O ₃
	Химически инертные покрытия	Na ₂ O—CaO—Al ₂ O ₃ —SiO ₂ , ZrO ₂
Биологические	Импланты	α -Al ₂ O ₃ , ZrO ₂
	Цементы	CaHPO ₄ · 2H ₂ O

степень контроля структуры [1.13]. На настоящий момент одним из ключевых направлений развития керамик является исследование влияния наноструктурирования на основные служебные свойства, а также разработка состава и дизайна керамических материалов с характерным размером структурных элементов, меньшим 100 нм (наноструктурированные керамики). Это обусловлено возможностью достижения уникальных конструкционных и функциональных свойств у наноструктурированных керамик.

Высокотехнологичная керамика — сравнительно новый вид материалов, и поэтому масштабы ее производства как по объему, так и по стоимости существенно уступают производству традиционных металлических или полимерных материалов. Вместе с тем темпы роста ее выпуска (от 15 до 25% ежегодно) намного превышают соответствующие показатели для стали, алюминия и других металлов. Не менее важно то обстоятельство, что многие виды керамики обеспечивают работу сложных технических систем, аппаратов, машин, стоимость которых многократно превосходит стоимость самих керамических элементов [1.14]. В настоящее время основными производителями керамики в мире являются США, Япония и Китай (до 85% мирового объема производства). Такая ситуация, судя по прогнозам, сохранится и в ближайшем будущем.

1.2. Современные керамические материалы

Исторически так сложилось, что керамику принято подразделять, независимо от ее химического и фазового состава, по характеру структуры на два больших класса: грубую и тонкую, а по областям применения — на строительную, тонкую, хозяйственно-бытовую, огнеупорную и техническую (инженерную). Поскольку к керамике относят любые поликристаллические материалы, полученные спеканием неметаллических порошков, то количество керамических материалов очень велико и разнообразно по составу, структуре, свойствам и областям применения.

Строительная керамика включает производство как грубозернистых (кирпич, черепица, канализационные и дренажные трубы), так и тонкозернистых (глазурованные плитки, плитка для полов, сантехника) изделий. При производстве строительной керамики используют исключительно природное сырье — разнообразные глины, кварцевый песок и др., а в последнее время также шлаки, золы и другие отходы промышленности [1.15].

Хозяйственно-бытовая керамика включает разнообразные фарфоровые, фаянсовые, майоликовые, гончарные, тонкокерамические и другие изделия. Для производства большинства из них характерно применение природных материалов — глин, каолинов, кварца, полевого шпата, пегматита, некоторых искусственных плавней. Для их производства используют достаточно сложные многооперационные технологические схемы, включая двукратный, а в отдельных случаях и трехкратный отжиг, обусловленный необходимостью закрепления глазурей, эмалей и декоров [1.16].

Огнеупоры по технологии изготовления, оборудованию, структуре являются также керамическими изделиями, предназначенными для эксплуатации при высоких температурах. Поскольку условия их использования (температура, механические нагрузки, жидкая или газовая среда) могут быть весьма разнообразными, их состав также отличается большим разнообразием, задаваемым главным образом спецификой и чистотой исходного сырья. Для производства огнеупоров используют огне-

упорные глины и каолины, кварциты, магнезит, доломит, хромиты, а также сырье искусственного происхождения — глинозем, другие оксидные материалы, карбиды, нитриды (в частности, кремния, бора) и т.п. [1.17].

Наконец, техническая, инженерная керамика наиболее разнообразна по своему составу, свойствам и применению [1.18—1.23]. Сюда входят изделия для электротехники (разнообразные изоляторы), электроники (конденсаторы, вакуумплотная керамика для различных узлов приборов), машиностроения (детали для эксплуатации в условиях воздействия высоких механических нагрузок, температуры, агрессивных сред). К технической керамике относят также пьезо- и ферромагнитную керамику, оптически прозрачную керамику, твердые керамические электролиты (в составе топливных элементов и датчиков кислорода), проводящую и сверхпроводящую керамику, биокерамику, керамические термобарьерные покрытия и т.п. (см. таблицу 1.1).

Для производства изделий технической керамики используют разнообразное по составу тонкоизмельченное сырье преимущественно искусственного происхождения. Это разнообразные оксиды, в том числе редкоземельных элементов, титанаты, цирконаты, ниобаты, ферриты; бескислородные соединения — карбиды, нитриды и др. К исходному сырью обычно предъявляют жесткие требования по химическому составу (чистоте) и дисперсности. Для получения необходимых свойств иногда приходится производить предварительный синтез, а также химическую, термическую и электрическую обработку, что существенно усложняет технологию.

Основными компонентами технической керамики, как правило, являются оксиды и бескислородные соединения металлов. При этом надо учитывать, что любой керамический материал является многофазной системой. В любой керамике в различных соотношениях могут присутствовать кристаллическая, стекловидная и газовая фазы. Основу керамики составляет кристаллическая фаза, которая определяет значения механической прочности, термостойкости и другие ее свойства. Стекловидная фаза входит в состав керамики в виде тонких прослоек стекла, связывающих зерна кристаллической фазы. Это снижает меха-

ническую прочность и ухудшает тепловые показатели. Однако именно стеклообразующие компоненты облегчают технологию изготовления изделий. Наконец, газовая фаза представляет собой газы, заполняющие поры в керамике. По этой фазе керамику подразделяют на плотную (с плотностью ρ вблизи теоретической), без открытых пор и пористую. Зачастую наличие даже закрытых пор является нежелательным, так как снижает механическую прочность керамики. Изделия технической керамики, как правило, должны обладать точными размерами и целым комплексом разнообразных специфических свойств, что обеспечивается соответствующей совершенной технологией и тщательностью контроля качества как полуфабриката, так и конечной продукции.

Часто керамические материалы условно делят на традиционные и новые. Традиционная керамика используется в давно сложившихся областях применения: строительстве, металлургической, химической промышленности. Термин «новая керамика» отражает использование керамики в машиностроении, авиационной, космической промышленности в качестве конструкционного и инструментального материала, а также в электронике, оптике и биомедицине (в качестве функционального материала). Следует отметить, что традиционная и электротехническая керамика является в основном оксидной, в то время как новая керамика и некоторые виды специальной керамики в соответствии с классификацией по химическому составу могут относиться к обеим группам.

1.3. Классификация керамических материалов

Существуют различные подходы к понятию «керамика». Во избежание разночтений будем считать, что термин «керамика» объединяет все неметаллические неорганические материалы, изготавливаемые спеканием при повышенных температурах, и изделия на их основе. С физико-химической точки зрения керамика — это поликристаллические материалы и изделия из них, получаемые путем формования и обжига

соответствующего исходного сырья. Исходным сырьем могут служить как вещества природного происхождения (силикаты, глины, кварц и др.), так и получаемые искусственно (чистые оксиды, карбиды, нитриды и др.).

В данном определении установлены два наиболее характерных отличительных признака керамики: химический состав и технология. Главное отличие керамической технологии от технологии других материалов, например технологии получения металлов, состоит в том, что основной компонент материала не доводится до плавления при консолидации. В этом отношении керамические технологии близки к порошковой металлургии.

Керамические материалы можно классифицировать по химическому составу и по назначению. Классификацию керамики по химическому составу целесообразно начать с наиболее распространенной оксидной керамики. Данные материалы состоят из чистых оксидов (Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , MgO , CaO , BeO , ThO_2 , TiO_2 , UO_2), оксидов редкоземельных металлов (Gd_2O_3 , Ho_2O_3 , Dy_2O_3 , Eu_2O_3 , Yb_2O_3 , Y_2O_3 , Sc_2O_3 , La_2O_3), их механических смесей ($\text{ZrO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$ и др.), твердых растворов ($\text{ZrO}_2\text{—Y}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2\text{—MgO}$ и др.), химических соединений более сложного многокомпонентного состава (муллит $3\text{Al}_2\text{O}_3 \times 2\text{SiO}_2$, циркон ZrSiO_4 , кордиерит $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$, перовскит CaTiO_3 и др.).

Однако не обязательно, чтобы керамика строилась на основе оксидов металлов. К безоксидным керамикам относятся поликристаллические материалы на основе соединений неметаллов III–VI групп периодической системы элементов (исключая кислород) друг с другом и переходными металлами, обладающими недостроенными внутренними электронными оболочками. По своей кристаллической структуре безоксидные керамики весьма разнообразны и образуют два основных класса:

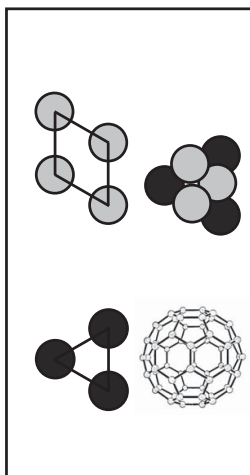
1) металлокерамика включает соединения, имеющие структуру фаз внедрения: это карбиды и нитриды металлов Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, W;

2) неметаллическая керамика. Этот класс объединяет соединения B, C, N, Si, халькогенов (кроме O) друг с другом, а также с некоторы-

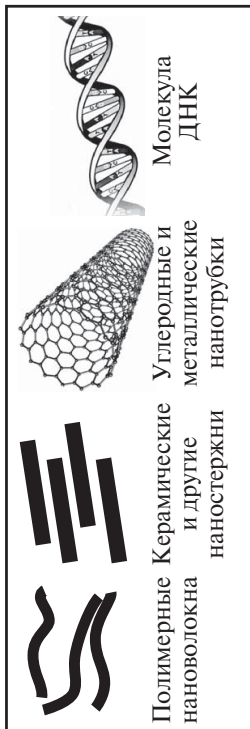
ми переходными металлами. Данные соединения обладают сложной кристаллической структурой с преимущественно ковалентным типом межатомной связи. К неметаллическим безоксидным керамикам относятся материалы на основе боридов ZrB_2 , CrB_2 , TiB_2 , карбидов B_4C , SiC и некоторых переходных металлов, нитридов BN , Si_3N_4 , AlN , силицидов, фосфидов, арсенидов и халькогенидов (кроме оксидов). Эта группа включает также керамические материалы типа оксинитридов, оксикарбидов, сиалонов. В настоящее время наиболее перспективной для конструкционного применения считается керамика на основе SiC , Si_3N_4 и AlN — соединений с большой долей ковалентной связи. Кристаллы этих соединений характеризуются значительными напряжениями Пайерлса (возникающими вследствие наличия в кристаллической решетке периодического рельефа Пайерлса — энергетических барьеров между упорядоченными рядами атомов), что обусловлено высоким сопротивлением искажению связей, которое присуще их кристаллическим решеткам. В таких кристаллах перемещение дислокаций затруднено, потому данные соединения сохраняют свою прочность до очень высоких температур. Наиболее целесообразным считается применение керамик на основе SiC , Si_3N_4 и AlN вместо металлов в двигателестроении [1.24]. Применение керамики для изготовления деталей двигателей понижает их стоимость, что обусловлено сравнительно более низкой стоимостью самой керамики и уменьшением расхода никеля, кобальта, хрома и других остродефицитных и дорогих металлов.

Керамику можно также классифицировать по наименьшей размерности структурных элементов, определяющих их свойства, подразделяя ее на 0D, 1D, 2D и 3D материалы. В этом случае нановключения, нанокластеры, фуллерены и т.п. представляют собой объекты «нулевой» размерности; волокна, стержни и нанотрубки различных материалов (в том числе керамические [1.25, 1.26]) — квазиодномерные объекты; тонкие пленки, слоистые структуры — квазидвумерные объекты, а поликристаллы, дендримеры и т.п. — трехмерные образования (рисунок 1.1).

Нульмерные 0D (нанокластеры)

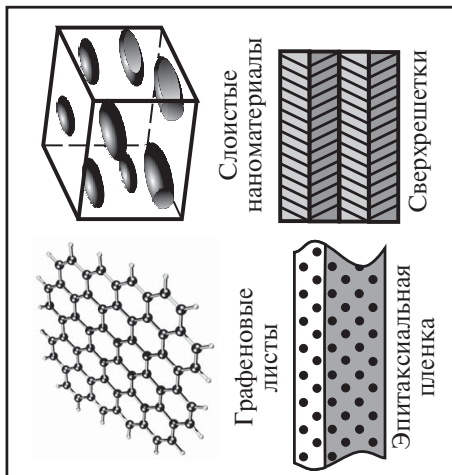


Одномерные 1D (нанотрубки, волокна, стержни)



Двумерные 2D

(пленки, листы, слоистые структуры)



Трёхмерные 3D

(поликристаллы, сферические объекты)

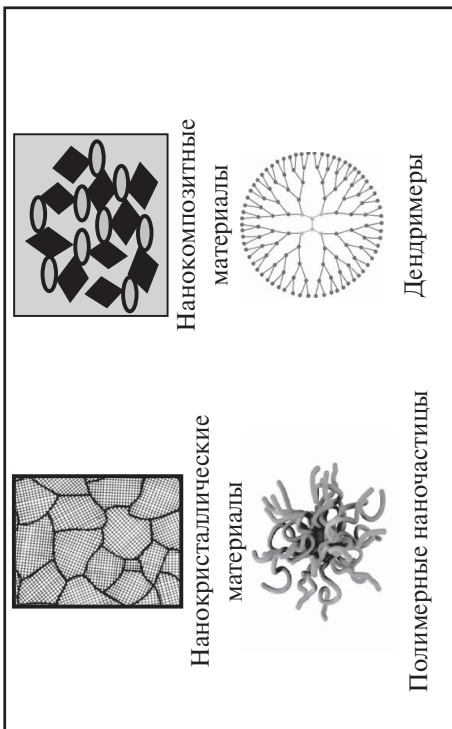


Рис. 1.1. Классификация наноматериалов по размерности с типичными примерами структур

Кроме того, по числу входящих компонентов керамики подразделяются на чистые и композитные. Керамические композиционные материалы в качестве матрицы используют неорганические соединения типа оксидов, карбидов, нитридов и т.п. Обычно композиционные материалы состоят из двух или нескольких компонентов, которые отличаются по своему химическому составу, атомной или микроструктуре, но представляют собой единую монолитную среду с четко выраженной границей раздела между структурными составляющими. Оптимальное сочетание структурных единиц позволяет получить комплекс физико-химических и механических свойств, отличающихся от комплекса свойств отдельных его компонентов.

Армирующие элементы структуры (или наполнители) во многом определяют свойства и стоимость композитов. В настоящее время широкое применение нашли армирующие компоненты, изготовленные из металлов и сплавов (сталь, бериллий, вольфрамат титана и др.); неметаллов, таких как углерод и бор; керамики (Al_2O_3 , SiC , TiB_2 , TiC , AlN и др.); стекол, полимеров (лавсан, кевлар, полиэтилен) и др. По геометрии и морфологии армирующих компонентов все композиты принадлежат одному из трех классов:

- 1) дисперсноупрочненные композиты и композиты, армированные частицами;
- 2) волокнистые композиты;
- 3) слоистые композиционные материалы.

С учетом размера и распределения вторых фаз или армирующих компонентов в каждом из классов композиционных материалов можно выделить подклассы:

- а) наноструктурные материалы: размер включений составляет <100 нм хотя бы в одном из измерений;
- б) субмикроструктурные композиты: размер частиц или толщина волокна лежит в диапазоне от 100 нм до 1 мкм;
- в) микроструктурные композиты: размер частиц, толщина волокна или слоя имеет порядок 1 мкм или больше;
- г) макроструктурные композиты: макроскопические размеры компонентов имеют порядок миллиметра.

Рациональный выбор материала композита — это процесс последовательного приближения к оптимальному решению, учитывающему поставленную изначально задачу, особенности конструкции изделия, технологию его изготовления и условия эксплуатации. Новым этапом в развитии материаловедения стало появление принципиально новых композитов — макрогетерогенных, молекулярных, гибридных, объединяющих в одном изделии различные по природе и характеристикам компоненты. Их широкое применение вызвано тем, что в последнее десятилетие радикально изменились требования к материалам для изготовления разнообразной новой техники. Если прежде критериями их качества были стабильность эксплуатационных характеристик, линейность уравнений состояния и однозначность ответной реакции на возмущающее воздействие, то сейчас обозначилось стремление к реализации сложного, активного отклика на изменение граничных условий. Фактически наблюдается тенденция увеличения числа функций композита, приобретающего свойства многофункциональной системы. Именно с этих позиций необходимо рассматривать перспективы применения традиционных керамических материалов — электротехнических, машиностроительных, конструкционных и др.

Эффективность применения композитных материалов обусловлена широкими функциональными возможностями структур, в которых оптимальным образом могут быть объединены разнородные составляющие. При этом вполне естественно задаться вопросом: следует ли ожидать в ближайшем будущем появления принципиально новых керамических материалов? С учетом всей истории развития современных представлений о керамических материалах на этот вопрос следует ответить утвердительно.

Конечно, данная классификация керамических материалов не является полной и всеобъемлющей, как и всякая другая. Многие свойства керамических материалов, обусловленные химическим составом, структурой, функциями и практической значимостью, как следует из рисунка 1.2, не нашли своего отражения в ней. Однако многие вопросы с достаточной степенью подробности будут изложены в других разделах монографии.

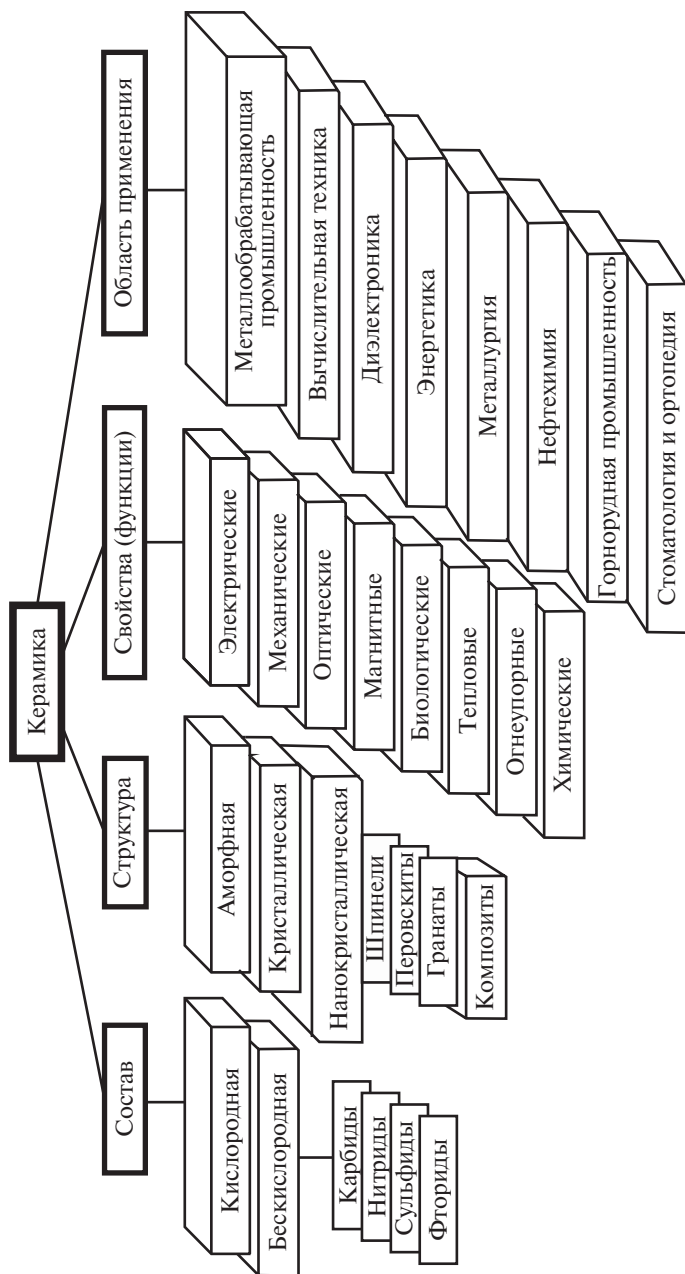


Рис. 1.2. Классификация керамических материалов. Адаптировано из [1.13]

1.4. Особенности керамических материалов на основе диоксида циркония

Особое место среди керамик занимают материалы на основе диоксида циркония ZrO_2 , обладающего ярко выраженными свойствами полиморфизма. Помимо химического состава, свойства циркониевых керамик в значительной степени определяются их фазовым составом и микроструктурой. В зависимости от термодинамических условий (температуры, давления, напряженного состояния, термомеханической предыстории) ZrO_2 может иметь одну из трех кристаллических решеток — моноклинную (m), тетрагональную (t) или кубическую (c) (рисунок 1.3). Моноклинная фаза существует при комнатной температуре и является термодинамически устойчивой. Тетрагональная фаза метастабильна при комнатной температуре и может спонтанно превращаться в моноклинную под действием механических напряжений или при повышении температуры (рисунок 1.4). Для перехода в кубическую фазу требуется наиболее высокая температура. Существует несколько способов управления фазовым составом керамик на основе ZrO_2 , главные из которых состоят в легировании ZrO_2 оксидами гетеровалентных металлов и определенной термообработке.

Установлено, что ZrO_2 способен образовывать твердые растворы типа замещения со многими двух-, трех- и четырехвалентными оксидами

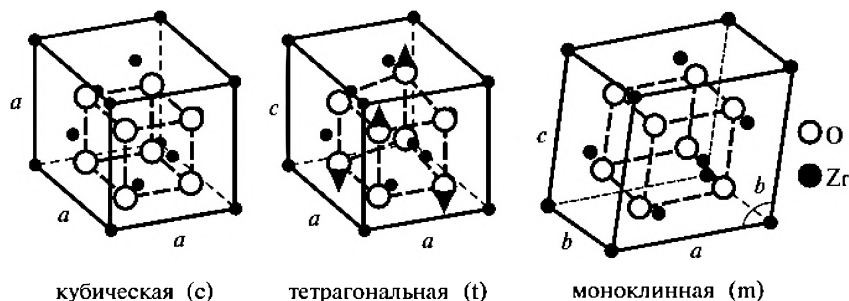


Рис. 1.3. Полиморфные состояния диоксида циркония: c — кубическая фаза, t — тетрагональная фаза, m — моноклинная фаза. Адаптировано из [1.38]

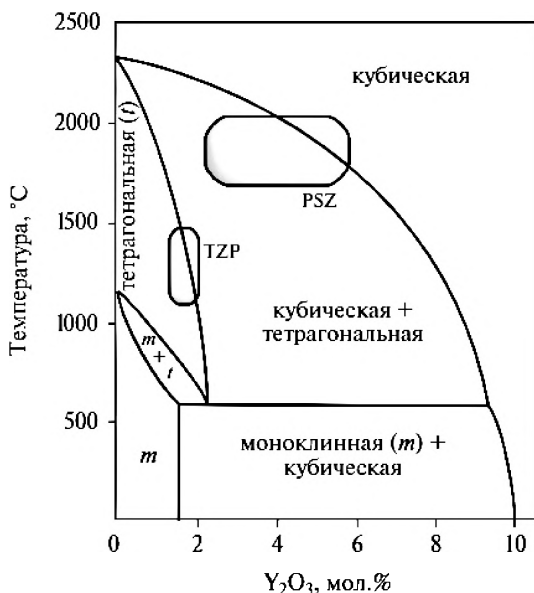


Рис. 1.4. Фазовая диаграмма в системе $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$, находящейся в термодинамическом равновесии. Заштрихованные области обозначают композиции и температуры спекания, обычно используемые для синтеза Y-TZP и Y-PSZ керамик. Адаптировано из [1.36]

[1.28—1.31]. Общим и весьма важным свойством этих растворов является сильная заторможенность обратимых полиморфных превращений типа $m\text{-ZrO}_2 \leftrightarrow t\text{-ZrO}_2$, свойственных чистому ZrO_2 . Рядом приемов в них можно блокировать обратные переходы, в результате чего растет температурный гистерезис и сдвигаются линии фазового равновесия на фазовых диаграммах. Хотя некоторые образующиеся твердые растворы не являются термодинамически равновесными при низких температурах, практически они могут существовать годами в условиях, близких к комнатным, не подвергаясь превращениям и распаду. К настоящему времени механизмы стабилизации ZrO_2 путем образования твердых растворов изучены достаточно полно [1.32—1.35]. В частности, установлено, что оптимальные условия стабилизации тетрагональной фазы ZrO_2

при комнатной температуре соответствуют сочетанию трехвалентности вводимого катиона и достаточной близости его радиуса с радиусом Zr^{4+} (0,87 Å). Это положение оправдывается на примере стабилизации ZrO_2 оксидом иттрия (Y^{3+} , 1,06 Å) и оксидами большого числа других редкоземельных металлов [1.35—1.37]. Помимо достижения устойчивости флюоритовой структуры, добавки Y_2O_3 и SeO_2 стойки к испарению и позволяют значительно расширить область гомогенности тетрагонального твердого раствора ZrO_2 , что делает возможным получение спеченной керамики, имеющей в своем составе более 90% $t-ZrO_2$, которая является наиболее перспективной из всех циркониевых керамик [1.38].

Возможность получения высокопрочной циркониевой керамики связана с открытием эффекта трансформационного упрочнения за счет контролируемого фазового перехода $t-ZrO_2 \rightarrow m-ZrO_2$ [1.38], сущность которого вытекает из явления полиморфизма ZrO_2 и возможности стабилизации высокотемпературных t - и c -фаз, а также мартенситного характера t - m -перехода. Практически эффект трансформационного упрочнения реализуется в том случае, когда спеченный материал имеет в своем составе частицы $t-ZrO_2$, способные превращаться в $m-ZrO_2$. Возникающие при нагружении трещины распространяются в материале до тех пор, пока вблизи их фронта не оказывается зерно фазы $t-ZrO_2$. Такая частица, находящаяся в сжатом состоянии, устойчива к t - m -переходу. Попад в поле растягивающих напряжений в вершине распространяющейся трещины, частица получает энергию, достаточную для превращения. Таким образом, энергия распространяющейся трещины переходит в энергию t - m -перехода, и ее катастрофический рост прекращается [1.39]. Упрочняющий эффект при этом обеспечивается долей материала, находящегося вне сектора 120° перед вершиной трещины [1.40], и большими сдвиговыми деформациями в зоне превращения [1.41].

Механизм трансформационного упрочнения позволяет получать циркониевые керамики с вязкостью разрушения K_{Ic} до 17 МПа · м^{0,5}, что заметно превосходит K_{Ic} традиционных керамик [1.36, 1.38, 1.41]. Так, например, типичная вязкость разрушения керамик на основе Al_2O_3 составляет около 3,5 МПа · м^{0,5}.

Керамики на основе ZrO_2 , стабилизированного в кубической фазе, обладают ионной проводимостью порядка $10^{-6} (\text{Ом} \cdot \text{см})^{-1}$ при 500°C , что позволяет использовать их в качестве датчиков кислорода и в качестве ионных проводников в твердотельных топливных ячейках [1.42]. Высокую трещиностойкость и прочность керамик на основе диоксида циркония обеспечивает трансформационное упрочнение. Однако t - m -превращение, лежащее в основе такого упрочнения, является также причиной склонности циркониевых керамик к низкотемпературной деградации, приводящей к постепенному ухудшению механических свойств во влажной среде при температурах до 400°C . Падение K_c может достигать 10% от начального значения [1.43] или даже несколько больше. Низкотемпературная деградация сопровождается постепенным превращением t - ZrO_2 в m - ZrO_2 и растрескиванием материала [1.44].

Низкотемпературная деградация может быть рассмотрена с точки зрения одновременного действия механизмов нуклеации и роста участков трансформации. При низких температурах деградация кинетически лимитируется скоростью роста трансформированных зон. В области высоких температур при приближении к температуре мартенситного превращения M_S скорость нуклеации падает, что и выступает лимитирующим фактором распространения деградации [1.45].

Ниже представлены основные классы циркониевых керамик, их прочностные характеристики и сферы практического применения.

1. Стабилизированный диоксид циркония CSZ (Cubic Stabilized Zirconia, рисунок 1.5а): кубический твердый раствор на основе ZrO_2 . Для синтеза этого материала количество стабилизирующей добавки MgO , CaO должно быть более 16 мол.%, а Y_2O_3 — более 8 мол.%. CSZ имеет низкие прочностные характеристики: $\sigma_{\text{изг}}$ не более 250 МПа и K_c до $3 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{0,5}$ и находит применение как огнеупорный материал, а также в производстве твердых электролитов.

2. Керамика, упрочненная диоксидом циркония ZTC (Zirconia Toughened Ceramic): дисперсные частицы t - ZrO_2 распределены в керамической матрице из другого материала и стабилизируются сжимающими напряжениями. Наибольшее техническое значение имеют композиции Al_2O_3 — ZrO_2 (ZTA: Zirconia Toughened Alumina, рисунок 1.5б), кото-

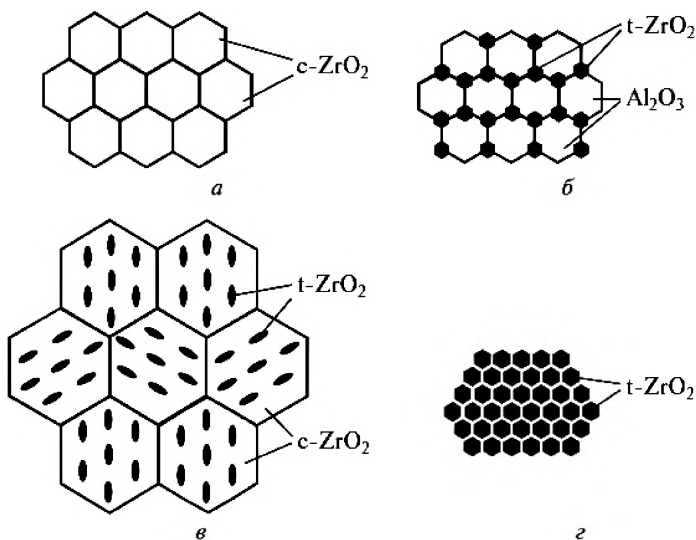


Рис. 1.5. Основные типы атомной структуры циркониевых керамик: *а* — CSZ (Cubic Stabilized Zirconia — кубический стабилизированный ZrO_2); *б* — ZTA (Zirconia Toughened Ceramic — оксид алюминия, дисперсионно упрочненный диоксидом циркония); *в* — PSZ (Partially Stabilized Zirconia — частично стабилизированный ZrO_2); *г* — TZP (Tetragonal Zirconia Polycrystals — тетрагональный поликристаллический ZrO_2). Адаптировано из [1.38].

Примечание. Здесь шестигранники условно означают зерна, а не элементы кристаллографической симметрии.

рые используются прежде всего как инструментальные материалы. Оптимальные механические характеристики достигаются при содержании ZrO_2 около 15 об.%. $\sigma_{изг}$ до 1000 МПа и K_{IC} до 7 МПа · м^{0,5}.

3. Частично стабилизированный диоксид циркония PSZ (Partially Stabilized Zirconia, рисунок 1.5*в*). Образуется при добавлении в ZrO_2 оксидов Mg, Ca, Y, Ce и др. При спекании в области гомогенности кубической фазы образуются крупные зерна $c-ZrO_2$ (до 60 мкм). После отжига в двухфазной области появляются тетрагональные частицы, когерентно связанные с кубической фазой. В системах ZrO_2 —MgO(CaO) размер t -частиц должен быть менее 0,25 мкм. В случае огрубления частиц коге-

рентность нарушается, и их упрочняющая способность резко падает. Объемное содержание t -фазы составляет около 40%. PSZ вследствие высокой вязкости (K_c до 10 МПа · м^{0.5}) и прочности ($\sigma_{изг}$ до 1500 МПа) находит широкое применение в машиностроении.

4. Тетрагональный диоксид циркония TZP (Tetragonal Zirconia Polycrystals, рисунок 1.52). Данный материал реализуется в системах ZrO_2 — Y_2O_3 (CeO) и состоит только из стабилизированных тетрагональных зерен. Спекание происходит в области гомогенности t -фазы, затем следует закалка. Диссипация энергии при упрочняющем фазовом превращении в TZP особенно высока и приводит при оптимальной структуре к экстремально высоким механическим характеристикам: $\sigma_{изг}$ до 2400 МПа при K_c около 15 МПа · м^{0.5}. При этом TZP обладает высокой ионной проводимостью. В индустриально развитых странах TZP уже прошел испытания в различных областях машиностроения и применяется в производстве изделий конструкционного и инструментального назначения.

В заключение отметим, что основными промышленными источниками циркониевого сырья в настоящее время служат минералы циркон ($ZrSiO_4$) и бадделейт (ZrO_2). Циркон занимает около 97% мировых запасов и производства цирконовых концентратов, тогда как на долю бадделейта приходится лишь около 3% [1.46]. Вместе с тем себестоимость получения соединений циркония из руды с бадделейтом самая низкая.

Основным потребителем добываемого в мире цирконового концентрата является производство строительной и сантехнической керамики, огнеупорной продукции, литейное производство, получение диоксида циркония и различных его соединений (150—200 тыс. т в год), а также выработка металлического циркония (50—70 тыс. т в год) [1.47]. О скромности масштабов такого производства в России свидетельствует тот факт, что на внутренний рынок в 2011 году было поставлено всего около 868 т бадделейтового и цирконового концентрата, то есть менее 0,44% объема мирового производства ZrO_2 [1.48]. Большая часть потребности российских предприятий в циркониевом сырье удовлетворяется за счет импорта: в 2011 году было импортировано около 5000 т цирконового

концентрата, в основном из Украины. Сейчас этот канал импорта сырья закрыт или переориентирован на Китай.

Следует отметить, что по содержанию диоксида циркония отечественные месторождения сопоставимы с зарубежными, но отличаются более глубоким залеганием, сложными горно-геологическими и гидро-геологическими условиями разработки и худшим технологическим качеством рудных песков. Из карты основных месторождений диоксида циркония на территории России (рисунок 1.6) видно, что основные запасы ZrO_2 расположены в труднодоступных районах Томской области, Забайкальского края и Республики Тыва. Есть еще крупное циркон-рутил-ильменитовое месторождение «Центральное» в Тамбовской области, где сконцентрировано 8,5% российских запасов диоксида циркония. Его запасы оцениваются в 5,6 млн т, что составляет четверть российских ресурсов, но к его разработке до сих пор не приступили.

С сожалением приходится констатировать, что динамично развивающаяся на Западе в последние годы отрасль получения и разнообразного применения диоксида циркония и химических соединений на его основе в России практически отсутствует. Эти данные свидетельствуют о том, что и без того серьезное отставание России от Запада в области технологий производства и использования диоксида циркония за последние годы еще более углубилось.

Список литературы к главе 1

- 1.1. *Carter C.B., Norton M.G.* Ceramic Materials: Science and Engineering. — Springer: New York, 2007. — 716 p.
- 1.2. *Rahaman M.H.* Ceramic Processing and Sintering. Second Edition. — Marcell Dekker, Inc.: New York, 2006. — 875 p.
- 1.3. *Эванс А.Г., Лэнгдон Т.Г.* Конструкционная керамика / Пер. с англ. — М.: Металлургия, 1980. — 256 с.
- 1.4. *Абрамов Н.В.* Высокотемпературные материалы и покрытия для газовых турбин. — М.: Машиностроение, 1993. — 336 с.
- 1.5. *Boch P., Niepce J.-C.* (ed.). Ceramic Materials: Processes, Properties and Applications. — ISTE Ltd, 2007. — 573 p.

- 1.6. *Wei J., Pećanac G., Malzbender J.* Review of mechanical characterization methods for ceramics used in energy technologies // *Ceramics International*. 2014. V. 40. No. 10. Part A. P. 15371—15380.
- 1.7. *McColm I.J.* Ceramic Hardness. — Plenum Press, New York, 1990. — 324 p.
- 1.8. *Mingos D.M.* (ed.). High Performance Non-Oxide Ceramics. — Springer: Berlin, 2002. — 171 p.
- 1.9. *Sikalidis C.* (ed.). Advances in Ceramics — Electric and Magnetic Ceramics, Bioceramics, Ceramics and Environment. — InTech: Rijeka, 2011. — 550 p.
- 1.10. *Ning Hu* (ed.). Composites and Their Properties. — InTech: Rijeka, 2012. — 502 p.
- 1.11. *Riedel R.* (ed.). Handbook of Ceramic Hard Materials. — Weinheim: Wiley VCH, 2000. — 1020 p.
- 1.12. *Гаршин А.П., Гропянов В.М., Зайцев Г.П., Семенов С.С.* Керамика для машиностроения. — М.: Научтехлитиздат, 2003. — 384 с.
- 1.13. *Матренин С.В., Слосман А.И.* Техническая керамика. Изд-во ТПУ, 2004. — 75 с.
- 1.14. *Low I.M.* (ed.). Ceramic Matrix Composites. Microstructure, properties and applications. — Woodhead Publishing Limited: Cambridge, England. — 596 p.
- 1.15. *Мороз И.И.* Технология строительной керамики. — М.: Кнорус, 2011. — 384 с.
- 1.16. *Гузман И.Я.* (отв. ред.). Химическая технология керамики. — М.: Стройматериалы, 2012. — 496 с.
- 1.17. *Кашеев И.Д., Стрелов К.К., Мамыкин П.С.* Химическая технология огнеупоров. — М.: Интернет Инжиниринг, 2007. — 752 с.
- 1.18. *Heimann R.B.* Classic and Advanced Ceramics. — Weinheim: Wiley VCH, 2010. — 553 p.
- 1.19. *Feng Shi* (ed.). Ceramic materials — progress in modern ceramics. — Rijeka: InTech, 2012. — 228 p.
- 1.20. *Шевченко В.Я., Баринев С.М.* Техническая керамика. — М.: Наука, 1993. — 187 с.
- 1.21. *Heinrich J.G., Aldinge F.* (ed.). Ceramic Materials and Components for Engine. — Weinheim: Wiley VCH, 2001. — 668 p.
- 1.22. *Riedel R.* (ed.). Handbook of Ceramic Hard Materials. — Weinheim: Wiley VCH, 2000. — 1020 p.
- 1.23. *Fernie J.A., Drew R.A.L., Knowles K.M.* Joining of engineering ceramics // *International Materials Reviews*. 2009. V. 54. No. 5. P. 283—331.
- 1.24. *Garvie R.C., Hannink R.H., Pascoe R.T.* Ceramic steel? // *Nature*. 1975. V. 248. P. 703—704.

- 1.25. Wu H., Pan W., Lin D., Li H. Electrospinning of ceramic nanofibers: Fabrication, assembly and applications // *Journal of Advanced Ceramics*. 2012. V. 1. P. 2—23.
- 1.26. Ramaseshan R., Sundarrajan S., Jose R., Ramakrishna S. Nanostructured ceramics by electrospinning // *J. Appl. Phys.* 2007. V. 102. P. 111101(1—17).
- 1.27. Brechignac C., Houdy P., Lahmani P. (eds.). *Nanomaterials and Nanochemistry*. — Berlin: Springer Verlag, 2007. — 747 p.
- 1.28. Li P., Chen I.-W., Penner-Hahn J.E. Effect of Dopants on Zirconia Stabilization—An X-ray Absorption Study: II, Tetravalent Dopants // *J. Amer. Ceram. Soc.* 1994. V. 77. No. 5. P. 1281—1288.
- 1.29. Li P., Chen I.-W., Penner-Hahn J.E. Effect of Dopants on Zirconia Stabilization—An X-ray Absorption Study: III, Charge-Compensating Dopants // *J. Amer. Ceram. Soc.* 1994. V. 77. No. 5. P. 1289—1295.
- 1.30. Kim D.-J., Jang J.-W., Lee H.-L. Effect of Tetravalent Dopants on Raman Spectra of Tetragonal Zirconia // *J. Amer. Ceram. Soc.* 1997. V. 80. No. 6. P. 1453—1461.
- 1.31. Bocanegra-Bernal M. H., Diaz de La Torre S. Phase transitions in zirconium dioxide and related materials for high performance engineering ceramics // *J. Mater. Sci.* 2002. V. 37. P. 4947—4971.
- 1.32. Nettleship I., Stevens R. Tetragonal Zirconia Polycrystals (TZP) — a review // *Int. J. High Technology Ceramics*. 1987. V. 3. P. 1—32.
- 1.33. Basu B., Vleugels J., Van der Biest O. Transformation behaviour of tetragonal zirconia: role of dopant content and distribution // *Materials Science and Engineering*. 2004. V. A366. P. 338—347.
- 1.34. Evans A.G., Cannon R.M. Toughening of brittle solids by martensitic transformations // *Acta metall.* 1986. V. 34. No. 5. P. 761—800.
- 1.35. Deville S., Guerin G., Chevalier J. Martensitic transformation in zirconia Part I. Nanometer scale prediction and measurement of transformation induced relief // *Acta Materialia*. 2004. V. 52. P. 5697—5707.
- 1.36. Kelly P.M., Francis Rose L.R. The martensitic transformation in ceramics — its role in transformation toughening // *Progress in Materials Science*. 2002. V. 47. P. 462—557.
- 1.37. Abbas H.A., Hamad F.F., Mohamad A.K., Hanafi Z.M., Kilo M. Structural Properties of Zirconia Doped with Some Oxides // *Diffusion Fundamentals*. 2008. V. 8. P. 7.1—7.8.
- 1.38. Hannink R.H.J., Kelly P.M., Muddle B.C. Transformation Toughening in Zirconia-Containing Ceramics // *J. Amer. Ceram. Soc.* 2000. V. 83. No. 3. P. 461—487.

- 1.39. Kelly J.R., Denry I. Stabilized zirconia as a structural ceramic: an overview // Dental Materials. 2008. V. 24. P. 289—298.
- 1.40. Stawarczyk B., Ozcan M., Hallman L., Ender A., Mehl A., Hammerlet C.H.F. The effect of zirconia sintering temperature on flexural strength, grain size, and contrast ratio // Clin. Oral Invest. 2013. V. 17. No. 1. P. 269—274.
- 1.41. Chevalier J., Gremillard L., Virkar A.V., Clarke D.R. The tetragonal-monoclinic transformation in zirconia: lessons learned and future trends // J. Amer. Ceram. Soc. 2009. V. 92. No. 9. P. 1901—1920.
- 1.42. Sakuma T. Microstructural aspects on the cubic-tetragonal transformation in zirconia // Key Engineering Materials. 1998. V. 153—154. P. 75—96.
- 1.43. Depprich R., Naujoks C., Ommerborn M., Schwarz F., Kubler N.R., Handschel J. Current findings regarding zirconia implants // Clin. Impl. Dent. R. 2014. V. 16. No. 1. P. 124—137.
- 1.44. Chevalier J., Gremillard L., Deville S. Low-temperature degradation of zirconia and implications for biomedical implants // Annu. Rev. Mater. Res. 2007. V. 37. P. 1—32.
- 1.45. Lugh V., Clarke D.R. Low-temperature transformation kinetics of electron-beam deposited 5 wt. % yttria-stabilized zirconia // Acta Mater. 2007. V. 55. No. 6. P. 2049—2055.
- 1.46. Загайнов С.В., Рейнбах О.Е. Циркон — состояние и перспективы развития российского рынка // Социально-экономические явления и процессы. 2016. Т. 11. № 12. С. 44—50.
- 1.47. Barlow E. Zircon: Annual review, trend analysis and long-term themes // TZMI Congress. 2016. Hong Kong.
- 1.48. Состояние и использование минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации. Цирконий. — М., 2012. — С. 233—238.

ГЛАВА 2

СОСТАВ И ТИПЫ МИКРОСТРУКТУР КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ZrO_2

Как уже было упомянуто в предыдущей главе, для диоксида циркония характерен полиморфизм — существование различных термодинамически равновесных кристаллографических модификаций при разных температурах. Добавление оксидов некоторых металлов, например Y_2O_3 , CeO_2 , MgO , CaO , позволяет сохранять при комнатной температуре термодинамически неравновесные высокотемпературные фазы в метастабильном состоянии длительное время. Возможность управления фазовым составом и микроструктурой циркониевых керамик позволяет «настраивать» их под конкретные применения. В этой главе описаны основные структуры циркониевых керамик, их ключевые свойства, важные для практических применений, и способы управления ими. Ниже рассмотрены три основных типа керамики на основе ZrO_2 : полностью стабилизированная, частично стабилизированная и тетрагональная поликристаллическая.

2.1. Полностью стабилизированная структура

Полностью стабилизированная керамика из диоксида циркония (Fully Stabilized Zirconia, FSZ) чаще всего применяется в качестве огнеупорного материала, опорных конструкций для катализаторов, в качестве электролита твердотельных топливных ячеек и датчиков кислорода (последние два приложения используют высокую ионную проводимость ZrO_2 при повышенных температурах). В ювелирном деле его используют для имитации драгоценных камней (синтетические кристаллы — фианиты).

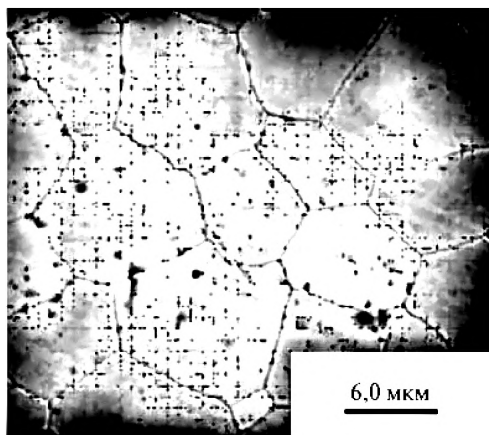


Рис. 2.1. Типичная микроструктура ZrO_2 керамики для применения в топливных ячейках. Адаптировано из [2.5]

FSZ керамика представляет собой монофазную систему — твердый раствор оксида-стабилизатора в матрице ZrO_2 в кубической модификации. FSZ керамика, как правило, имеет крупные зерна (более 1 мкм) [2.1, 2.2]. Плотность FSZ определяется пористостью, которую создают с учетом последующего использования. Так, для применений, основанных на ионной проводимости, и для ювелирных целей используют ZrO_2 керамику с плотностью свыше 99% от теоретической [2.3], тогда как для огнеупорной циркониевой керамики типична пористая структура с плотностью 70—90% от теоретической [2.4]. Микроструктура циркониевой керамики для твердотельных топливных элементов проиллюстрирована на рисунке 2.1.

Для стабилизации диоксида циркония в кубической фазе в него вносят значительные количества стабилизаторов: оксидов иттрия (6—8 мол.%), магния (более 10—18 мол.%) или кальция (12—16 мол.%). Выбор концентрации стабилизатора обусловлен концентрационной областью стабильности твердого раствора кубической кристаллической сингонии на фазовой диаграмме ZrO_2 — стабилизатор. Фазовые диаграммы систем ZrO_2 — Y_2O_3 , ZrO_2 — MgO и ZrO_2 — CaO приведены на рисунке 2.2.

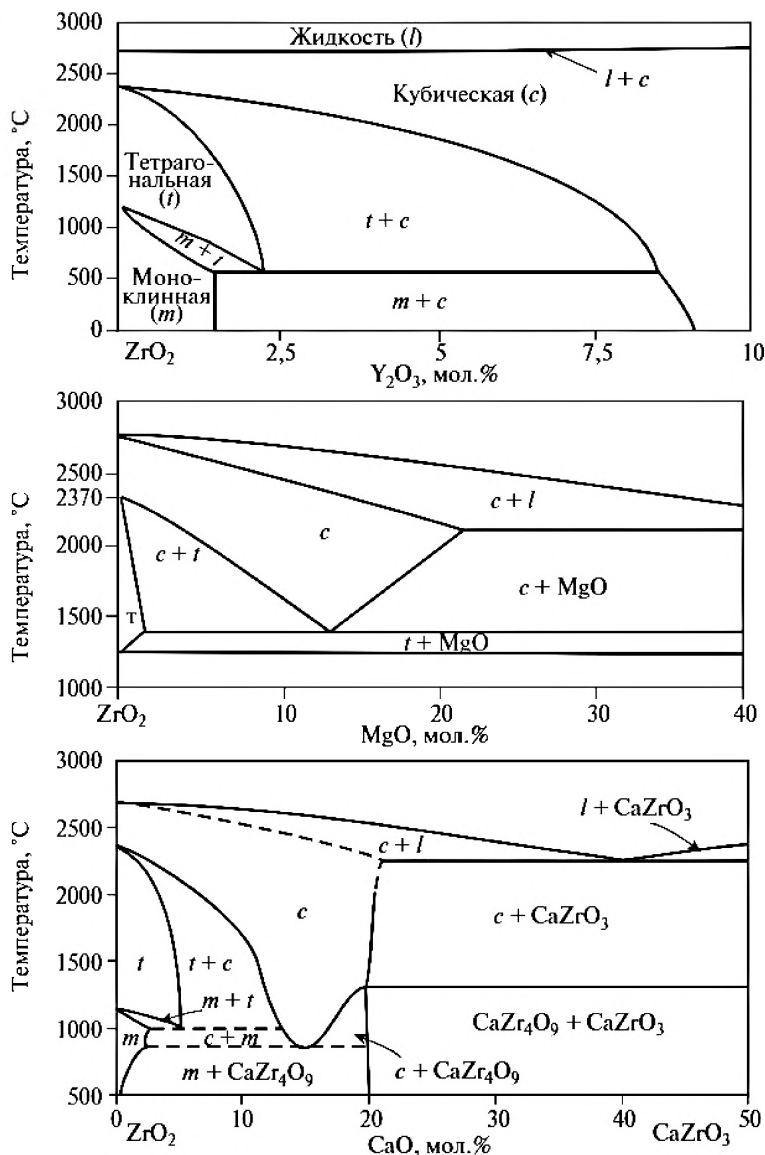


Рис. 2.2. Фазовые диаграммы $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2\text{--MgO}$ и $\text{ZrO}_2\text{--CaO}$. Адаптировано соответственно из [2.6, 2.7, 2.8]

Внесение стабилизатора в концентрациях, необходимых для получения твердого раствора стабилизатора в ZrO_2 кубической кристаллической модификации, сопровождается образованием большого числа дефектов кристаллической решетки — вакансий в анионной подрешетке материала. Ионы Zr^{4+} в твердом растворе замещаются на ионы Y^{3+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , имеющие меньший положительный заряд, что создает избыточный отрицательный заряд в материале. Этот заряд компенсируется за счет возникновения вакансий в кислородной подрешетке: одна вакансия на один атом Mg или Ca, одна вакансия на два атома Y. Таким образом, для FSZ характерна структура с концентрацией точечных дефектов (кислородных вакансий), сравнимой с мольной долей оксида стабилизатора, то есть от 4 до 16% позиций атомов кислорода занято вакансиями.

Столь высокая концентрация кислородных вакансий не только вызывает искажения в решетке ZrO_2 , играющие важную роль в стабилизации t- ZrO_2 и c- ZrO_2 [2.9], но и обеспечивает высокую ионную проводимость FSZ при температурах более 500°C . Именно ионная проводимость лежит в основе применения FSZ керамики в качестве твердого электролита в топливных ячейках и высокотемпературных датчиках кислорода. Необходимость использования высоких температур для твердотельных электролитов на основе ZrO_2 связана с активационным характером диффузии ионов кислорода по анионным вакансиям, энтальпия активации перехода составляет $0,8\text{—}1\text{ эВ}$ [2.10]. Соответственно, при увеличении температуры наблюдается рост проводимости, близкий к экспоненциальному (рисунок 2.3) [2.11].

На ионную проводимость FSZ, как видно из рисунка 2.3, влияет концентрация легирующего оксида: чем выше доля замещающих ионов, тем большую концентрацию имеют кислородные вакансии и, соответственно, тем выше должна быть ионная проводимость. Однако в действительности зависимость проводимости от концентрации легирующего оксида носит немонотонный характер (рисунок 2.4) [2.5]. Максимум проводимости реализуется при концентрации кислородных вакансий, близкой к той, что наблюдается на границе стабильности тетрагональной и кубической фаз. Дальнейшее увеличение мольной доли вакансий вызывает

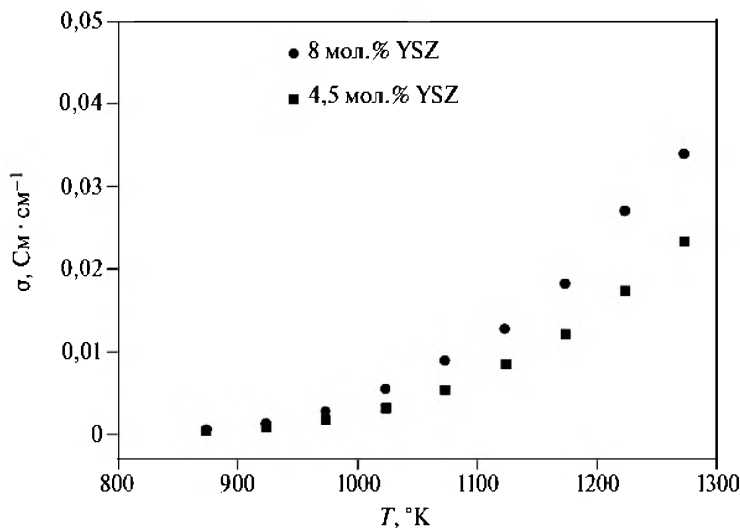


Рис. 2.3. Зависимость проводимости иттрий-стабилизированных FSZ от температуры. Адаптировано из [2.11]

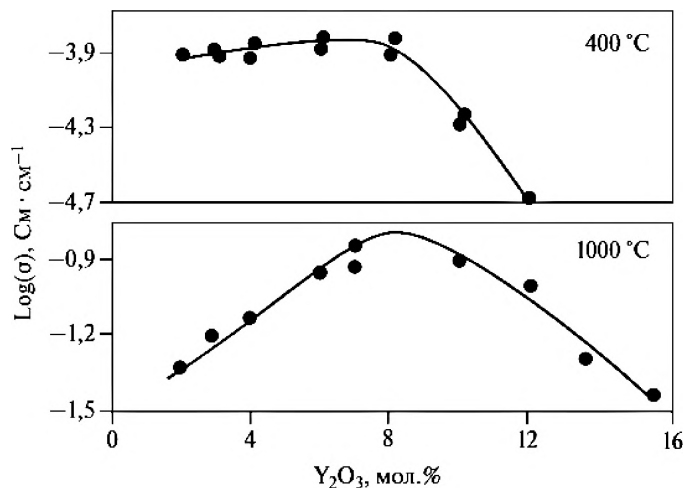


Рис. 2.4. Зависимость проводимости Y-FSZ от концентрации Y₂O₃ при разных температурах. Адаптировано из [2.5]



снижение проводимости, что связано с взаимодействием точечных дефектов между собой [2.5]. Подобное взаимодействие может вызывать образование комплексов дефектов с меньшей мобильностью, чем у отдельных вакансий.

Подбор оптимального содержания стабилизатора, размера зерен и пористости позволяет получать датчики кислорода и твердые электролиты из полностью стабилизированного диоксида циркония для множества других применений, упомянутых выше. FSZ керамика имеет ряд полезных свойств, обусловленных не только ионной проводимостью, но и огнеупорностью и привлекательными оптическими характеристиками. FSZ керамика используется в качестве огнеупора благодаря высокой температуре плавления ZrO_2 (2715 °C) [2.12], высоким механическим свойствам при повышенных температурах и низкой теплопроводности [2.13, 2.14]. Не последнюю роль в использовании FSZ в качестве огнеупора играет его химическая стойкость: ZrO_2 устойчив к воздействию большинства минеральных и органических кислот и щелочей. FSZ демонстрирует медленную (по сравнению с цирконовыми и корундовыми огнеупорами) коррозию в расплавленном стекле [2.15] и традиционных металлургических шлаках (50—70% SiO_2 , 20—30% CaO) [2.16].

2.2. Частично стабилизированная структура

Частично стабилизированная керамика на основе диоксида циркония (Partially Stabilized Zirconia, PSZ), в отличие от FSZ, не полностью остается в кубической фазе: часть ZrO_2 (обычно 25—30%) находится в тетрагональной модификации [2.17], отсюда и историческое происхождение названия этого вида структуры. Основной структурной чертой PSZ керамики является матрица c- ZrO_2 , составленная из зерен микронного размера, с лентовидными включениями t- ZrO_2 нанометрового размера, как показано на рисунке 2.5.

Частично стабилизированная циркониевая керамика — одна из самых структурно сложных, широко исследованных и коммерчески при-

Линзовидные преципитаты $t\text{-ZrO}_2$ в кубической матрице

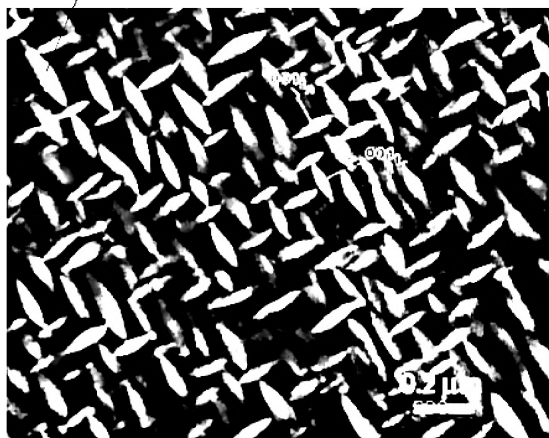


Рис. 2.5. Микроструктура PSZ керамики, стабилизированной оксидом магния.
Адаптировано из [2.18]

меняемых керамик с трансформационным упрочнением. Для получения желаемой структуры PSZ керамики необходима сложная термическая обработка. Сначала ZrO_2 с добавкой стабилизатора спекают в однофазной $c\text{-ZrO}_2$ области фазовой диаграммы при температуре выше 1850°C . На этом получают однородную поликристаллическую керамику с крупными (десятки микрометров) зернами кубической фазы. От 1850°C керамику быстро охлаждают до 1400°C в двухфазную $c\text{-ZrO}_2 + t\text{-ZrO}_2$ область фазовой диаграммы. Выдержка при 1400°C приводит к фазовому переходу кубической фазы в тетрагональную и образованию лентовидных преципитатов $t\text{-ZrO}_2$, обеспечивающих работу механизма трансформационного упрочнения (рисунок 2.5).

Затем керамику без охлаждения до комнатной температуры подвергают старению при 1100°C . Во время выдержки при 1100°C происходит разложение кубической фазы ZrO_2 на тетрагональную (рост преципитатов) и дефектную δ -фазу. Таким образом, цель старения — регулировка размеров преципитатов и склонности материала к упрочняющему фазо-

вому переходу. Последнее связано с тем, что термодинамическая стабильность $t\text{-ZrO}_2$, а следовательно, и легкость протекания упрочняющего $t\text{-m}$ -перехода определяются не только содержанием и типом стабилизатора, но также и размером частиц $t\text{-ZrO}_2$. Последнее обусловлено разницей поверхностных энергий тетрагональной и моноклинной модификаций и впервые было показано Гарвье (Garvie) [2.20], а позже развито в ряде работ (см., например, [2.21—2.23]).

Недостаточная выдержка на этапе старения может привести к потере метастабильности преципитатов из-за их малого размера. Потеря метастабильности $t\text{-ZrO}_2$ означает, что полученный материал не будет способен к трансформационному упрочнению. Длительное старение PSZ керамики может вызвать нежелательный рост преципитатов, приводящий к спонтанному $t\text{-m}$ -переходу и, соответственно, растрескиванию материала и катастрофическому снижению его механических свойств. Чувствительность служебных характеристик PSZ к длительности и температуре старения можно проиллюстрировать данными из работы [2.24]: трещиностойкость MgPSZ может меняться от 3 до 16 МПа \cdot м^{0.5} в зависимости от условий изготовления.

Сложность микроструктуры PSZ керамики связана также с протеканием разнообразных фазовых переходов на этапе старения, кроме «полезного» превращения $c\text{-ZrO}_2 \rightarrow t\text{-ZrO}_2$, происходит еще и ряд других структурных превращений. Стоит отметить, например, преципитацию третичной тетрагональной фазы внутри уже существующих включений, переход $c\text{-ZrO}_2 \rightarrow m\text{-ZrO}_2$ и образование орторомбической фазы ZrO_2 . Отдельного внимания заслуживает образование так называемой δ -фазы, которая в Mg-PSZ керамике имеет состав $\text{Mg}_2\text{Zr}_5\text{O}_{12}$ [2.18, 2.25]. δ -Фаза зарождается на границах кубической и тетрагональной фаз и растет с поглощением $c\text{-ZrO}_2$. Фазовая граница t когерентна, однако параметры решетки $t\text{-ZrO}_2$ и δ -фазы несколько различаются, что приводит к увеличению напряжений в $t\text{-ZrO}_2$ по мере роста слоя δ -фазы и, следовательно, к росту склонности преципитатов к протеканию упрочняющего $t\text{-m}$ -перехода. Так, расчеты, произведенные в работе [2.25], показывают, что напряжения, необходимые для активации $t\text{-m}$ -перехода, линейно зависят от толщины слоя δ -фазы. Таким образом, большая толщина

δ -фазы соответствует керамике, более способной к трансформационному упрочнению. На настоящий момент именно образование δ -фазы считается многими специалистами главной причиной высокой трещиностойкости и прочности PSZ керамики.

Необходимо отметить еще одну сильную сторону PSZ керамики: ее высокую устойчивость к низкотемпературной деградации во влажной среде. Такого рода устойчивость легко объясняется изолированностью преципитатов $t\text{-ZrO}_2$, которая препятствует диффузии молекул воды вглубь материала и ограничивает $t\text{-m}$ -превращение, индуцированное водой. Высокая устойчивость к старению наряду с отличными механическими свойствами обеспечивают, пожалуй, наиболее известное из применений ZrO_2 керамики в медицине — ортопедические и стоматологические протезы.

Как видно из вышесказанного, PSZ керамика имеет сложную атомную и микроструктуру, чувствительную к условиям синтеза, и для достижения оптимальных механических свойств приходится точно контролировать содержание стабилизатора и параметры «старения». Это высококачественная, хоть и трудная в производстве керамика.

2.3. Поликристаллический тетрагональный диоксид циркония

До конца 70-х годов прошлого века в научном сообществе преобладало мнение, что трансформационно-упрочненную циркониевую керамику можно получить, только работая в двухфазной области $c\text{-ZrO}_2 + t\text{-ZrO}_2$ фазовой диаграммы ZrO_2 — стабилизатор, то есть со структурой типа PSZ. Однако в 1977 году было показано [2.26], что мелкозернистая (размер зерен менее 0,5 мкм) циркониевая керамика с малым содержанием стабилизатора (в случае работы [2.26] — оксид иттрия) может содержать до 98% $t\text{-ZrO}_2$ после спекания. Этот материал в последующих работах получил название TZP (Tetragonal Zirconia Polycrystals — тетрагональный поликристаллический диоксид циркония).

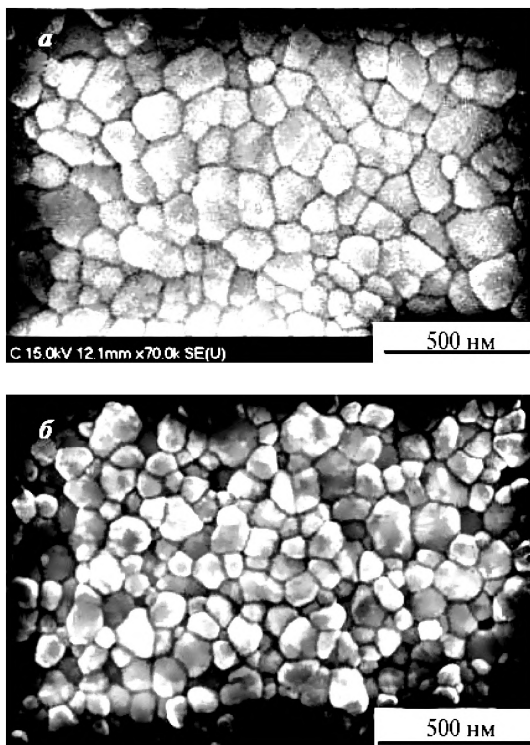


Рис. 2.6. Микроструктура TZP керамики, стабилизированной: *а* — Y_2O_3 [3.27] и *б* — CaO [2.30]

TZP состоит преимущественно из равноосных зерен $t-ZrO_2$, традиционно спеченных или приготовленных методом горячего изостатического прессования до плотности 96—99,5% от теоретической (СЭМ изображение типичной микроструктуры показано на рисунке 2.6). Стабилизации $t-ZrO_2$ добиваются с использованием разнообразных стабилизаторов: от классических Y_2O_3 [2.27], CeO_2 [2.28] до более редкого CaO [2.29, 2.30] и экзотических Sc_2O_3 , Gd_2O_3 , Yb_2O_3 , Sm_2O_3 [2.31]. Интересно, что для получения TZP структуры практически не используется MgO , часто применяемый для получения PSZ структуры. Это связано с неустойчивостью тетрагонального твердого раствора MgO в ZrO_2 .

Структура TZP значительно проще, чем в случае PSZ, и менее чувствительна к условиям термической обработки. Это относится к работе при повышенных температурах после спекания, например, в высокопрочных элементах запорной арматуры в металлургии. В PSZ керамике, как уже упоминалось выше, в таком случае может заметно измениться стабильность преципитатов $t\text{-ZrO}_2$ вследствие их быстрого роста из наноразмерного состояния в микроразмерное. В TZP керамике зерна, как правило, имеют больший размер, чем в PSZ (значительно выше 100 нм), и другой характер межзеренных границ, что тормозит рост зерен тетрагональной фазы во время выдержки при температурах ниже 1000 °С. Простота структурного строения TZP керамики обусловлена также низким содержанием и, как следствие, незначительным влиянием вторичных фаз, образующихся при спекании. Если, как отмечалось ранее, в PSZ материале возможно образование большого числа различных фаз на границе $c\text{-ZrO}_2 - t\text{-ZrO}_2$, оказывающих прямое влияние на стабильность преципитатов, то в TZP керамике, как правило, могут формироваться лишь небольшие области кубической фазы на границах зерен.

Подобная ситуация наблюдается в Y-TZP из-за сегрегации ионов Y^{3+} в менее упорядоченных областях. Распределение Y^{3+} около границы зерен было изучено во многих работах, например [2.32], которые обнаружили схожие результаты. Типичная зависимость доли Y^{3+} от расстояния

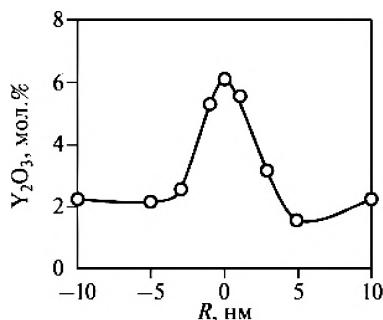


Рис. 2.7. Зависимость концентрации Y^{3+} от расстояния до границы зерен. Адаптировано из [2.32]

до границы зерна показана на рисунке 2.7. Толщина слоя, обогащенного иттрием, не превышает в большинстве случаев нескольких нанометров и не оказывает заметного влияния на среднее содержание иттрия во внутренней части зерен и макроскопические свойства керамики.

Аналогичные исследования, проведенные для Ce-TZP, показывают, что Ce^{4+} практически не сегрегируется на границах зерен из-за



низкой мобильности ионов [2.33]. Для редко использующихся оксидов стабилизаторов вопрос сегрегации слабо освещен в научной литературе, и на момент написания книги не были обнаружены существенные аномалии в структуре и свойствах TZP керамики, которые могли бы быть вызваны сегрегацией ионов из легирующего оксида.

Простота однородной TZP структуры проявляется и в том, что устойчивость зерен тетрагональной фазы, а следовательно, и служебные свойства TZP керамики определяются в целом лишь двумя факторами: концентрацией стабилизатора и размером зерен. Так, эти два параметра определяют температуру начала мартенситного перехода $t\text{-ZrO}_2 \rightarrow m\text{-ZrO}_2$ (T_M). T_M — температура, при которой начинает осуществляться спонтанное, то есть не вызванное механическими напряжениями, фазовое превращение. Температура эксплуатации TZP керамики должна быть ниже T_M для сохранения тетрагональной структуры, но чем меньше по величине разница между рабочей температурой и T_M , тем больше упрочняющий эффект трансформационного превращения, благодаря которому в оптимальных случаях достигается вязкость разрушения до $15 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{0.5}$ [2.34].

Влияние размера зерна на трещиностойкость циркониевых керамик можно количественно проиллюстрировать данными работы [2.35]. Трещиностойкость Y-TZP с фиксированным содержанием Y_2O_3 (2 мол.%) меняется от $12 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{0.5}$ при размере зерен 2 мкм до $2,5 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{0.5}$ при 0,5 мкм. Аналогичная вариация трещиностойкости наблюдается и для Se-TZP в диапазоне размеров зерен от 0,25 до 8 мкм. Для реже используемых оксидов, таких как CaO, подобные закономерности практически изучены слабее.

Влияние размера зерен связано с типом и концентрацией стабилизатора, которые определяют: 1) степень тетрагональности $t\text{-ZrO}_2$, то есть отношение параметров кристаллической решетки c/a ; и 2) анизотропию термического расширения (по c и a направлениям). Большая тетрагональность $t\text{-ZrO}_2$ соответствует менее стабильному материалу с повышенной температурой T_M и, соответственно, трещиностойкостью [2.36]. Анизотропное термическое расширение вдоль направлений c и a тетрагональной фазы может вызывать остаточные напряжения в зернах

$t\text{-ZrO}_2$, способствующие протеканию упрочняющего $t\text{-m}$ -перехода в вершине трещин, распространяющихся в материале [2.35].

В последнее время отдельное внимание уделяется TZP керамике с наноразмерными зернами. Подобная структура интересна благодаря комбинации трансформационного упрочнения и зернограницного проскальзывания для достижения высоких значений трещиностойкости, а также из-за возможности снижения температуры спекания, что позволяет заметно уменьшить стоимость циркониевой керамики. Меньший размер зерен ZrO_2 означает более высокую стабильность $t\text{-ZrO}_2$, которую можно компенсировать использованием меньшего количества стабилизирующих оксидов, как, например, показано в работе [2.37]. По служебным свойствам такие наноструктурированные керамики не уступают своим аналогам с субмикронными и микронными зернами [2.37, 2.38]. Для читателей, интересующихся последними работами в области наноструктурированных циркониевых керамик, можно порекомендовать ряд работ [2.39—2.43].

В заключение еще раз отметим, что TZP керамика структурно значительно проще, чем ее конкурент — PSZ. Это делает более доступным контроль служебных свойств TZP материалов, благодаря чему в последнее время TZP керамика находит все больше новых применений. Подробнее основные подходы к получению TZP структур, а также свойства циркониевых керамик с поликристаллической тетрагональной структурой освещены в части II книги.

2.4. Волокнистые керамические материалы

Выше были описаны объемные материалы на основе диоксида циркония, обладающие структурными особенностями и предназначенные для различных применений. Существует, однако, ряд случаев, в которых предпочтительно использование не объемных, а волокнистых (квазиодномерных) материалов.

В настоящее время волокнистые керамики в основном получают методом электроспиннинга — многофункционального подхода, позволя-



ющего получать разнообразные керамические волокна и маты из них. В основе метода лежит вытягивание электрическим полем из раствора волокон — керамических прекурсоров с полимерным связующим — с одновременным испарением растворителя. Более подробно метод электроспиннинга будет описан в главе 5, посвященной методам формирования керамики.

Отметим следующие потенциальные и существующие области применения керамических нановолокнистых материалов:

1) связанные с изменением химического сродства материалов при переходе к наноуровню [2.44, 2.45]:

а) газовые сенсоры. Могут быть использованы для определения разнообразных веществ в газообразном состоянии, в том числе таких, как этанол, оксиды азота, водород, кислород и сероводород [2.44, 2.46];

б) фильтрующие мембраны. Служат для очистки и разделения веществ в газовой или жидкой фазе, кроме того, могут обладать бактерицидным действием [2.47, 2.48];

в) катализаторы и подложки для катализаторов. Волокнистые материалы выступают либо в роли вещества, ускоряющего протекание реакции, либо в качестве опорного материала с высокой удельной поверхностью, на который нанесен слой катализатора [2.44, 2.49];

2) связанные с механическими свойствами материала. Керамики, составленные из нановолокон, могут быть использованы как защитные покрытия, работающие при высоких температурах, например в авиационных и ракетных двигателях, могут применяться в конструкциях с повышенной устойчивостью к землетрясениям и взрывам [2.44];

3) биомедицинские применения. Создание ортопедических протезов — одно из наиболее перспективных направлений для керамических волокнистых материалов, которые обладают высокой адгезией к волокнистой структуре кости, биосовместимостью и низкой токсичностью [2.50].

Список литературы к главе 2

- 2.1. Pouchly V., Maca K. Sintering kinetic window for yttria-stabilized cubic zirconia // J. Eur. Ceram. Soc. 2016. V. 36. No. 12. P. 2931—2936.

- 2.2. Song X., Lu J., Zhang T. et al. Two-stage master sintering curve approach to sintering kinetics of undoped and Al_2O_3 -doped 8 mol% yttria-stabilized cubic zirconia // J. Am. Ceram. Soc. 2011. V. 94. No. 4. P. 1053–1059.
- 2.3. Cutler R.A., Reynolds J.R., Jones A. Sintering and characterization of polycrystalline monoclinic, tetragonal, and cubic zirconia // J. Am. Ceram. Soc. 1992. V. 75. No. 8. P. 2173–2183.
- 2.4. Koehler E.K. The structure and properties of refractory zirconia ceramics I. Fundamental investigations: an annotated bibliography of research works carried out in the USSR // Ceram. Int. 1984. V. 10. No. 1. P. 3–13.
- 2.5. Badwal S.P.S. Zirconia-based solid electrolytes: microstructure, stability and ionic conductivity // Solid State Ionics. 1992. V. 52. No. 1–3. P. 23–32.
- 2.6. Scott H.G. Phase relationships in the zirconia-yttria system // J. Mater. Sci. 1975. V. 10. No. 9. P. 1527–1535.
- 2.7. Grain C.F. Phase Relations in the ZrO_2 – MgO System // J. Am. Ceram. Soc. 1967. V. 50. No. 6. P. 288–290.
- 2.8. Stubican V.S., Ray S.P. Phase equilibria and ordering in the system ZrO_2 – CaO // J. Am. Ceram. Soc. 1977. V. 60. No. 11–12. P. 534–537.
- 2.9. Fabris S., Paxton A.T., Finnis M.W. A stabilization mechanism of zirconia based on oxygen vacancies only // Acta Mater. 2002. V. 50. No. 20. P. 5171–5178.
- 2.10. Kilo M., Argiris C., Borchardt G. et al. Oxygen diffusion in yttria stabilized zirconia — experimental results and molecular dynamics calculations // Phys. Chem. Chem. Phys. 2003. V. 5. No. 11. P. 2219–2224.
- 2.11. Zhang C., Li C.J., Zhang G. et al. Ionic conductivity and its temperature dependence of atmospheric plasma-sprayed yttria-stabilized zirconia electrolyte // Mater. Sci. Eng. B. 2007. V. 137. No. 1–3. P. 24–30.
- 2.12. Bocanegra-Bernal M.H., Torre S.D.D.L. Phase transitions in zirconium dioxide and related materials for high performance engineering ceramics // J. Mater. Sci. 2002. V. 37. No. 3. P. 4947–4971.
- 2.13. Cao X.Q., Vassen R., Stoeber D. Ceramic materials for thermal barrier coatings // J. Eur. Ceram. Soc. 2004. V. 24. No. 1. P. 1–10.
- 2.14. Adams J.W., Ruh R., Mazdiasni K.S. Young's modulus, flexural strength, and fracture of yttria-stabilized zirconia versus temperature // J. Am. Ceram. Soc. 1997. V. 80. No. 4. P. 903–908.
- 2.15. Kato K., Araki N. The corrosion of zircon and zirconia refractories by molten glasses // J. Non-Cryst. Solids. 1986. V. 80. No. 1–3. P. 681–687.
- 2.16. Hemberger Y., Berthold C., Nickel K.G. Wetting and corrosion of yttria stabilized zirconia by molten slags // J. Eur. Ceram. Soc. 2012. V. 32. No. 1. P. 2859–2866.

- 2.17. Porter D.L., Evans A.G., Heuer A.H. Transformation-toughening in partially-stabilized zirconia (PSZ) // *Acta Metall.* 1979. V. 27. No. 10. P. 1659—1654.
- 2.18. Kelly J.R., Denry I. Stabilized zirconia as a structural ceramic: An overview // *Dent. Mater.* 2008. V. 24. No. 3. P. 289—298.
- 2.19. Shibata-Yanagisawa M., Kato M., Seto H. et al. Crystallographic analysis of the cubic-to-tetragonal phase transformation in the ZrO_2 — Y_2O_3 system // *J. Am. Ceram. Soc.* 1987. V. 70. No. 7. P. 503—509.
- 2.20. Garvie R.C. The occurrence of metastable tetragonal zirconia as a crystallite size effect // *J. Phys. Chem.* 1965. V. 69. No. 4. P. 1238—1248.
- 2.21. Garvie R.C., Goss M.F. Intrinsic size dependence of the phase transformation temperature in zirconia microcrystals // *J. Mater. Sci.* 1986. V. 21. No. 4. P. 1253—1257.
- 2.22. Chraska T., King A.H., Berndt C.B. On the size-dependent phase transformation in nanoparticulate zirconia // *Mater. Sci. Eng. A.* 2000. V. 286. No. 1. P. 169—178.
- 2.23. Pitcher M.W., Ushakov S.V., Navrotsky A. et al. Energy crossovers in nanocrystalline zirconia // *J. Am. Ceram. Soc.* 2005. V. 88. No. 1. P. 160—167.
- 2.24. Steffen A.A., Dauskardt R.H., Ritchie R.O. Cyclic fatigue life and crack-growth behavior of microstructurally small cracks in magnesia-partially stabilized zirconia ceramics // *J. Am. Ceram. Soc.* 1991. V. 74. No. 6. P. 1259—1268.
- 2.25. Hannink R.H.J., Howard C.J., Kise E.H. et al. Relationship between fracture toughness and phase assemblage in Mg-PSZ // *J. Am. Ceram. Soc.* 1994. V. 77. No. 2. P. 571—579.
- 2.26. Gupta T.K., Bechtold J.H., Kuznicki R.C. et al. Stabilization of tetragonal phase in polycrystalline zirconia // *J. Mater. Sci.* 1977. V. 12. No. 12. P. 2421—2426.
- 2.27. Song J.Y., Park S.W., Lee K. et al. Fracture strength and microstructure of Y-TZP zirconia after different surface treatments // *J. Prosthet. Dent.* 2013. V. 110. No. 4. P. 274—280.
- 2.28. El Attaoui H., Saadaoui M., Chevalier J. et al. Static and cyclic crack propagation in Ce-TZP ceramics with different amounts of transformation toughening // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2007. V. 27. No. 2—3. P. 483—486.
- 2.29. Zhigachev A.O., Umrikhin A.V., Golovin Yu.I. The effect of calcia content on phase composition and mechanical properties of Ca-TZP prepared by high-energy milling of baddeleyite // *Ceram. Int.* 2015. V. 41. No. 10A. P. 13804—13809.
- 2.30. Labuz A., Lach R., Raczka M. et al. Processing and characterization of Ca-TZP nanoceramics // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2015. V. 34. No. 14. P. 3943—3947.
- 2.31. Boule'h F., Dessemond L., Djurado E. Dopant size effect on structural and transport properties of nanometric and single-phased TZP // *Solid State Ionic.* 2002. V. 154—155. P. 143—150.

- 2.32. *Matsui K., Yoshida H., Ikuhara Y.* Grain-boundary structure and microstructure development mechanism in 2–8 mol% yttria-stabilized zirconia polycrystals // *Acta Mater.* 2008. V. 56. No. 6. P. 1315–1325.
- 2.33. *Theunissen G.S.A.M., Winnubst A.J.A., Burggraaf A.J.* Surface and grain boundary analysis of doped zirconia ceramics studied by AES and XPS // *J. Mater. Sci.* 1992. V. 27. No. 18. P. 5057–5066.
- 2.34. *Hannink R.H.J., Kelly P.M., Muddle B.C.* Transformation toughening in zirconia-containing ceramics // *J. Am. Ceram. Soc.* 2000. V. 83. No. 3. P. 461–487.
- 2.35. *Becher P.F., Swain M.V.* Grain-size-dependent transformation behavior in polycrystalline tetragonal zirconia // *J. Am. Ceram. Soc.* 1992. V. 75. No. 3. P. 493–502.
- 2.36. *Kim D.J.* Effect of Ta_2O_5 , Nb_2O_5 and HfO_2 alloying on the transformability of Y_2O_3 -stabilized tetragonal ZrO_2 // *J. Am. Ceram. Soc.* 1990. V. 73. No. 1. P. 115–120.
- 2.37. *Bravo-Leon A., Morikawa Y., Kawahara M. et al.* Fracture toughness of nanocrystalline tetragonal zirconia with low yttria content // *Acta Mater.* 2002. V. 50. P. 4555–4562.
- 2.38. *Fischer J., Stawarczyk B., Haemmerle C.H.F.* Bonding of veneering ceramic to Ce-TZP/ Al_2O_3 // *Nanocomposite. IADR abstract.* 2006. <http://iadr.confex.com/iadr/2006Brisb/techprogram/abstract79542.html>.
- 2.39. *Kumar S., Kumar S., Tiwari S. et al.* Biofunctionalized Nanostructured Zirconia for Biomedical Application: A Smart Approach for Oral Cancer Detection // *Adv. Sci.* 2015. V. 2. No. 8. P. 1500048.
- 2.40. *Melk L., Rovira J.J.R., Garcia-Marro F. et al.* Nanoindentation and fracture toughness of nanostructured zirconia/multi-walled carbon nanotube composites // *Ceram. Int.* 2015. V. 41. No. 2A. P. 2453–2461.
- 2.41. *Gnedkov S.V., Opra D.P., Zhelezov V.V. et al.* Nanostructured zirconia-doped titania as the anode material for lithium-ion battery // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2015. V. 60. No. 6. P. 658–664.
- 2.42. *Zinatloo-Ajabshir S., Salavati-Niasari M.* Zirconia nanostructures: novel facile surfactant-free preparation and characterization // *Int. J. Appl. Ceram. Techn.* 2015. V. 13. No. 1. P. 108–115.
- 2.43. *Tredici I.G., Sebastiani M., Massimi F. et al.* Low temperature degradation resistant nanostructured yttria-stabilized zirconia for dental applications // *Ceram. Int.* 2016. V. 42. No. 7. P. 8190–8197.
- 2.44. *Ramaseshan R., Sundarajan S., Jose S. et al.* Nanostructured ceramics by electrospinning // *J. Appl. Phys.* 2007. V. 102. No. 11. P. 111101.

- 2.45. *Tan O.K., Zhu W., Kong L.B.* Size effect and gas sensing characteristics of nanocrystalline $xSnO_2-(1-x)\alpha-Fe_2O_3$ ethanol sensors // *Sens. Actuator B-Chem.* 2000. V. 65. No. 1–3. P. 361–365.
- 2.46. *Li Y., Huang Z., Rong S.* A vanadium oxide nanotube-based nitric oxide gas sensor // *Sens. Mater.* 2006. V. 18. No. 5. P. 241–249.
- 2.47. *Dai Y., Liu W., Formo E. et al.* Ceramic nanofibers fabricated by electrospinning and their applications in catalysis, environmental science and energy technology // *Polym. Adv. Technol.* 2011. V. 22. No. 3. P. 326–338.
- 2.48. *Panda P.K.* Ceramic nanofibers by electrospinning technique — a review // *Trans. Ind. Ceram. Soc.* 2007. V. 66. No. 2. P. 65–76.
- 2.49. *Ramaseshan R., Ramakrishna S.* Zinc titanate nanofibers for the detoxification of chemical warfare simulants // *J. Am. Ceram. Soc.* 2007. V. 90. No. 6. P. 1836–1842.
- 2.50. *Hulbert S.F., Young F.A., Mathews R.S. et al.* Potential of ceramic materials as permanently implantable skeletal prostheses // *J. Biomed. Mater. Res. A.* 1970. V. 4. No. 3. P. 433–456.

ГЛАВА 3

ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ZrO_2 КЕРАМИК

Современная промышленность предъявляет все более высокие требования к оборудованию и комплектующим изделиям. В последние десятилетия появились целые новые высокотехнологичные отрасли производства, в то время как многие старые стали весьма чувствительны к качеству материалов и к точности соблюдения всех технологических процессов. Следовательно, компоненты оборудования должны удовлетворять ряду более строгих условий. Среди них основными являются высокие пользовательские качества, надежность и не слишком высокая себестоимость, не приводящая к значительному росту стоимости конечной продукции. Без материалов с подобными характеристиками невозможно развитие авиакосмической техники, машиностроения, добывающей промышленности, атомной энергетики, медицины и т.д. Именно поэтому промышленность все чаще стала обращаться к различным керамикам, в том числе к керамике на основе ZrO_2 , так как данный материал сочетает в себе ряд исключительных свойств и в то же время его производство и обработка не сопряжены с чрезмерными расходами или техническими трудностями. По показателям трещиностойкости и прочности на изгиб циркониевая керамика сопоставима с конструкционными металлическими сплавами благодаря способности повышать свою механическую прочность под действием нагрузок за счет трансформационного упрочнения. В сочетании с более высокими, чем у сталей и сплавов, термической, химической и износостойкостью это делает циркониевые керамики уникальными.

У керамики на основе диоксида циркония существует ряд совершенно особенных свойств, неизбежно влияющих на ее эксплуатационные характеристики. Мы подробно рассмотрим эти особенности в части II

книги, здесь же приведем лишь основные сведения, необходимые для понимания работы изделий из керамики на основе диоксида циркония.

Как уже было отмечено выше, диоксид циркония (ZrO_2) может существовать в виде трех кристаллических фаз: моноклинной (m), тетрагональной (t) и кубической (c). Во время нагревания диоксид циркония подвергается процессу фазового преобразования. Моноклинная фаза термодинамически устойчива при комнатной температуре и до 1170°C . Свыше этой температуры происходит переход диоксида циркония в более плотную тетрагональную фазу. Тетрагональная фаза устойчива при температурах от 1170 до 2370°C . При температурах выше 2370°C диоксид циркония переходит в кубическую фазу. При нагревании переход из моноклинной в тетрагональную фазу сопровождается уменьшением объема на 5%. При охлаждении t-m-переход происходит в диапазоне температур от 1300 до 1100°C и сопровождается увеличением объема на 3–4%. Эту особенность приходится учитывать при использовании циркониевой керамики в качестве огнеупоров, так как теплосмены могут привести к растрескиванию и разрушению изделия. Поэтому оптимально использовать циркониевые огнеупоры в условиях стабильно высоких температур. Если же теплосмены неизбежны, необходимо тщательно контролировать скорость нагрева/охлаждения в диапазоне 1100 – 1300°C (рисунок 3.1).

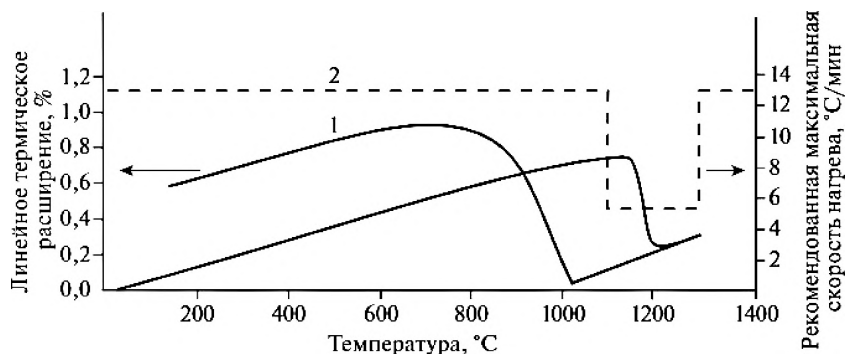


Рис. 3.1. Кривые линейного термического расширения для ZrO_2 , стабилизированного MgO

Добавление таких оксидов, как кальций (CaO), магний (MgO), церий (CeO_2) и иттрий (Y_2O_3), к чистому диоксиду циркония может подавлять фазовые трансформации материала и называется стабилизацией. В зависимости от количества стабилизирующего агента различают диоксид циркония: полностью стабилизированный (Fully Stabilized Zirconia, FSZ), частично стабилизированный (Partially Stabilized Zirconia, PSZ) и полностью (или почти полностью) тетрагональный (Tetragonal Zirconia Polycrystals, TZP). Наиболее полезные механические свойства могут быть получены, когда диоксид циркония находится в метастабильном многофазном состоянии. Стабилизаторы позволяют получить и сохранять материал многофазным и при комнатной температуре.

Кривая 1 (соответствует левой оси Y) представляет изменение размеров изделия в зависимости от температуры при нагревании и охлаждении. Кривая 2 (соответствует правой оси Y) представляет максимальную рекомендованную скорость нагрева тигля (в $^{\circ}\text{C}/\text{мин}$). Легко заметить, что в промежутке $1100\text{—}1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ рекомендуется замедление нагрева, так как в это время линейные размеры изменяются сильнее всего.

В данной главе мы проанализируем характеристики циркониевой керамики, которые делают ее привлекательной в качестве материала для тех отраслей промышленности, в которых ее применение особенно выгодно и перспективно.

3.1. Огнеупоры

Одной из очевидных сфер применения циркониевой керамики является ее использование для производства разнообразных огнеупоров. Такие качества керамики на основе диоксида циркония, как высокая температура плавления ($\sim 2700\text{ }^{\circ}\text{C}$), устойчивость к термическому шоку, высокая огнеупорность, значительная механическая прочность и химическая инертность, делают ее привлекательным, а иногда и единственно возможным огнеупорным материалом для ряда приложений. При этом тепловой коэффициент линейного расширения (ТКЛР) ZrO_2 в области температур от 0 до $\sim 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ близок к ТКЛР металлов, что дает возможность использовать циркониевую керамику в гибридных металлокерамических конструкциях и композитах [3.1].



Кроме этого, циркониевая керамика обладает высокими теплоизоляционными свойствами (теплопроводность примерно в 4 раза ниже, чем у популярных огнеупоров на основе оксида алюминия), что позволяет добиваться существенной экономии энергии при использовании данного материала.

Наиболее успешно исключительные качества огнеупоров из циркониевой керамики проявляются в тех сферах применения, где требуется сочетание высоких и сверхвысоких рабочих температур с исключительной химической инертностью. Среди них можно назвать производство кварцевого стекла и синтетических кристаллов (в особенности синтетического сапфира и алюмо-иттриевого граната), литье жаропрочных и медицинских сплавов, аффинаж драгоценных металлов, производство технического углерода, атомную энергетику, непрерывную разливку стали, производство металлических порошков и т.д.

3.1.1. Кирпичи, пластины, трубы из зернистой (пористой) керамики, элементы свода печи, блоки горелок

Многие области науки, промышленности и медицины, например оптические системы, волоконная оптика, производство LED-светильников и медицинских лазеров, невозможны без высокочистого кварцевого стекла, кристаллов синтетического сапфира и алюмо-иттриевого граната. Эти материалы приобрели огромную важность. Для их синтеза требуется сочетание чрезвычайно высоких температур и атмосферы, свободной от загрязняющих примесей. И здесь огнеупорные элементы из керамики на основе диоксида циркония становятся незаменимыми благодаря своей высокой огнеупорности и химической инертности, минимуму загрязнения расплава продуктами деградации.

Кварцевое стекло получают методом плавления из кварцевых песков, которое осуществляют в электрических печах сопротивления с графитовыми или угольными нагревателями либо плавлением в вакуумной индукционной печи, в электрических вакуум-компрессионных и в газовых печах. Температура в этих печах может достигать 1900—2000 °С, продолжительность плавки составляет 1—5 часов. В сырье, используемом для

производства особо чистого прозрачного кварцевого стекла, содержание посторонних примесей не должно быть более $0,0001—0,00001\%$ [3.2]. Именно поэтому производители кварцевого стекла высокой чистоты широко применяют огнеупорные кирпичи, печные своды и блоки горелок из циркониевой керамики, так как они не только успешно выдерживают необходимые рабочие температуры до $2200\text{ }^{\circ}\text{C}$, но и благодаря исключительной стабильности практически исключают попадание загрязнений в атмосферу печи. В данной области, как правило, применяется диоксид циркония, стабилизированный оксидом кальция, так как оксид магния, даже в минимальных количествах, может привести к изменению цвета стекла.

Неодимовые лазеры (Nd:YAG-лазеры на основе алюмо-иттриевого граната, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, легированного ионами неодима) нашли широкое применение в медицине в области сосудистой хирургии, удаления рубцовой ткани и т.д. Их также используют для точной резки пластика, дерева и других материалов. Кристаллы алюмо-иттриевого граната выращивают в контролируемой атмосфере при температуре, приближающейся к $2000\text{ }^{\circ}\text{C}$. Для выкладки внутренней горячей зоны печи используют огнеупорные элементы различной конфигурации из керамики на основе ZrO_2 .

Синтетический сапфир — материал с огромным потенциалом применения. Производство современных полупроводниковых систем освещения на базе светоизлучающих диодов (LED) до сих пор является основным потребителем этого сырья. В то же время высокая механическая стойкость, исключительная прозрачность и возможность получения пластин большой площади (на данный момент диаметром до 300 мм [3.3]) привлекли к синтетическому сапфиру внимание производителей стекол для часов, экранов мобильных устройств и крупногабаритной оптики. Элементы и целые трубы из циркониевой керамики используются для создания огнеупорных экранов для выращивания кристаллов методами Киропулоса и Чохральского.

Применение диоксида циркония во всех названных сферах выгодно еще и потому, что, помимо непревзойденной огнеупорности и химической стойкости, эта керамика обладает высокими теплоизоляционными свойствами, что позволяет радикально снижать теплотери, а следова-



тельно, экономить большое количество электроэнергии, что ведет к снижению производственных издержек. Это проиллюстрировано в таблице 3.1. В ней приводятся данные о тепловом сопротивлении кирпича из циркониевой керамики в сочетании с огнеупорной засыпкой, также выполненной из диоксида циркония (по данным Zircoa, Inc. [3.4]).

Таблица 3.1. Перепад температур на двух сторонах кирпича из диоксида циркония (плотность керамики $4,45 \text{ г/см}^3$, пористость 18%) для огнеупорных применений

Толщина кирпича 51 мм (2")	Горячая поверхность огнеупорного кирпича	Холодная поверхность огнеупорного кирпича	Холодная сторона прога
Без прога	1980 °C (3600 F)	704 °C (1300 F)	—
Слой прога 26 мм (1")	1980 °C (3600 F)	1149 °C (2100 F)	538 °C (1000 F)
Слой прога 51 мм (2")	1980 °C (3600 F)	1371 °C (2500 F)	427 °C (800 F)

3.1.2. Тигли

Тигли из диоксида циркония позволяют избежать загрязнения сплава при температуре 1900 °C и выше, вплоть до 2300 °C. Чаще всего они применяются для работы с жаропрочными сплавами (кроме титановых), драгоценными металлами, в особенности с металлами платиновой группы и с имплантационными сталями (аустенитные стали AISI 316, 316L и 316LVM, а также их отечественный аналог 08X17H13M2). Химическая и эрозионная стойкость материала тигля предотвращает попадание посторонних включений в рабочий сплав. Еще одним достоинством диоксида циркония является его очень низкая смачиваемость большинством металлов и сплавов, что обеспечивает полное выливание расплава из тигля и предотвращает образование так называемых настывлей (прилипших к стенкам тигля закристаллизовавшихся остатков расплава), увеличивая, таким образом, срок службы тигля и предотвращая загрязнение последующих плавов.

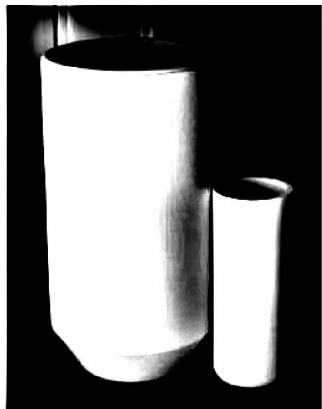


Рис. 3.2. Тигли из диоксида циркония высотой 400 и 250 мм

Несмотря на то что по ряду важнейших характеристик, таких как огнеупорность, химическая инертность, прочность и несмачиваемость, диоксид циркония существенно превосходит часто используемые Al_2O_3 , MgO и графит в качестве материала для тиглей, он не лишен ряда недостатков, препятствующих его более широкому внедрению в промышленность. Среди них стоит упомянуть следующие: цена циркониевых изделий значительно выше, чем у магнезиальных, корундовых или графитовых. Это объясняется как значительно более высокой стоимостью сырья, так и большей сложностью процесса изготовления. В большинстве случаев высокая цена циркониевых тиглей компенсируется их большей «ходимостью» — большим числом плавов, которые они выдерживают. Однако фазовая трансформация, происходящая при нагреве/остывании и сопровождаемая изменением объема, ограничивает использование циркониевых огнеупоров в условиях резких теплосмен. Поэтому целесообразно использовать керамику на основе ZrO_2 только там, где положительный эффект от ее жаростойкости, химической инертности и несмачиваемости имеет особенно важное значение. К таковым применениям можно отнести точное литье жаропрочных сплавов особо ответственного назначения (например, лопатки горячей зоны и кольца газотурбинных двигателей), аффинаж драгоценных металлов (особенно платиновой группы), производство и переработку тугоплавких редкоземельных металлов, производство некоторых медицинских (имплантационных) сталей.

3.1.3. Стаканы-дозаторы и плиты шиберных затворов для непрерывной разливки стали

Непрерывная разливка стали, осуществляемая при помощи машин непрерывного литья заготовок (МНЛЗ), является важнейшим технологи-

ческим этапом в современной черной металлургии. Использование непрерывной разливки в сталеплавильном производстве способствует экономии капиталовложений в связи с исключением затрат на парк изложниц, сооружение цеха подготовки составов, стрипперного отделения, обжимных станов. Кроме того, это также обеспечивает значительную экономию металла вследствие уменьшения обрезки, экономию энергии, которая тратилась на подогрев слитков в нагревательных колодцах, позволяет снизить экологическую нагрузку на атмосферу, повысить качество металлопродукции, автоматизировать процесс литья и улучшить условия работы обслуживающего персонала [3.5].

Отливка заготовки методом «плавка на плавку» позволяет повышать производительность МНЛЗ при разливке стали одной марки, особенно в условиях длинных серий. Одним из условий обеспечения эффективности непрерывной разливки длинными сериями является устойчивое функционирование системы дозированного перелива стали из промежуточного ковша на протяжении всего срока службы ковшевой футеровки. Широкое распространение получила разливка стали на сортовых МНЛЗ открытой струей через стакан-дозатор. Успешность процесса зависит от постоянства диаметра выпускного канала промежуточного ковша для каждого ручья машины, которое гарантирует расчетный стабильный расход жидкого металла, перетекающего в кристаллизатор. Однако по ряду причин геометрия канала стакана-дозатора может существенно изменяться — огнеупор может разъедаться и постепенно выноситься с потоком стали либо во внутреннем канале могут образовываться так называемые «настыли» из неметаллических включений, что негативно влияет на условия формирования струи и нарушает скоростной режим непрерывной разливки стали на сортовую заготовку.

Для устранения последствий затягивания или размывания канала стакана-дозатора в ус-



Рис. 3.3. Схематическое изображение стакана-дозатора

ловиях непрерывной разливки длинными сериями может применяться комбинация двух подходов: промежуточный ковш оборудуют специальными устройствами, работающими по принципу действия скользящих затворов и обеспечивающими замену пришедшего в негодность дозирующего элемента новым в течение долей секунды, т.е. практически без прерывания процесса истечения жидкой стали в кристаллизатор, и повышают стойкость самих сменных стаканов-дозаторов.

Целый ряд компаний предлагает достаточно широкий выбор решений для обеспечения быстрой замены стаканов-дозаторов: Vesuvius — CNC/SYS120, Concast — CNM, Danieli — FNC, Interstop — MNC, Krosaki — OTNC и др. Стойкость самого стакана-дозатора определяется общей прочностью материала, препятствующей его деградации в процессе разливки, и скоростью зарастания его внутренней полости неметаллическими и шлаковыми включениями. По этой причине производители компонентов для систем быстрой замены стаканов обратили свое внимание на диоксид циркония из-за его превосходной химической стойкости, механической прочности и слабой смачиваемости. В то же время высокая цена циркониевой керамики существенно ограничивает ее массовое использование. Выходом стало создание комбинированных сменных стаканов-дозаторов, состоящих из двух различных материалов.

В целом использование комбинированных стаканов-дозаторов с высококачественной вставкой из диоксида циркония позволяет разливать через них сталь в течение 15—24 часов, в отличие от 4—6 часов, характерных для изделий из традиционных материалов [3.6]. Кроме того, благодаря эрозионной стойкости циркониевые стаканы-дозаторы дольше сохраняют изначальную геометрию выходного отверстия, что положительным образом влияет на качество получаемых заготовок. Следовательно, применение стаканов-дозаторов с циркониевой вставкой, окруженной более дешевым огнеупором, а иногда и целиком изготовленных из ZrO_2 (рисунок 3.4), экономически целесообразно при разливке более агрессивных сортов стали, где положительные свойства огнеупора могут проявиться особенно ярко.

Срок службы данного футеровочного элемента определяется процентным содержанием диоксида циркония в материале. В своем обзоре огнеупорных материалов для непрерывной разливки стали W. Xinfu et al.

[3.7] указывают, что стаканы-дозаторы из керамики, содержащей 75—90% ZrO_2 , могут работать в МНЛЗ не более 8 часов, в то время как керамика, содержащая $\geq 94\%$ ZrO_2 , сохраняет свои рабочие свойства до 20 часов. А как показывает опыт некоторых зарубежных сталелитейных компаний, при тщательном соблюдении технологического процесса срок службы может достигать и 24 часов. Для этого отдельные производители в США и Канаде применяют на своих сортовых МНЛЗ композитные циркониевые стаканы, в которых основное тело изделия состоит из относительно крупнозернистого, а внутренняя вставка — из высокоплотного мелкозернистого ZrO_2 , что обеспечивает особо высокую продолжительность и стабильность работы (рисунок 3.5).

В то же время на ряде металлургических заводов мира для контроля за истечением стали из промковша применяются трехплитные шиберные затворы. Дозирование стали при этом осуществляется за счет перемещения средней плиты относительно двух крайних. Обычной практикой является использование корундо-графитовых шиберных плит в затворах, контролирующих истечение струи из промковша и из ковша в кристаллизатор. Разработка и введение в практику более агрессивных сортов стали (как из-за введения легирующих добавок, так и по причине хими-

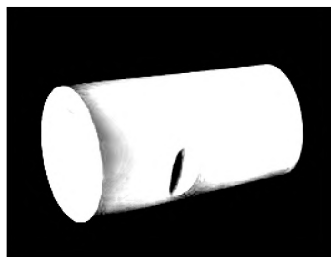


Рис. 3.4. Циркониевая вставка в стакан-дозатор



Рис. 3.5. Композитный стакан-дозатор, состоящий из двух сортов керамики на основе ZrO_2

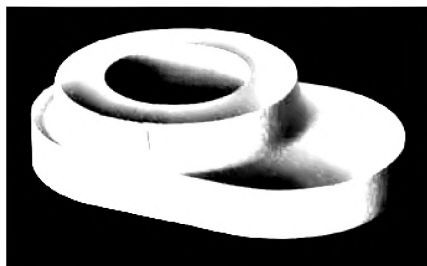


Рис. 3.6. Заслонка шиберного затвора

ческой активности средств, применяемых для обработки внутренней поверхности ковшей), особенно использование кальция для раскисления, значительно усиливает химическое воздействие на материал шибберной плиты. Вставки из циркониевой керамики помогают успешно противостоять разрушительному воздействию агрессивных сортов стали и значительно увеличивают срок службы плит затвора [3.8].

3.2. Инженерная керамика

Сочетание непревзойденной прочности с химической инертностью, а также низким коэффициентом трения в паре ZrO_2 — сталь делает циркониевую керамику чрезвычайно перспективным материалом для изготовления таких изделий, как элементы запорной арматуры, в особенности входящей в контакт с агрессивными жидкостями и газами, вкладыши для нефтяных насосов, фильтры для производства труб и прутков из меди и бронзы, протяжные ролики и т.д. Кроме того, уникальные свойства циркониевой керамики позволили с успехом применять ее в некоторых областях протезирования. Особенно заметным успехом пользуется она в стоматологии. По ряду качеств циркониевая керамика превосходит Al_2O_3 , широко используемый в различных инженерных приложениях:

- трещиностойкость диоксида циркония в несколько раз превосходит аналогичный показатель для оксида алюминия. Так, трещиностойкость ZrO_2 может достигать $15 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{0.5}$, тогда как оксида алюминия — всего $3\text{—}4 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{0.5}$;
- диоксид циркония можно шлифовать и полировать для достижения меньшей шероховатости поверхности по сравнению с Al_2O_3 . Шероховатость изделий из ZrO_2 в среднем может быть в $3\text{—}4$ раза ниже своих аналогов из оксида алюминия.

3.2.1. Вкладыши (втулки) для буровых насосов

Нефтедобывающая отрасль играет важную роль как в российской экономике, так и в экономиках многих других стран. Резкое падение цен на нефть, произошедшее в недавнем прошлом, заставило добывающие

компаниям уделить особое внимание мерам по снижению издержек. Эффективность всего процесса нефтедобычи во многом зависит от стабильности работы нефтяных насосов. В то же время в процессе работы узлы и прочие элементы этого агрегата подвергаются большим химическим, термическим и механическим нагрузкам и абразивному износу, поскольку на них воздействуют агрессивные вещества, входящие в состав нефтепродуктов, а также широкий диапазон рабочих давлений и температур. Одним из специфических факторов работы данных механизмов является высокий уровень вязкости перекачиваемого вещества, которое содержит большое количество абразивных частиц, быстро повреждающих внутренние узлы оборудования. Втулки (вкладыши) грязевых насосов, применяемых в нефтедобыче, должны изготавливаться из материала, обладающего максимальной устойчивостью ко всем перечисленным воздействиям, так как их замена по причине износа неизбежно означает простой оборудования. Следовательно, продолжительность срока службы вкладыша непосредственно влияет на себестоимость конечного продукта.

Втулки могут быть как металлическими (например, из хромистого чугуна), так и керамическими (из оксида алюминия или диоксида циркония). Металл сильно проигрывает керамике в данной области. Металлические вкладыши, хотя и относительно более дешевые, значительно уступают керамике как в механической, так и в химической стойкости и требуют ежемесячной замены. Оксид алюминия показывает более высокие результаты. По данным компании Southeast Overseas, Inc. [3.10], втулки из Al_2O_3 в среднем требуется менять в 12 раз реже, чем чугунные. Но оксид алюминия нельзя назвать идеальным материалом, так как при своей чрезвычайно высокой твердости он довольно хрупок, а частицы материала, вырванные из основной массы в процессе износа, усиливают и без того высокое абразивное воздействие на втулку и на поршень. Вкладыши же из диоксида циркония значительно меньше страдают от этого процесса, так как они, во-первых, обладают более высокой прочностью и химической стойкостью, а, во-вторых, размер индивидуальных зерен у типичных керамик ZrO_2 меньше, чем у Al_2O_3 , и, следовательно, попадая в шлам, они не так сильно повышают износ изделия. Следует упомянуть

еще одно ценное качество, делающее диоксид циркония привлекательным в качестве материала для производства вкладышей: коэффициент трения в паре сталь/ ZrO_2 ниже, чем в паре сталь/ Al_2O_3 . Все перечисленные выше преимущества позволяют получать экономическую выгоду от использования диоксида циркония в нефтяных насосах.

Несмотря на более высокую начальную стоимость циркониевых вкладышей, стоимость эксплуатации скважины в течение срока ее жизни может оказаться ниже благодаря меньшим простоям из-за необходимости частой замены изнашивающихся деталей. Особенно это важно в шельфовых буровых установках, где каждый простой, вызванный необходимостью замены вкладышей, приводит к более высоким финансовым потерям, а сами работы сопряжены с гораздо более существенными затратами и рисками, чем на суше.

3.2.2. Элементы запорной арматуры

Выдающиеся свойства инженерной керамики на основе диоксида циркония не могли не привлечь к себе внимание изготовителей и потребителей запорной арматуры различного типа. Кулачковые ролики, сферические, заслоночные, поворотные и линейные регулирующие клапаны из ZrO_2 с большим успехом применяются там, где другие материалы не выдерживают контакта с агрессивными, корродирующими и абразивными средами, например при переработке многих активных химических веществ, в целлюлозно-бумажной и деревообрабатывающей промышленности, а также в процессах добычи и переработки нефти и газа. К примеру, по данным Morgan Advanced Materials, циркониевые элементы запорной арматуры существенно снижают время простоев из-за ремонта и замены компонентов, по сравнению с элементами из других материалов, в таких сферах, как переработка сернистой нефти, битумов, отбеленной древесной массы, концентрированного гидроксида натрия, бокситов и сернистого ангидрида [3.11]. Другие производители отмечают высокие рабочие характеристики циркониевых элементов запорно-клапанной арматуры при взаимодействии с разнообразными шламами и пульпами, в том числе с содержащими частицы каолина, металлических оксидов, диоксида титана, кремния, а также с высоким содержанием различных солей, кислот и серы [3.12].

3.2.3. Мелющие тела

При пористости, близкой к нулю, химической стойкости, высокой твердости и выдающейся прочности и изностойкости инженерная циркониевая керамика прекрасно подходит для производства мелющих тел различной формы, применяемых в дробилках и мельницах разнообразной конструкции. К достоинствам циркониевой керамики в этом качестве можно отнести очень низкий износ (и, как следствие, минимальное загрязнение обрабатываемого вещества), низкий коэффициент трения (а следовательно, пониженные энергозатраты на привод и охлаждение мельницы), отсутствие химического взаимодействия с размалываемым материалом и немагнитность [3.13].

Высокая эффективность и снижение времени помола связаны с более высокой плотностью мелющих тел из циркониевой керамики по сравнению со стеклом и оксидом алюминия. По данным производителей, инженерная керамика из диоксида циркония, стабилизированного иттрием, позволяет производить мелющие тела с самым долгим сроком службы, так как степень износа у них значительно ниже, чем у элементов, изготовленных из Al_2O_3 , $\text{CeO}_2\text{—ZrO}_2$ и MgO—ZrO_2 (рисунок 3.7), что снижает затраты на обслуживание мельниц.

Мелющие тела из диоксида циркония находят самое широкое применение в разных отраслях, например для помола следующих веществ [3.14]:

- различных руд и минералов;
- магнитных материалов, в том числе на основе железа и хрома;
- керамик электронной чистоты, используемых в изготовлении ферроэлектриков, пьезоэлектриков, диэлектриков, конденсаторов, сенсоров и т.д.;

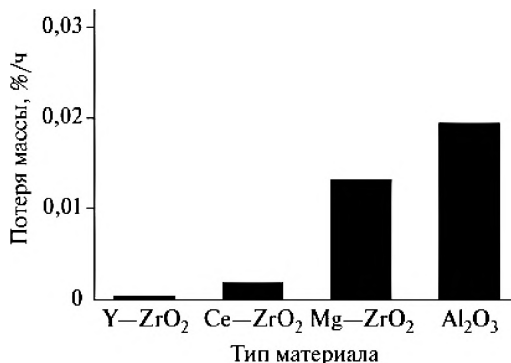


Рис. 3.7. Зависимость потери массы шариков при помоле от материала мелющих тел

- наноструктурированных и ультратонких порошков;
- тонеров для принтеров и устройств фотокопирования;
- пигментов для чернил и красок;
- фармацевтических компонентов, пищевых продуктов и материалов, используемых в текстильной и химической промышленности, а также для помола различных веществ в лабораторных условиях, где требуется минимизировать загрязнения продукта материалом мелющих тел.

3.2.4. Экструзионные матрицы

При производстве труб, кабелей и прутков различного сечения применяются экструдеры (экструзионные прессы) — специальные пресс-комплексы, использующие принцип деформации (продавливания) заготовки из меди, латуни, бронзы, алюминия, полимеров, композитов и т.п. через закрытую пресс-форму (матрицу). Экструзионные матрицы могут быть как металлическими, так и керамическими.

Плотные матрицы из циркониевой керамики обладают рядом преимуществ по сравнению с металлом: они сохраняют прочность и твердость даже при высоких температурах, поэтому обладают очень высокой устойчивостью против износа, деформаций, наволакивания, задиrow и коррозии при волочении. Благодаря этим характеристикам циркониевые экструзионные матрицы позволяют точнее сохранять геометрию получаемых изделий, получать более гладкую поверхность без борозд и царапин и существенно снижать объем брака [3.15].

При правильном использовании циркониевая керамика дает возможностькратно сократить простои, необходимые для замены отработанных компонентов, так как ее время службы значительно превосходит этот показатель инструментальной стали, стеллита и высокопрочных никелевых сплавов (например, INCONEL®718) [3.16].

По данным Morgan Advanced Materials, экструзионные матрицы из разработанного компанией материала Nilcra Zirconia TS Grade служат в 30 раз дольше металлических, которые, как правило, могут быть использованы не более чем в 5—10 циклах [3.17].

3.2.5. Медицинская керамика (биокерамика)

Инженерная керамика начала использоваться в качестве компонента ортопедических имплантатов в 1970-х годах, когда были произведены первые опыты по замене бедренного сустава на конструкцию из оксида алюминия.

В 1980-х годах технология производства биоматериалов на основе Al_2O_3 претерпела революционные изменения, которые нашли выражение в увеличении плотности, снижении пористости и повышении прочности керамики, что сделало ее еще более привлекательной для медицинских приложений. Таким образом, технология создания имплантационных изделий, целиком или частично состоящих из керамики, развивается на протяжении последних сорока лет.

Первый опыт использования имплантатов из Al_2O_3 был не слишком успешным, так как часто приходилось сталкиваться с проблемами, вызванными низкой трещиностойкостью и механической прочностью этих изделий. В 1980-х годах в ортопедическую практику был введен диоксид циркония, который значительно превосходит оксид алюминия по механической прочности благодаря присущему ему механизму трансформационного упрочнения. В 1990-х годах диоксид циркония довольно широко применялся для протезирования головки бедренной кости. Но, как оказалось, монокристаллические изделия из ZrO_2 в тетрагональной фазе могут быть нестабильны, и в условиях *in vivo* в них может происходить постепенная трансформация в моноклинную фазу, что влечет за собой весьма серьезные последствия.

В 2001 году крупнейший производитель протезов тазобедренного сустава из ZrO_2 объявил об отзыве нескольких партий своих изделий по причине повышенного риска их разрушения. Несмотря на то что подобные протезы продолжают использоваться в Японии и некоторых других странах, доверие к ним в Европе и США было значительно подорвано. В связи с этим были предложены альтернативные материалы — оксид алюминия, легированный оксидом циркония (Zirconia-Toughened Alumina, ZTA), и оксид циркония, легированный оксидом алюминия (Alumina-Toughened Zirconia, ATZ). ATZ состоит из 80% циркониевых

поликристаллов в тетрагональной фазе (ZrO_2 —TZP) и 20% оксида алюминия. Отмечается, что его механические и трибологические характеристики превосходят таковые у Al_2O_3 [3.18].

Несмотря на то что протезирование тазобедренного сустава — это широко распространенная процедура, аспекты использования керамических имплантатов *in vivo* до сих пор очень скупо освещены в научной литературе. Не так обстоит дело в сфере использования различных керамик, включая циркониевую, в стоматологии. Массив данных по применению циркониевых зубных протезов весьма обширен. Исследования [3.19] показали, что высокая прочность и химическая инертность диоксида циркония делают его привлекательным для применения в стоматологическом протезировании. Прозрачность и цвет могут быть подобраны таким образом, чтобы полностью имитировать натуральные зубы. Еще более важным достоинством стоматологических коронок из ZrO_2 является то, что они слабо подвержены бактериальной колонизации, для циркониевой керамики этот показатель ниже, чем даже для популярного в стоматологии титана [3.20]. Тесты на устойчивость имплантируемого материала к воздействию сред организма и отсутствие токсического действия на ткани показали, что керамика на основе диоксида циркония обладает прекрасной биосовместимостью, и, что не менее важно, исследования не выявили случаев проявления цитотоксичности [3.19]. Стоматологическая практика выявила минимум недостатков у данного материала. К их числу можно отнести его неспособность к адгезии, что требует чрезвычайной тщательности в подгонке коронок, так как цементирование представляется очень затруднительным, а также тот факт, что из-за высокой собственной прочности неправильно подобранные циркониевые коронки могут приводить к ускоренному изнашиванию других зубов.

3.3. Функциональная керамика

Керамика из полностью стабилизированного диоксида циркония, помимо прочих выдающихся качеств, при повышенных температурах приобретает кислородно-ионную проводимость. Это свойство используется

в датчиках определения кислорода в газовых средах и расплавах, а также при создании высокотемпературных твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) для газовых электролизеров и электрохимических генераторов тока.

3.3.1. Кислородные датчики

Лямбда-зонд (λ -зонд) — это датчик остаточного кислорода в отработавших газах двигателей внутреннего сгорания, газовых турбин или в дымовых газах различных топливосжигающих установок. Кроме того, лямбда-зонды применяются производителями упаковки для пищевых продуктов, чтобы отслеживать правильную концентрацию кислорода в модифицированной или контролируемой атмосфере. Название это устройство получило по распространенному в иноязычной технической литературе обозначению для коэффициента избытка воздуха — греческой буквой λ , в русскоязычной технической литературе этот коэффициент обычно обозначают греческой буквой α .

Наиболее активно датчики кислорода применяются в автомобилях, так как помогают контролировать расход топлива, что способствует снижению объема вредных выбросов. Это позволяет оценивать количество оставшегося несгоревшего топлива либо кислорода в выхлопных газах и передавать эти данные в электронный блок управления (ЭБУ). На основании этих данных ЭБУ регулирует соотношение топлива и воздуха в топливовоздушной смеси, поступающей в двигатель, что обеспечивает более экономичный режим работы двигателя и помогает каталитическому нейтрализатору (катализатору) работать более эффективно и уменьшать количество вредных частиц в выхлопных газах (рисунок 3.8) [3.21]. Аналогичным образом такие системы позволяют экономить топливо и снижать давление на окружающую среду при установке на трубах ТЭЦ и котельных.

Лямбда-зонд действует по принципу гальванического элемента с твердым электролитом, состоящим из керамики (Y_2O_3 -стабилизированный диоксид циркония), поверх которого напылены токопроводящие пористые электроды из платины. Заметная ионная проводимость

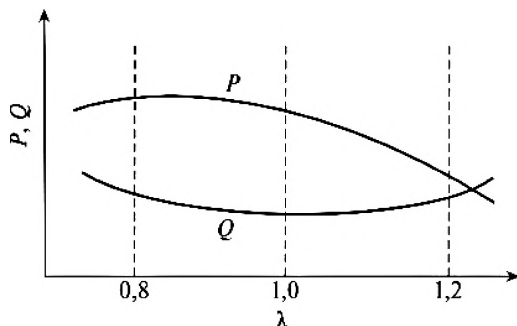


Рис. 3.8. Зависимость мощности двигателя (P) и расхода топлива (Q) от коэффициента избытка воздуха (λ). Адаптировано из [3.22]

начинается только при температуре керамики свыше $400\text{--}500\text{ }^{\circ}\text{C}$, поэтому во многих моделях лямбда-зондов предусмотрен подогрев сенсора электрическим подогревателем; в некоторых сенсорах нет принудительного подогрева, и их прогрев до рабочей температуры обеспечивается горячими выхлопными газами. Один из электродов находится в контакте с контролируемыми газами, а второй — с воздухом из атмосферы (рисунк 3.9). Разница в количестве атмосферного кислорода и кислорода

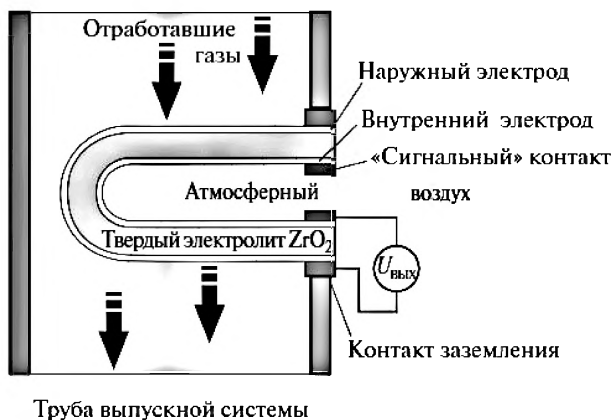


Рис. 3.9. Схема датчика кислорода на основе диоксида циркония, расположенного в выхлопной трубе автомобиля. Адаптировано из [3.22]

в выхлопной трубе ведет к появлению на электродах лямбда-зонда выходного напряжения.

Циркониевые лямбда-зонды могут применяться для измерения любого уровня содержания кислорода от 0 до 100% в газах и газовых смесях.

3.3.2. Твердооксидные топливные элементы

Твердотельный оксидный топливный элемент (ТОТЭ, SOFC) — это устройство для прямого преобразования внутренней химической энергии топлива непосредственно в электрическую энергию без промежуточных преобразований и необходимых для этого технических средств (котлов, парогенераторов, турбин, электромашинных генераторов и т.п.). Он обычно представляет собой трехслойную электрохимическую ячейку, состоящую из катода, электролита и анода. Молекулы кислорода каталитически восстанавливаются до оксидных ионов на катоде, и ионы диффундируют через электролит, чтобы достигнуть анода. На аноде происходит реакция топлива (например, водорода или синтез-газа) с оксидными ионами, сопровождаемая высвобождением электронов. Электролит является плохо проводящим, поэтому электроны принужденно возвращаются к катоду через внешнюю цепь. Полученная в цепи энергия используется для работы электрических потребителей.

Как правило, в качестве анода используется пористая никелевая металлокерамика с диоксидом циркония, стабилизированным иттрием. Здесь никель функционирует как катализатор для окисления топлива, а также как проводник для перемещения электронов во внешнюю цепь. Принцип действия топливных элементов, снабжаемых энергией посредством окисления водорода или углеводородного топлива, основан на термической активации связи $H-H$ или $C-H$ на аноде. В результате ТОТЭ функционируют, как правило, при температурах примерно в интервале от 700 до 1000 °C [3.23].

Твердые электролиты, применяемые в высокотемпературных топливных ячейках, должны обладать целым рядом качеств, таких как: сочетание высокой ионной с низкой электронной проводимостью, фазовая стабильность, отсутствие пористости, значительная механическая

прочность, устойчивость к многократным термическим шокам, химическая инертность по отношению к материалу электрода и сопоставимый с ним коэффициент термического расширения. Керамика на основе диоксида циркония, стабилизированного оксидами кальция (CaO), магния (MgO), скандия (Sc_2O_3) или иттрия (Y_2O_3), удовлетворяет всем перечисленным требованиям [3.24]. Топливные ячейки достаточно перспективны для использования их в качестве источников электрической энергии как в передвижных, так и в стационарных условиях. Основными сферами приложения прямого преобразования внутренней энергии вещества в электроэнергию и топливных ячеек могут стать применение их в автомобилях, морских и речных судах, космических аппаратах и небольших электростанциях. Предполагается, что эффективность этих топливных элементов позволит получать электроэнергию в более компактных устройствах и по более низким ценам, чем от обычных источников [3.25].

3.4. Основные рынки

По оценке USGS (Геологической службы США), мировые разведанные запасы циркония составляют около 38 млн т (в пересчете на ZrO_2). По данным этой организации, основной объем запасов, оцениваемый в 42% от мирового, приходится на Австралию, Украину, Индию и США. Главным поставщиком цирконовых концентратов на мировой рынок является Австралия (крупнейшие производители — Iluka Resources, Richards Bay Minerals и Tronox Ltd.). На втором месте находится ЮАР. На долю Китая приходится 12% мирового производства [3.26].

По данным наиболее серьезных и детальных прогнозов, ожидается активный рост рынка керамики из диоксида циркония в период 2018—2025 годов за счет увеличения объемов производства изделий для таких сфер применения, как биомедицина, оптические волокна, бытовая керамика и т.д. Для более детального ознакомления с рынками можно порекомендовать три обстоятельных обзора:

1) Zirconia Market — Global Industry Analysis, Size, Share, Growth, Trends, and Forecast 2017—2025 [3.27];

2) Zirconium Oxide Market Analysis, Market Size, Application Analysis, Regional Outlook, Competitive Strategies And Forecasts, 2014 To 2020 [3.28];

3) Zirconium Oxide Market Analysis, Market Size, Application Analysis, Regional Outlook, Competitive Strategies And Forecasts, 2014 To 2020 [3.29].

Крупнейшими потребителями и производителями циркониевой керамики в последние годы были США и Япония. Предполагается, что эта тенденция сохранится, как минимум, до 2025 года. Тем не менее рынки развивающихся стран, таких как Республика Корея, КНР и Индия, также демонстрируют активный рост.

Ключевыми игроками в производстве диоксида циркония и изделий из него являются такие компании, как Saint-Gobain — один из лидирующих мировых производителей, E.I DuPont de Nemours and Company, Alkane Resources, Astron Advanced Materials, Allegheny Technologies, Astron, Australian Zircon NL, Astron Advanced Materials, Exxaro Resources Ltd., Bemax Resources Limited, Luxfer Group, Rio Tinto Plc, Foskor Ltd., Iluka Resources Limited, Namakwa Sands Ltd., Neo Material Technologies Inc., Richards Bay Minerals и Wah Chang.

Список литературы к главе 3

- 3.1. Промахов В.В., Жуков И.А., Ворожцов С.А. и др. Термостойкие керамические композиты на основе диоксида циркония // Новые огнеупоры. 2015. № 11. С. 39—44.
- 3.2. <http://msd.com.ua/texnologiya-stroitel'nogo-i-texnicheskogo-stekla-i-shlakositallov/texnologiya-kvarcevogo-stekla/>
- 3.3. <http://monocrystal.ru/products/sapphire/large-size-optics/>
- 3.4. <http://www.zircoa.com/product.coarse.grain/bricks.html>
- 3.5. Смирнов А.Н., Куберский С.В., Штенан Е.В. Непрерывная разливка стали. Донецкий национальный технический университет. <http://uas.su/books/mnlz/mnlz.php>
- 3.6. <http://steeltimes.ru/books/steelmaking/minizavod/43/43.php>
- 3.7. Xinfu W., Hongxia L.I., Bin Y. Review on development of tundish nozzle for billet continuous casting // Luoyang Refractory Research Institute. http://en.cnki.com.cn/Article_en/CJFDTOTAL-LANG200303012.htm
- 3.8. Zirconia graphite slide gate plates US 5335833 A. <https://www.google.com/patents/US5335833>

- 3.9. Вафин С.М., Хван В.И. Керамика на основе диоксида циркония. Достижения и перспективы // Стоматолог-практик. 2011. № 1. С. 20—27.
- 3.10. http://www.southeastoverseas.com/mud_pumps/hpliners.htm
- 3.11. <http://www.morgantechnicalceramics.com/en-gb/products/zirconia-ceramic-components/>
- 3.12. <http://www.nilcor.com/ceramic-valves.php>
- 3.13. <http://www.zircoa.com/product.fine.grain/grinding.media.html>
- 3.14. <http://www.advancedmaterials.us/zirconia.htm>
- 3.15. <http://www.morgantechnicalceramics.com/en-gb/products/zirconia-ceramic-components/>
- 3.16. <http://www.zircoa.com/product.fine.grain/extrusion.dies.html>
- 3.17. <https://www.materialstoday.com/hardmetals-and-ceramics/products/-morgan-develops-new-ceramic-extrusion-die/>
- 3.18. Kurtz S.M., Kocagöz S., Arnholt C. et al. Advances in Zirconia Toughened Alumina Biomaterials for Total Joint Replacement // J. Mech. Behav. Biomed. Mater. 2014. V. 31. P. 107—116.
- 3.19. Apratim A., Eachempati P., Salian K.K.K. et al. Zirconia in dental implantology: A review // J. Int. Soc. Prev. Community Dent. 2015. V. 5. No. 3. P. 147—156.
- 3.20. Rimondini L., Cerroni L., Carrassi A. et al. Bacterial colonization of zirconia ceramic surfaces: An *in vitro* and *in vivo* study // Int. J. Oral Maxillofac. Implants. 2002. V. 17. P. 793—798.
- 3.21. <http://www.denso-am.ru/novosti/novosti-po-produktam/2015/kislородnye-datchiki-podrobnoe-rukovodstvo/>
- 3.22. <https://enc.drom.ru/3216/>
- 3.23. <http://www.findpatent.ru/patent/251/2518061.html>
- 3.24. Biswas M. Electrolyte materials for solid oxide fuel cell // J. Powder. Metall. Min. 2013. V. 2. No. 4. P. 1000117.
- 3.25. <https://dailytechinfo.org/energy/229-novye-tverdotelnye-oksidnye-toplivnye-yelementy.html>
- 3.26. http://www.info-mine.ru/files/catalog/382/file_382.pdf
- 3.27. <https://www.transparencymarketresearch.com/zirconia-market.html>
- 3.28. <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/zirconium-oxide-market>
- 3.29. <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/zirconium-oxide-market>

ЧАСТЬ II

МЕТОДЫ И ТЕХНОЛОГИИ СИНТЕЗА ЦИРКОНИЕВОЙ КЕРАМИКИ

Многие традиционные способы получения и формовки материалов, такие, например, как литье, ковка, штамповка, прокатка, экструзия, волочение, которые прекрасно подходят для производства изделий из металлов, сплавов и полимеров, не применимы для керамики. Это в основном связано с их высокой температурой плавления и хрупкостью. Плавление керамики для ее последующего литья потребовало бы использования еще более тугоплавких материалов для осуществления технологического процесса. Однако выбор практически применимого материала для таких целей затруднителен, поскольку керамики имеют, как правило, температуру плавления большую, чем у металлических и тем более полимерных материалов. Низкая пластичность и ковкость керамики не позволяет получать готовые изделия методами прокатки, низкотемпературной экструзии и штамповки [4.1].

Поэтому при изготовлении изделий из керамики идут другим путем. Сначала получают мелкодисперсный порошок керамики (различные технологии получения и их сравнение приведены в главе 4). Затем из порошка или суспензии на его основе формуют интересующее изделие (глава 5), после чего его спекают для получения финальной плотной керамики (глава 6). Каждый из производственных этапов имеет свои особенности и пути влияния на структуру и свойства конечной керамики (они освещены в соответствующих главах части II).

ГЛАВА 4

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРОШКОВ

Получение керамического порошка или суспензии — первый шаг на пути изготовления керамики любого назначения. При подготовке порошка стремятся, как правило, точно контролировать химический состав, размер частиц и степень их связанности между собой. Состав, морфология и структура керамических частиц, получаемых на этом этапе, влияют в дальнейшем на простоту и эффективность формования конечного изделия и его спекания, на его служебные характеристики и долговечность. Для получения однородных по объему керамик требуются порошки с размерами частиц от 0,1 до 100 мкм в зависимости от назначения керамического изделия. Использование порошков с меньшими по размеру частицами или мягкими агломератами частиц позволяет добиться большей плотности после формования и снизить температуру спекания на 100—200 °С по сравнению с температурой, применяемой при спекании грубых порошков. Поэтому при изготовлении суспензий и порошков керамики стремятся именно к получению тонких дисперсий со строго контролируемым химическим составом.

Существует три основных подхода к получению порошков керамических материалов: химический, механохимический и термохимический. Основные особенности и разновидности каждого из них подробно рассмотрены в этой главе.

4.1. Химические способы

Наиболее распространенными способами химического получения порошков ZrO_2 являются гидротермальный синтез, соосаждение гидроксидов (щелочной гидролиз), золь-гель синтез, газофазные реакции и микроэмульсионные методы [4.2]. Ниже дано краткое описание этих и других родственных способов и технологий.

4.1.1. Гидротермальный синтез

Под гидротермальным синтезом подразумевают такие способы получения наноструктурированного порошка, в которых проводят гетерогенные химические реакции в водном растворе при температурах выше комнатной и давлениях выше атмосферного [4.3]. Получение гидротермальным способом стабилизированного порошка ZrO_2 , уже содержащего необходимые легирующие добавки, осуществляют по следующей общей схеме:

- 1) готовят раствор прекурсоров диоксида циркония и стабилизатора;
- 2) равномерно вносят в раствор основание, вызывающее образование соответствующих гидроксидов;
- 3) осуществляют саму гидротермальную обработку суспензии гидроксидов, в результате которой образуются наноразмерные частицы диоксида циркония с равномерно распределенными в них атомами стабилизатора.

Гидротермальное осаждение нанопорошков производят в гидротермальных реакторах (рисунок 4.1) разной степени сложности. В России применяются лабораторные реакторы фирм Промэнерголаб, Биолент и Weihai Global Chemical Machinery (Китай), позволяющие работать при давлениях до 200 бар и температуре до 200 °C. Объем лабораторных гидротермальных реакторов, как правило, не превышает 1000 мл. На опытно-производственных участках и в промышленности используют крупные реакторы объемом от 50 л до десятков кубических метров. Промышленные гидротермальные реакторы поставляются целым рядом компаний из Китая, в том числе Henan Wanda Chemical Equipment Co. и Shanghai Chunran Mechanical Co.

Существуют некоторые трудности даже в «классическом» гидротермальном способе получения ZrO_2 , связанные со слабой изученностью физикохимии протекающих процессов. Удачная, на наш взгляд, попытка рассмотреть эти процессы во взаимосвязи с pH среды, в которой происходит гидротермальное осаждение, была сделана в работе [4.4].

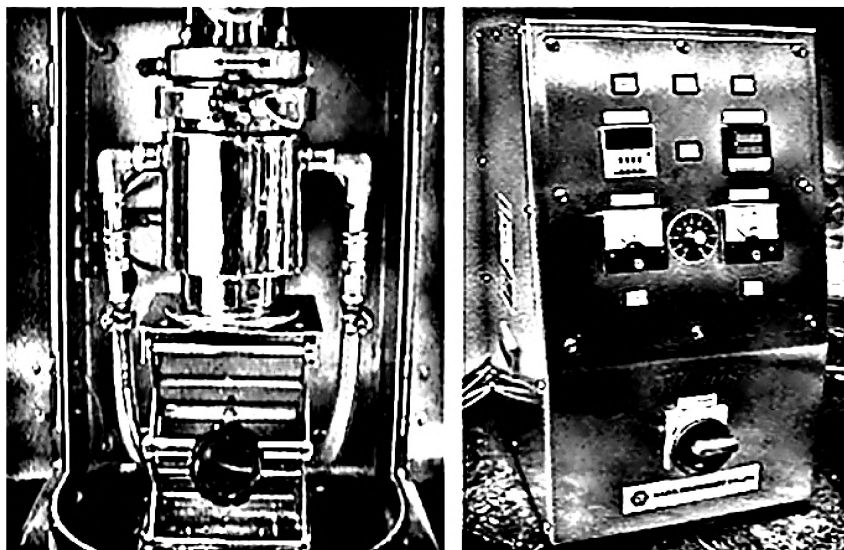


Рис. 4.1. Гидротермальный реактор MICROS:MIC-0, Япония. Адаптировано из [4.3]

Наиболее распространенный вариант гидротермального получения порошков ZrO_2 предполагает использование водного раствора оксихлорида циркония и хлорида иттрия, смешиваемого с раствором гидроксида аммония, с последующей гидротермальной обработкой полученной суспензии гидроксидов циркония и иттрия. Из недавних статей, посвященных этой вариации гидротермального синтеза, стоит отметить работу [4.5], авторы которой, кроме подробного изучения морфологии (рисунк 4.2) получающихся порошков $t-ZrO_2$, уделяют внимание важному вопросу сохранения гидроксильных групп в решетке ZrO_2 и их влияния на фазовый состав ZrO_2 . В [4.5] авторы использовали типичную для гидротермальной технологии температуру обработки $250^\circ C$ и давление 2 МПа.

Нередко исследователи используют нестандартные условия осаждения или нетрадиционные химические вещества для получения стабилизированного порошка ZrO_2 . Так, например, в [4.6] показана возмож-

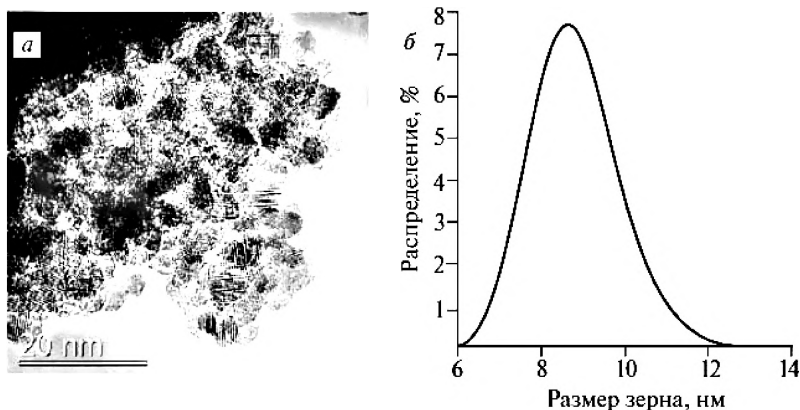
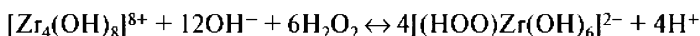


Рис. 4.2. ПЭМ изображения $t\text{-ZrO}_2$ (а) и распределение зерен по размерам (б).
Адаптировано из [4.5]

ность гидротермального синтеза ультратонких ZrO_2 порошков с использованием в качестве прекурсора комплексного пероксидного соединения Zr. В этой работе исходная циркониевая соль ZrCl_4 была смешана в щелочной среде с H_2O_2 , при этом гидратированные ионы Zr^{4+} вступили в следующую реакцию с пероксидом водорода [4.6]:



Полученный пероксидный комплекс затем разлагали в гидротермальных условиях до образования наноразмерных частиц ZrO_2 (рисунок 4.3). Размер кристаллитов, определенный в [4.6], колебался в диапазоне 6—22 нм. Также авторы предполагали на основе предварительных испытаний, что керамика из ZrO_2 , полученного из пероксидного прекурсора, имеет повышенную ионную проводимость, важную для ряда применений.

Оригинальную методику предложили Василькив (Vasylykiv) и Сакка (Sakka), которые получили порошок диоксида циркония гидротермальным способом, используя для создания щелочной среды и перевода солей Zr^{4+} в нерастворимые гидроксиды не традиционный раствор NH_3 , а мочевины [4.7]. Смесь растворимых солей циркония, иттрия и мочеви-

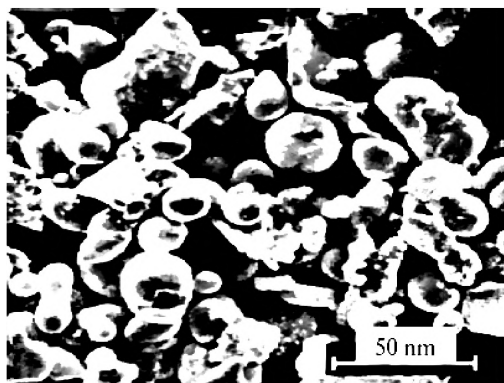


Рис. 4.3. СЭМ изображение стабилизированного порошка ZrO_2 , полученного из пероксидных прекурсоров. Адаптировано из [4.7]

ны выдерживали при гидротермальных условиях, в которых мочеви́на разлагалась на аммиак и углекислый газ. В растворе устанавливалась щелочная среда, вызывавшая переход соединений циркония и иттрия в нерастворимые гидроксиды. Предложенная методика позволила добиться повышенной однородности преципитации гидроксидов, а также меньших размеров конечных частиц и агломератов ZrO_2 , как проиллюстрировано в таблице 4.1 [4.7].

Таблица 4.1. Морфологические параметры порошков ZrO_2 , полученных гидротермальным способом в разных осадителях. Адаптировано из [4.7]

Осадитель	Размер кристаллитов, нм	Размер вторичных агрегатов, нм	Размер агломератов, мкм	Возможность полной деагломерации
NH_3	9	40—90	0,4—0,9	Невозможна
$(NH_2)_2CO$	11	20—70	0,15—0,2	Возможна

Группа исследователей предлагала модифицировать гидротермальный способ получения оксидов металлов, проводя термическую обработку

в воде с суперкритическими параметрами [4.8]. Подобное изменение методики позволило увеличить скорость дегидратации гидроксидов металлов, в том числе $Zr(OH)_4$, и уменьшить размеры вторичных агрегатов и агломератов.

Еще один способ управления морфологией и фазовым составом гидротермально приготовленных частиц ZrO_2 описал Джиао (Jiao) с соавторами [4.9]. Они показали, что фазовый состав и морфологию керамических частиц можно регулировать, добавляя к суспензии $Zr(OH)_4$ растворы органических веществ перед гидротермальной обработкой. Эффект был изучен для целого ряда веществ, включающих в себя спирты, галогенпроизводные алканы и амины, а также аминоспирты. Согласно данным работы [4.9], добавление аминоспиртов способствует образованию частиц $t-ZrO_2$ эллиптической формы, галогенпроизводных — $m-ZrO_2$, а спиртов или аминов — смеси тетрагональной и моноклинной фаз.

Важный вопрос, связанный с гидротермальным получением нанопорошка ZrO_2 , заключается в возможности реализации промышленной схемы получения ZrO_2 с сохранением требуемой морфологии и фазового состава. Этот вопрос, в частности, был рассмотрен в недавней публикации [4.10], авторы которой разработали методику получения ZrO_2 с внушительным по меркам гидротермальной технологии выходом ~100 г/л раствора. Для достижения высокой продуктивности процесса авторы предложили использовать нитраты циркония и иттрия в качестве исходных солей, гидроксид тетраметиламмония как осаждающий агент и, ключевой момент, бицин, действующий как комплексообразующий агент, препятствующий агломерации частиц гидроксидов циркония и иттрия.

Таким образом, гидротермальный способ получения порошка диоксида циркония подробно изучен, прекрасно работает в лабораторных условиях и уже начинает находить промышленное применение (правда, пока довольно ограниченное в связи с невысокой производительностью).

4.1.2. Метод соосаждения гидроксидов

Другой подход — метод соосаждения гидроксидов (щелочной гидролиз) близок к гидротермальному синтезу. На первом этапе так же смешивают растворимые соли циркония и металла-стабилизатора, в этот раствор плавно вводят основание, чаще всего — гидроксид аммония. При достижении определенного pH среды происходит переход солей в нерастворимые гидроксиды, формирующие суспензию. Однако, в отличие от гидротермального синтеза, полученный гидроксид отделяют от жидкой фазы при помощи фильтрации и промывки деионизированной водой или спиртами. Затем смесь гидроксидов циркония и легирующего компонента сушат и прокаливают при $\sim 400^\circ\text{C}$ до получения оксида. Этот способ предъявляет более мягкие требования к оборудованию для получения порошка, хотя размер агрегатов и агломератов несколько выше (300—500 нм), чем в случае гидротермального синтеза (50—100 нм) [4.11]. Синтез порошков диоксида циркония методом соосаждения гидроксидов возможно производить в любом химическом реакторе.

4.1.3. Золь-гель метод

В золь-гель синтезе, принципиальная схема которого показана на рисунке 4.4, в качестве прекурсора выступают уже не растворимые соли минеральных и органических кислот, а чаще всего алкоксиды циркония и легирующего металла. К раствору алкоксидов в соответствующем спирте постепенно добавляют основание — гидроксид аммония до образования умеренно-щелочной среды и формирования золя (суспензии) $\text{Zr}(\text{OH})_4$ и гидроксидов легирующих элементов. Твердые частицы золя вступают в реакцию поликонденсации с растворителем (спирт), образуя разветвленную структуру геля (рисунок 4.4). Получившийся гель медленно сушат с последующей формовкой и отжигом. Конечным результатом такой обработки может быть плотная керамика. Альтернативно из геля можно быстро экстрагировать растворитель, в этом случае конечный сухой материал сохранит общую структуру геля, и получится аэрогель [4.12].

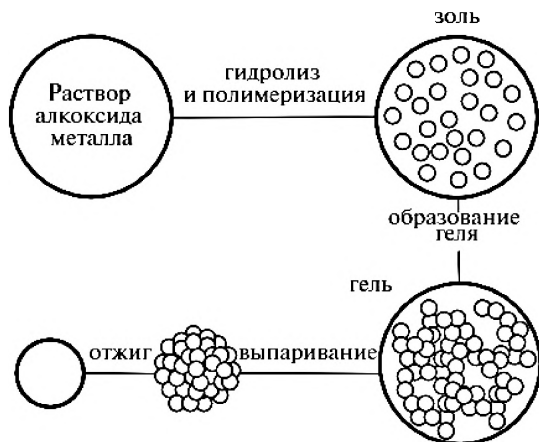
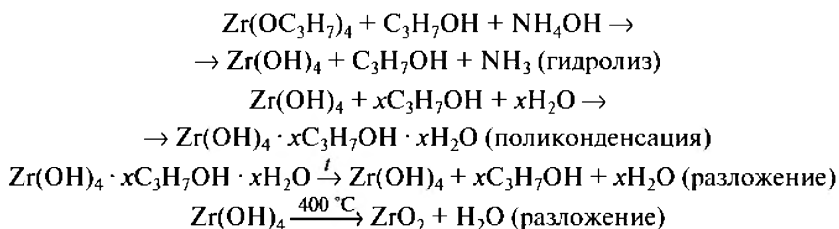


Рис. 4.4. Схема золь-гель процесса

Схематично химические процессы, протекающие в классическом алкоксидном золь-гель процессе с щелочным гидролизом, можно представить в виде совокупности следующих реакций [4.11]:



Как и в случае с гидротермальным подходом, существует множество вариаций золь-гель методики для получения порошка, легированного ZrO_2 . «Классическим» вариантом считается, как уже упоминалось, использование алкоксидов циркония и легирующего металла. Однако разные авторы, придерживающиеся этого варианта, предлагают разные способы гидролиза растворимого прекурсора: щелочной — гидроксидом аммония [4.11], кислотный — азотной кислотой [4.13, 4.14] и «нейтральный» — при помощи воды [4.15].

Некоторые исследователи показали возможность успешного применения неалкоксидных прекурсоров. Например, в работе [4.16] было

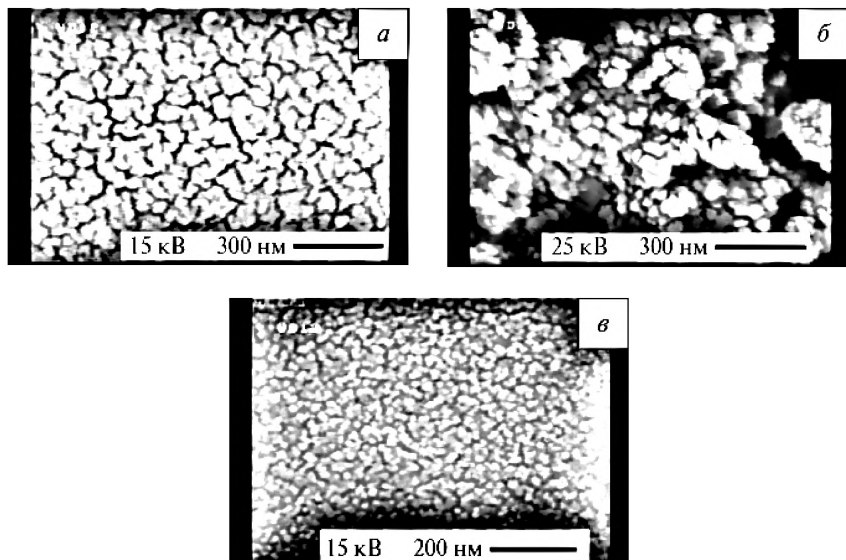


Рис. 4.5. СЭМ изображение порошков ZrO_2 , полученных в [4.16] и кальцинированных при разных температурах: *а* — 650 °С; *б* — 540 °С; *в* — 490 °С

предложено использование в качестве исходного вещества ацетилацетоната циркония, средой выступал этиленгликоль, а хелатирующим агентом — лимонная кислота. Авторам удалось получить нанокристаллический слабоагрегированный порошок ZrO_2 (рисунок 4.5).

Еще более экзотический подход продемонстрировали Шервин (Chervin) с соавторами в работе [4.17]. Им удалось получить аэрогель стабилизированного ZrO_2 с зернами размером в единицы нанометров (рисунок 4.6). Хлориды иттрия и циркония, растворенные в дистиллированной воде, выступали в качестве исходных веществ, а хелатирующим агентом служил оксид пропилена. Целью этой работы было избавиться от сложностей работы с органическими растворителями и растворами алкоголятов, гидролитически чувствительных к атмосферной влаге.

В заключение отметим, что золь-гель метод, безусловно, один из наиболее часто применяемых подходов к получению наноструктурных по-

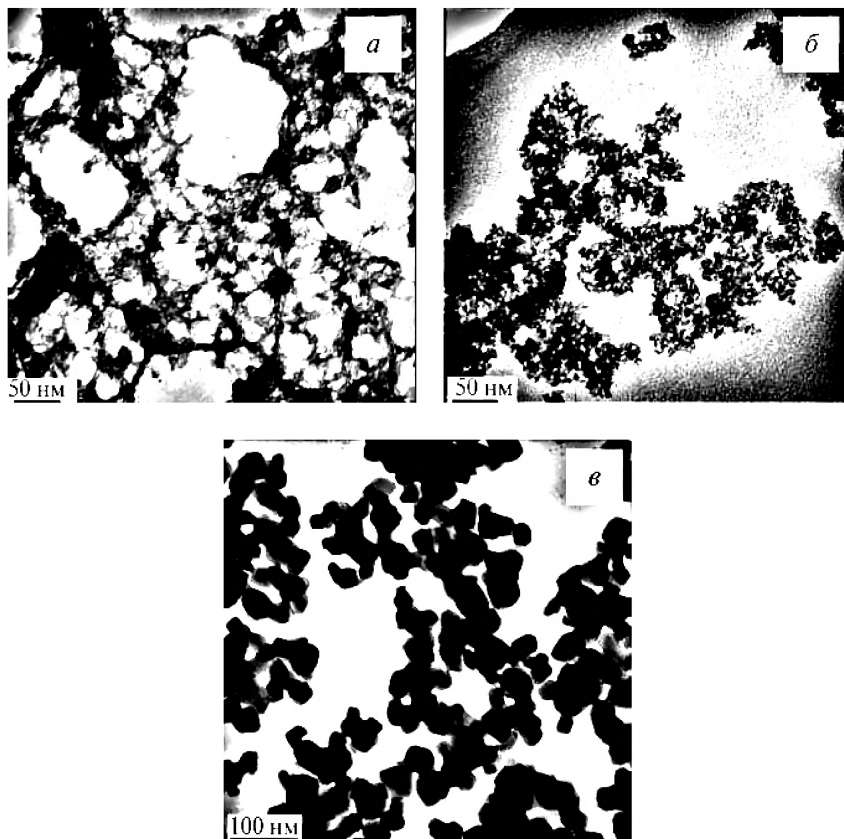


Рис. 4.6. ТЭМ изображения аэрогеля $\text{ZrO}_2\text{—Y}_2\text{O}_3$, полученного в работе [4.17]. Представлены свежеполученный (а), отожженный при 550 °С (б), отожженный при 1000 °С (в) аэрогели. Адаптировано из [4.17]

рошков оксидов металлов, в том числе ZrO_2 . Практическое применение его, однако, сильно ограничено необходимостью использования дорогостоящих реактивов и низким объемным выходом продукта (золь-гель процесс проводят в разбавленных растворах). По этой причине золь-гель синтез порошков диоксида циркония используют главным образом в лабораторной практике для исследовательских целей для получения высокочистых порошков с частицами меньше 100 нм.

4.1.4. Газофазный синтез

Следующее семейство методов — получение нанопорошка ZrO_2 из газовой фазы — включает в себя большую группу различных способов. К наиболее часто применяемым из них можно отнести химический синтез в газовой фазе и метод осаждения в инертной среде. Оба этих метода подробно рассмотрены в работе [4.18], в которой произведено сравнение нанопорошков, полученных газофазными методами, с порошками, которые получены щелочным гидролизом алкоксидов. Здесь мы ограничимся их кратким описанием.

В качестве исходного цирконий-содержащего вещества в газофазном химическом синтезе используют, как правило, алкоксиды циркония. Пары алкоксида вместе с потоком инертного газа вводят в реакционную камеру одновременно с потоком кислорода. Температура «горячей зоны» камеры составляет около 1000°C , и алкоксид быстро окисляется до ZrO_2 . Полученный порошок по структуре и свойствам сходен с аэрогелем (рисунок 4.7) [4.19].

Второй способ — осаждение в инертной газовой среде — подразумевает использование в качестве исходного вещества субоксида цирко-

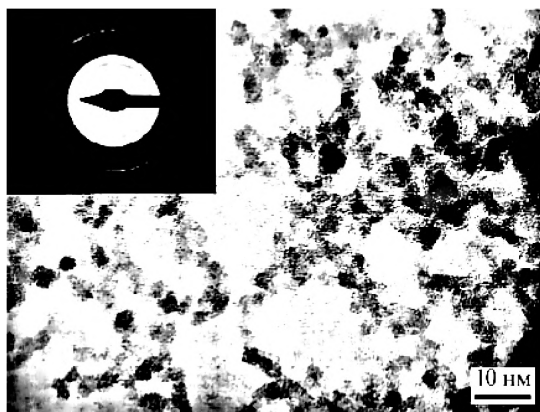
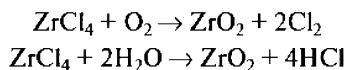


Рис. 4.7. ПЭМ изображение и электронно-дифракционная картина порошка ZrO_2 , полученного методом газофазного химического синтеза. Адаптировано из [4.19]

ния (ZrO) с субмикронными зёрнами [4.20]. Субоксид помещают в инертную газовую атмосферу с давлением около 1 Па, где он испаряется. В парах субоксида происходит гомогенная нуклеация наночастиц, которые с потоком инертного газа направляются к осадительной поверхности. В качестве последней, как правило, выступает металлическая пластина, охлаждаемая с обратной стороны жидким азотом. Благодаря термофоретическому эффекту наночастицы субоксида осаждаются на холодной поверхности пластины, которую затем перемешают в воздушную атмосферу с поддерживаемой температурой 300 °С, где происходит окисление ZrO до ZrO₂. При этом получается слабо агрегированный порошок ZrO₂ с размером кристаллитов от 4—5 до 35—40 нм [4.20]. Этот способ, безусловно, экзотичен, поскольку требует использования инертной атмосферы и охлаждения жидким азотом, поэтому применяется он исключительно в лабораторных исследованиях.

Интересную модификацию первого способа предложили авторы работы [4.21]. Вместо алкоксидов циркония они использовали ZrCl₄ как исходное вещество, в дополнение к этому они проводили реакцию не с кислородом, а с парами воды:



Последняя реакция имеет большую константу равновесия [4.21], что позволяет получать более мелкие, чем при реакции с кислородом, частицы, находящиеся в слабоагрегированном состоянии (рисунок 4.8).

Еще один способ, который можно отнести к газофазным путям получения нанопорошка ZrO₂, — лазерное испарение с последующей конденсацией паров [4.22]. В качестве исходного материала используют объемную керамику или крупнозернистый порошок, на который падает луч инфракрасного лазера мощностью в единицы киловатт. Плотность потока излучения в этом подходе, как правило, составляет 0,05—0,5 МВт/см². В области взаимодействия пучка с веществом возникает локальный нагрев и испарение материала. Пары переносятся газовым потоком в другую камеру, где происходит их конденсация в виде нанопорошков. Получающиеся частицы имеют форму, близкую к сферической (рисунок 4.9). Для получающихся порошков характерно широкое рас-

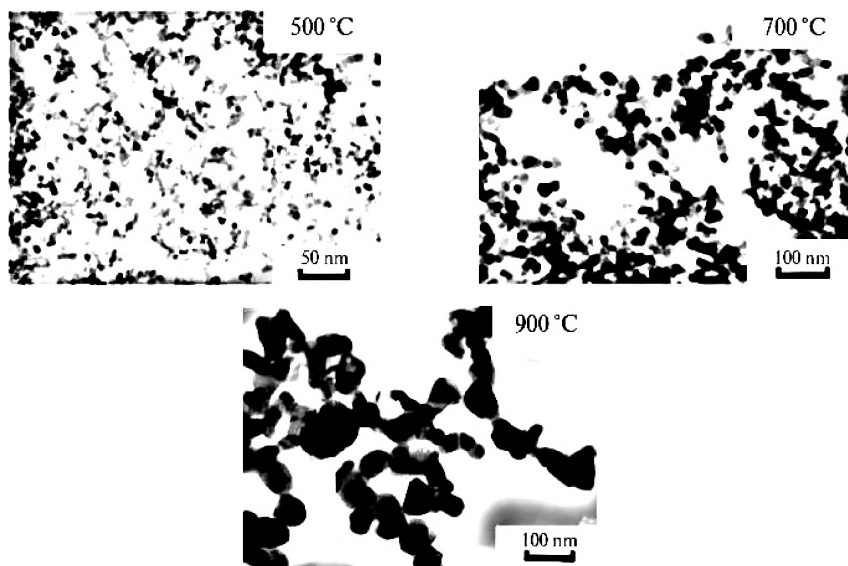


Рис. 4.8. ПЭМ изображения порошков ZrO_2 , полученных методом газофазного гидролиза ZrCl_4 и отожженных при разных температурах. Адаптировано из [4.21]

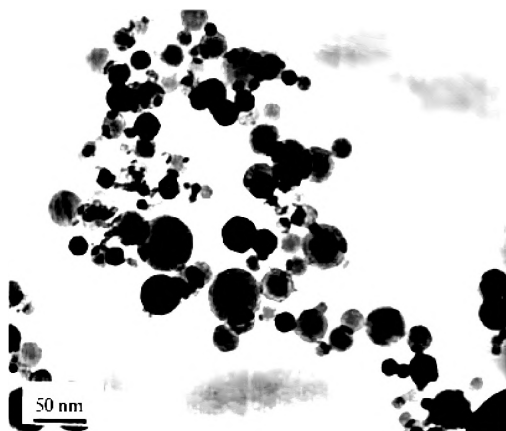


Рис. 4.9. ПЭМ изображение нанопорошка ZrO_2 , полученного методом лазерного испарения и повторной конденсации. Адаптировано из [4.22]

пределение частиц по размерам. Стоит отметить, что этот метод применим не только к ZrO_2 , но и к другим, в том числе неоксидным, керамикам (например, Si_3N_4).

Газофазный метод синтеза нанопорошков требует использования реакторов с контролируемой атмосферой, способных работать при температуре около 1000 °С. Объемы таких реакторов варьируются от единиц литров для лабораторных применений до десятков и сотен кубических метров в промышленных установках, последние позволяют производить до 1000 т продукта в месяц (KOEI Chemical Co., Ltd., Япония). Среди других производителей оборудования для газофазного синтеза нанопорошков стоит отметить компании CVD Equipment Co., Zhengzhou Kejia Furnace Co. и MPA Industrie.

4.1.5. Микроэмульсионный синтез

Ультратонкий порошок ZrO_2 иногда получают микроэмульсионным способом, который малоприменим для промышленного использования, но позволяет приготовить качественный продукт в лабораторных условиях. Синтез диоксида циркония по этому способу проводят в жидком неполярном органическом веществе. В него поочередно добавляют водные растворы солей циркония и стабилизатора и отдельно осаждающих агентов, содержащие 1–2% поверхностно-активного вещества (ПАВ). Добавление ПАВ необходимо для образования обратных мицелл двух видов. Мицеллы первого вида содержат во внутреннем объеме растворы солей циркония, а второго вида — осаждающие вещества.

При перемешивании реакционной смеси мицеллы сталкиваются, и их содержимое может вступать в реакцию друг с другом. Поскольку реакционный объем ограничен размерами мицелл (типично — от единиц до нескольких десятков нанометров), то и получившиеся частицы гидроксида или оксалата циркония имеют нанометровые размеры. Схема синтеза показана на рисунке 4.10 [4.23].

После интенсивного перемешивания мицеллы дестабилизируют, например, добавлением этанола, а получившиеся нерастворимые соединения циркония отделяют центрифугированием. Дальнейшая обработка включает в себя сушку и прокаливание до получения ZrO_2 . Нанопорош-

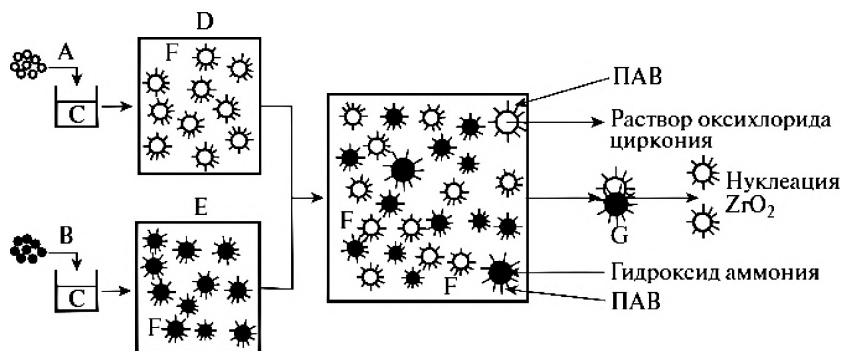


Рис. 4.10. Схема микроэмульсионного синтеза. А — ZrOCl_2 , В — NH_4OH , С — циклогексан + ПАВ, D — обратные мицеллы ZrOCl_2 , E — обратные мицеллы NH_4OH , F — циклогексан, G — короткоживущий мицеллярный димер. Адаптировано из [4.23]

ки, приготовленные микроэмульсионным способом, слабо агрегированы и хорошо спекаются: в [4.23] показано, что после сухого прессования и спекания при 1400°C в течение 2 часов получается керамика с плотностью 99% от теоретической.

В качестве среды часто используют циклогексан [4.23—4.25] или циклогексанол [4.26]. Прекурсорами служат водорастворимые соли циркония — ZrOCl_2 [4.23, 4.24], $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ [4.25], осадителями — гидроксид аммония, позволяющий получить $\text{Zr}(\text{OH})_4$, и щавелевая кислота для образования нерастворимых оксалатов $\text{Zr}(\text{O}_4\text{C}_2)_2$. По вопросу выбора ПАВ нет такого единогласия: может быть использован бромид цетилтриметиламмония [4.26], тритон X-100 [4.23, 4.24], полиоксиэтиленнонилфениловый эфир [4.25].

В заключение можно отметить, что химические способы многообразны и позволяют получить ультрадисперсные и слабоагрегированные порошки ZrO_2 для приготовления TZP керамики, но они имеют существенное ограничение вследствие дороговизны и технологической сложности.

Микроэмульсионный синтез нанопорошков возможно проводить в любых химических реакторах, поскольку в процессе используются температура ниже 100°C и давление, близкое к атмосферному.

4.2. Механохимический способ

Механохимический подход к получению различных металлических, керамических и композитных материалов применяется начиная с конца 60-х годов прошлого века. Первоначально его использовали преимущественно для синтеза дисперсионно упрочненных суперсплавов, но сейчас сфера его применения намного шире: множество равновесных и неравновесных сплавов, в том числе твердые растворы, интерметаллиды, квазикристаллы, аморфные сплавы и объемные металлические стекла. С помощью этой методики были получены разнообразные наноматериалы, а также экзотические структуры, которые проблематично получить другим путем [4.27].

Механохимический подход к получению стабилизированных циркониевых керамик пока мало распространен. Это вызвано в основном тем, что в качестве исходного цирконий-содержащего сырья используют, как правило, циркон (ZrSiO_4), который затем подвергают химической или термической обработке для получения прекурсоров ZrO_2 или самого диоксида циркония. Однако механохимический способ получил в научной литературе некоторую известность благодаря возможностям образования твердых растворов стабилизатора в матрице ZrO_2 без использования химической обработки и ввиду перспектив использования природного минерала бадделеита (98—99,5% ZrO_2).

В основе механохимического метода обработки диоксида циркония лежит интенсивная механическая обработка твердыми мелющими телами в мельницах разного типа. Подобное воздействие ставит перед собой несколько целей: равномерное распределение стабилизирующего оксида по объему порошка, снижение размеров частиц для облегчения последующего спекания, внесение внутренних напряжений и деформаций для стабилизации t- ZrO_2 и c- ZrO_2 , а также механоактивированное образование твердого раствора стабилизатора в ZrO_2 .

Несмотря на то что научные публикации по механохимической обработке диоксида циркония немногочисленны по сравнению со статьями, посвященными множественным химическим способам, имеющиеся работы освещают значительную часть вопроса. Механическую обработку

диоксида циркония производят преимущественно в планетарных мельницах, которые позволяют за счет сложного движения размольных чаш и мелющих тел добиться высоких ускорений последних ($\sim 70\text{--}80g$, где g — ускорение свободного падения) и, соответственно, большой энергии соударения мелющих тел и порошка, необходимой для механоактивации ZrO_2 и образования твердого раствора.

Ряд авторов рассматривает поведение ZrO_2 в менее энергичных типах мельниц, как, например, в вибрационной мельнице [4.28]. В этой работе авторы показали изменение фазового состава изначально моноклинного порошка ZrO_2 в течение десятков минут. Однако это изменение было незначительным — объемная доля образовавшихся метастабильных частиц $t\text{-ZrO}_2$ и $c\text{-ZrO}_2$ не превышала нескольких процентов.

Группа отечественных авторов [4.29] также исследовала влияние помола в вибрационной мельнице на поведение порошка $m\text{-ZrO}_2$. Согласно их результатам измельчение даже в течение 15 часов не приводит к образованию метастабильных фаз, однако образуется значительное количество рентгено-аморфного вещества (рисунок 4.11).

По уширению дифракционных пиков П.Н. Кузнецов и коллеги показали, как изменяется размер зерен и внутренние напряжения в материале

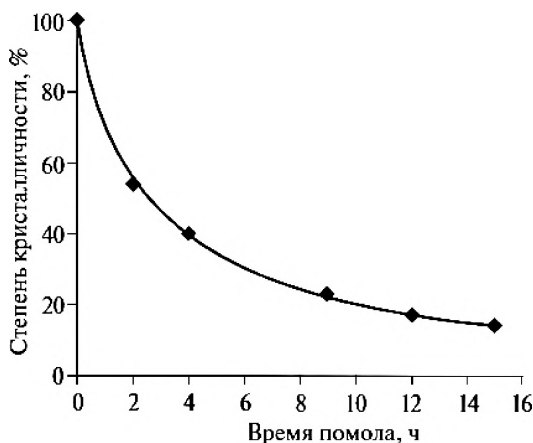


Рис. 4.11. Изменение степени кристалличности ZrO_2 при обработке в вибрационной мельнице в течение разного времени. Адаптировано из [4.29]

при увеличении длительности помола в вибрационной мельнице [4.29]. Начальный размер зерен не был точно определен из-за малого уширения пиков, но он составлял сотни нанометров; после 15 часов помола размер зерен падал до ~40 нм. При этом развивались внутренние напряжения в 2—3 раза выше наблюдаемых в немолотом ZrO_2 (рисунок 4.12).

Произведенный в этой же работе помол $m\text{-ZrO}_2$ в планетарной мельнице приводит к получению других продуктов: уже после 20 минут помола основными фазами являются $t\text{-ZrO}_2$ и $c\text{-ZrO}_2$, как показано на рисунке 4.13. В [4.29] было использовано массовое соотношение шаров и ZrO_2 приблизительно 33 к 1. Роль этого соотношения будет рассмотрена подробнее позже.

Близкие по тематике к [4.29] работы [4.30, 4.31] опубликовала команда М. Закери (M. Zakeri); в них подробно рассмотрено поведение $m\text{-ZrO}_2$ без добавления легирующих оксидов при помоле в планетарной мельнице. В обеих статьях отмечено образование значительных количеств $t\text{-ZrO}_2$ во время механической обработки в течение десятков часов (рисунок 4.14).

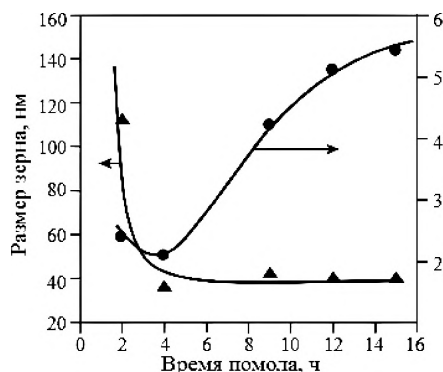


Рис. 4.12. Изменение размера зерен и внутренних деформаций $m\text{ZrO}_2$ при помоле в вибрационной мельнице. Адаптировано из [4.29]

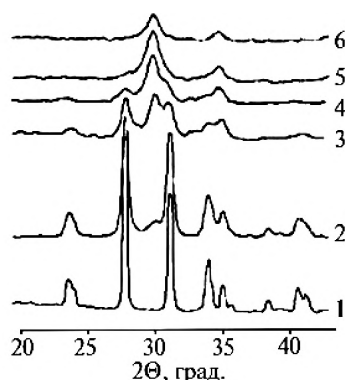


Рис. 4.13. Изменение дифракционной картины при помоле $m\text{-ZrO}_2$ в планетарной мельнице: (1) 0 мин, (2) 0,5 мин, (3) 2 мин, (4) 5 мин, (5) 15 мин, (6) 22 мин. Адаптировано из [4.29]

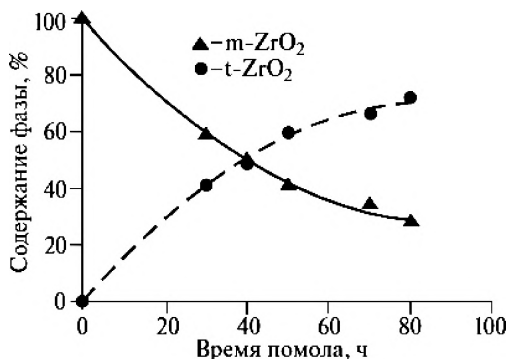


Рис. 4.14. Изменение фазового состава ZrO_2 при помоле в планетарной мельнице. Адаптировано из [4.30]

На эффективность помола влияет не только тип мельницы, но и параметры измельчения. Кроме наиболее очевидного фактора — времени помола, стоит еще отметить величину ускорений, развивающихся при соударении мелющих тел (в случае планетарной конструкции), вязкость среды, если измельчение производят в присутствии жидкости, массу мелющих тел M и ее отношение к массе порошка m .

Увеличение ускорения мелющих тел и, соответственно, их скорости и кинетической энергии приводит к тому, что при столкновении тела с порошком и другим телом или стенкой мельницы больше энергии передается порошку, что ведет к росту эффективности измельчения и механического легирования. Влияние вязкости имеет немонотонный характер: и слишком высокие, и слишком низкие ее значения могут негативно сказаться на эффективности помола. В первом случае трение препятствует разгону мелющих тел и снижает энергию их столкновения с измельчаемым веществом, во втором — взвешенные частицы вместе с движущейся жидкостью уходят из зоны столкновения мелющих тел.

Влияние массового соотношения шаров и порошка M/m было освещено, в частности, в [4.31], где исследователи сравнили кинетику изменения фазового состава при разных величинах M/m (рисунок 4.15). Увеличение этого соотношения в большинстве случаев приводит к повышению эффективности измельчения и механического легирования

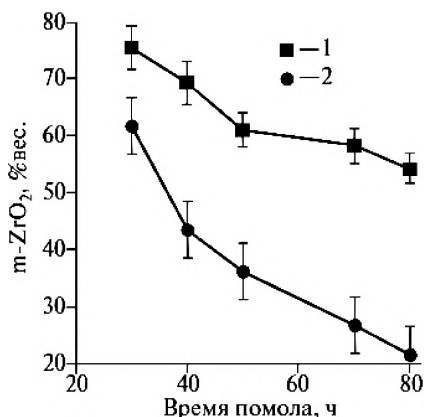


Рис. 4.15. Изменение содержания моноклинной фазы при разных массовых соотношениях мелющих тел и ZrO_2 . Адаптировано из [4.31]. Соотношение массы размольных шаров к массе измельчаемого порошка M/m : 1 — 15; 2 — 25

благодаря большей энергии, приходящейся на единицу объема материала. Необходимо, однако, учитывать, что не всегда увеличение M/m бывает целесообразным и положительно влияет на качество продукта помола. Это связано с двумя негативными факторами: первый, исключительно экономический, состоит в снижении количества материала, подвергающегося обработке в одном цикле; второй — в росте загрязнения материала продуктами износа мелющих тел. Загрязнение отмечено во многих работах, посвященных механохимической обработке порошков разной природы [4.32—4.34].

Особенности поведения ZrO_2 при механохимической обработке изучены не только на примере чистого $m-ZrO_2$, но и на смесях диоксида циркония и легирующих оксидов, вводимых для стабилизации $t-ZrO_2$ и $c-ZrO_2$. Так, в работе [4.32] были проведены эксперименты по механическому легированию смеси ZrO_2 и оксидов иттрия, магния и кальция, которые показали возможность получения ZrO_2 , стабилизированного в кубической фазе. В порошках после помола (без термической обработки) ZrO_2 уже находится в кубической модификации. После отжига при $1100^\circ C$ диоксид циркония остается в форме $c-ZrO_2$ (рисунок 4.16) благо-

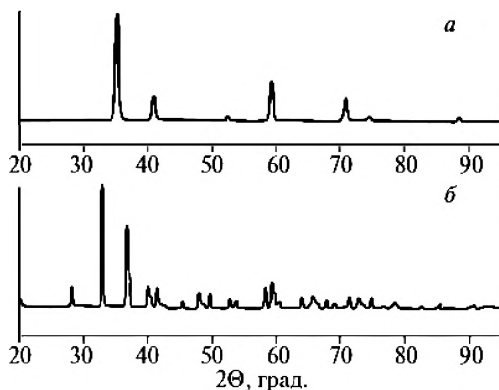


Рис. 4.16. Дифрактограммы порошков ZrO_2 , легированных различными оксидами: *а* — 20 мол.% CaO ; *б* — 20 мол.% MgO после помола и отжига. Адаптировано из [4.32]

даря образованию твердого раствора на этапе помола. Исключением стал ZrO_2 , легированный 20 мол.% оксида магния: при отжиге твердый раствор распадался на $m\text{-ZrO}_2$ и MgO .

Следует отметить, что существуют публикации, демонстрирующие успешный синтез TZP керамики с использованием механического легирования как основного подхода [4.35, 4.36]. В этих работах исходным сырьем служил природный диоксид циркония — бадделейт, в отличие от подавляющего числа работ в этой области, в которых авторы преимущественно использовали химически синтезированный ZrO_2 . Подробнее возможности и перспективы получения TZP керамики из бадделейта рассмотрены в главе 9.

Довольно интересную комбинацию химического и механического подхода — использование механохимической обработки для получения циркониевых керамик описал П.Н. Кузнецов [4.37]. Исходным сырьем для помола служил $\text{Zr}(\text{OH})_4$, синтезированный, в свою очередь, классическим химическим путем — щелочным осаждением оксихлорида циркония. Помол гидроксида циркония проводили в сухом виде и в водной суспензии в планетарной мельнице. Высокие скорости движения мельющих тел позволили получить смесь $t\text{-ZrO}_2$ и $m\text{-ZrO}_2$ (рисунок 4.17).

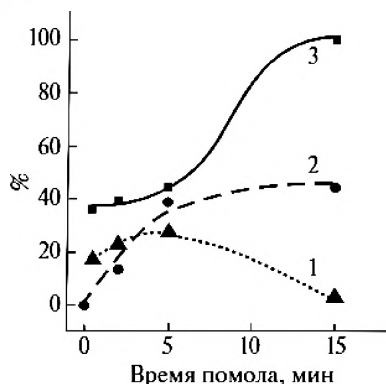


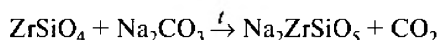
Рис. 4.17. Динамика изменения фазового состава ZrO_2 , получающегося при помоле $Zr(OH)_4$ в планетарной мельнице: 1 — m- ZrO_2 ; 2, 3 — t- ZrO_2 ; 1, 3 — в сухом виде; 2 — в водной суспензии. Адаптировано из [4.37]

схематического синтеза можно выделить Netzsch, Shanghai Shibang, Machinery Co., Hosokawa Micron Powder Systems.

4.3. Термохимический способ получения ZrO_2

Термохимический способ получения ZrO_2 можно рассматривать и как отдельный метод, и как подготовительный этап химического подхода. Здесь он будет рассмотрен отдельно, чтобы читатель мог получить более полное представление о структуре и значимости этого способа. Основная его идея заключается в извлечении ZrO_2 из циркона ($ZrSiO_4$) при помощи реакции последнего с сильными щелочами, их солями или с оксидами щелочных и щелочноземельных металлов.

Наиболее распространенный благодаря своей дешевизне вариант термохимической обработки циркона — его прокаливание в смеси с карбонатом натрия при температурах 800—1000 °С. При этом протекает реакция [4.38]



Механохимический синтез широко распространен как в лабораторной, так и в промышленной практике благодаря тому, что он использует относительно дешевое сырье и технологические процессы и легко масштабируется. Существует множество разновидностей установок и видов измельчающих тел для механохимического синтеза. Производительность оборудования варьируется от десятков грамм до тысяч килограмм в сутки, объем размольных камер от десятков миллилитров до сотен кубических метров. Среди крупных производителей установок для механохимического

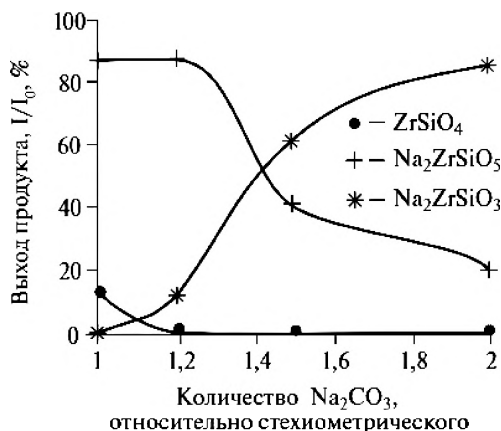


Рис. 4.18. Продукты реакции щелочного сплавления циркона с карбонатом натрия при разном соотношении исходных веществ. Адаптировано из [4.38]

Как правило, используют количество карбоната натрия, несколько большее стехиометрического, чтобы добиться полноты реакции циркона. Например, в [4.38] показано, что оптимально добавлять Na₂CO₃ с 20% избытком. Если добавлять меньшее количество Na₂CO₃, то часть циркона остается непрореагировавшей, если большее, то часть Na₂CO₃ вступает в реакцию с Na₂ZrSiO₅ с образованием цирконата натрия (рис. 4.18):



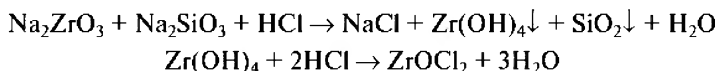
Нежелательность подобной реакции становится понятной при рассмотрении дальнейшей обработки продуктов реакции. В первом случае Na₂ZrSiO₅ помещают в кислую среду, часто в раствор HCl, в котором происходит реакция



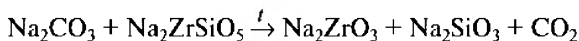
Диоксид кремния в форме SiO₂ или H₂SiO₃ выпадает в осадок, и раствор после декантации содержит только NaCl и ZrOCl₂; последний легко отделяется щелочным гидролизом, который был описан подробнее выше при рассмотрении химических методов получения ZrO₂. Образую-

шийся в качестве побочного продукта нанодисперсный диоксид кремния сам по себе представляет ценное вещество для целого ряда производственных процессов.

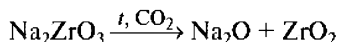
Во втором случае, когда после щелочного сплавления получается Na_2ZrO_3 , обработка соляной кислотой уже не столь эффективна из-за трудности разделения нерастворимых продуктов реакции большим избытком соляной кислоты:



На стадии щелочного сплавления немаловажную роль играет не только соотношение реагирующих веществ, но и температура спекания. Упомянутая выше температура 800—1000 °C оптимальна для получения силиката натрия-циркония $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$. При повышении температуры спекания до 1100—1360 °C начинает протекать описанная выше нежелательная реакция образования цирконата натрия [4.38]:



Однако еще больший подъем температуры (выше 1370 °C) приводит к разложению цирконата натрия, катализатором которого выступает CO_2 , образовавшийся на предыдущих стадиях нагрева:



Смесь оксидов легко разделяется после выдержки в воде, так как оксид натрия легко растворяется с образованием соответствующего гидроксида, а диоксид циркония отделяется фильтрованием.

Щелочное сплавление можно осуществлять с гидроксидами натрия или калия при этом разложение циркона происходит при более низких температурах (~700 °C), но единственными продуктами реакции служат силикат и цирконат натрия.

Еще сильнее снизить температуру сплавления можно использованием смеси гидроксидов натрия и калия. В этом случае более 90% ZrSiO_4 вступает в реакцию при температурах, близких к 600 °C [4.39]. Отметим, что температура не влияет на размеры частиц ZrO_2 , если сплавление

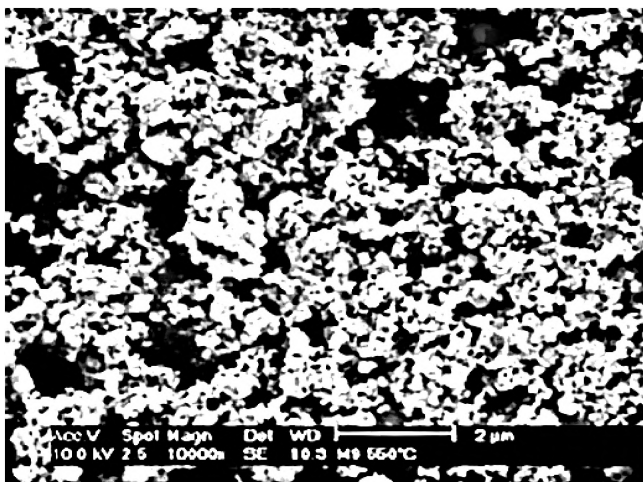
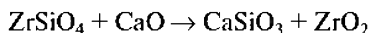


Рис. 4.19. СЭМ изображения ZrO_2 , полученного последовательным спеканием циркона с NaOH , кислотным приготовлением ZrOCl_2 , щелочным гидролизом и разложением $\text{Zr}(\text{OH})_4$. Адаптировано из [4.40]

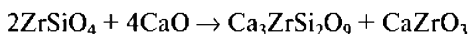
идет по пути получения прекурсоров с последующим щелочным осаждением.

Диоксид циркония, изготавливаемый с применением этого подхода, состоит из зерен нанометрового размера, как показано на рисунке 4.19.

Довольно интересный вариант восстановления ZrO_2 из диоксида циркона предложил Эль-Барави (К.А. El-Barawy) с коллегами. В [4.41] они рассмотрели возможность восстановления ZrO_2 из циркона путем его прямого сплавления с оксидом кальция, реакцию которого можно схематично написать в следующем виде:



В действительности при спекании циркона и оксида кальция протекает множество химических превращений, определяемых в основном температурой спекания. При температурах, близких к 1100°C , это



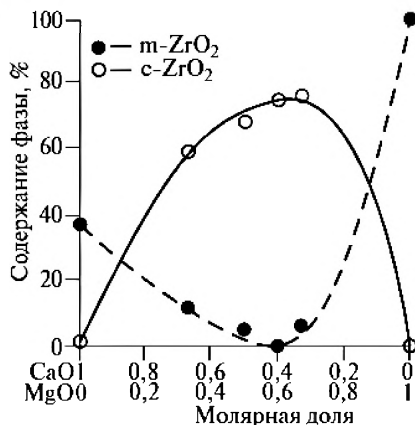


Рис. 4.20. Содержание моноклинной и кубической фаз в продуктах сплавления $ZrSiO_4$ со смесью CaO/MgO разного состава. Баланс — побочные продукты. Адаптировано из [4.41]

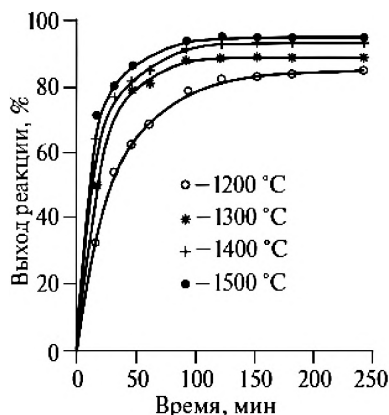
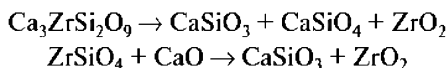


Рис. 4.21. Выход ZrO_2 в % от теоретического при спекании $ZrSiO_4$ со смесью CaO/MgO . Адаптировано из [4.42]

При повышении температуры до 1200—1400 °C смешанный силикат разлагается, а циркон реагирует с CaO :



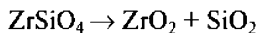
При дальнейшем нагреве до ~1500 °C силикаты кальция и диоксид циркония снова образуют смешанный силикат $Ca_3ZrSi_2O_9$. Авторы работы [4.41] отметили, что наибольший процент извлечения ZrO_2 достигается при температуре 1400 °C.

В [4.41] циркон сплавляли со смесью оксидов кальция и магния. Особенностью этого варианта термохимического синтеза ZrO_2 является то, что значительная часть диоксида циркония находится в метастабильной кубической модификации благодаря легированию оксидами кальция и магния при сплавлении (рисунок 4.20).

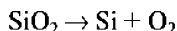
К еще одному достоинству этого варианта можно отнести высокий выход целевого продукта — диоксида циркония. Авторы [4.41] сообщают о достижении выхода более 90% от теоретического при правильном выборе температуры реакции (рисунок 4.21).

4.4. Электроплавленный диоксид циркония

Чистый (не стабилизированный) диоксид циркония можно получить электродуговым плавлением циркона. В дуговой печи при 2700 °C ZrSiO_4 разлагается на жидкие ZrO_2 и SiO_2 :



Одновременно происходит разложение SiO_2 :



Добавление восстанавливающего агента, например чешуйчатого или пиролитического графита, позволяет связать выделяющийся кислород и сдвинуть равновесие реакции в сторону продуктов разложения.

Стабилизированный диоксид циркония можно получить двумя вариантами электроплавки: первичным и вторичным. При использовании первичного метода циркон, порошок графита и стабилизатор (чаще всего CaCO_3) смешивают и совместно измельчают, а затем подвергают электродуговому плавлению. После плавки ZrO_2 резко охлаждают для получения развитой мелкокристаллической структуры, затем обрабатывают ковкой и отжигом при 1700 °C до получения стабилизированного ZrO_2 .

Вторичный электродуговой метод включает предварительную плавку циркона с восстановителем, закалку и легкий отжиг (при 1400 °C) с последующим смешением со стабилизатором и повторным электродуговым плавлением и закалкой. Полученную булю затем дробят и измельчают до желаемого размера частиц.

Из всех описанных выше методов получения порошков ZrO_2 широкое промышленное распространение получили только химически осажденный и электроплавленный диоксид циркония. Несмотря на преимущества этих методов, есть у них и ограничение, связанное с низкой сыпучестью получаемых порошков. Сыпучесть — важная характеристика керамических порошков. Чем выше сыпучесть материала, тем меньше нужно вносить технологических органических добавок. Это, в свою оче-

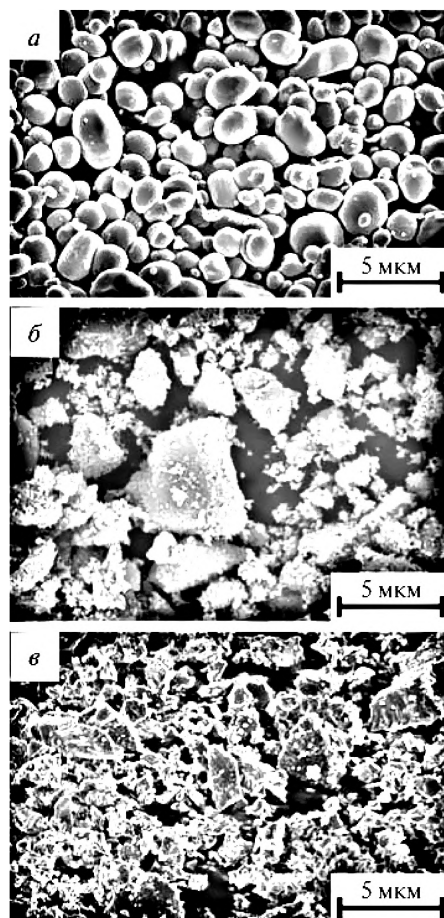


Рис. 4.22. Сравнение формы частиц порошка (а) A-Grain, (б) химически осаж-денного и (в) электроплав-ленного ZrO_2

редь, позволяет достичь большей точности геометрических размеров готовых изделий и меньшей пористости конечного продукта при тех же условиях спекания.

Для преодоления ограничений, связанных с низкой сыпучестью коммерчески получаемых порошков ZrO_2 , компания Zircoa Inc. разра-

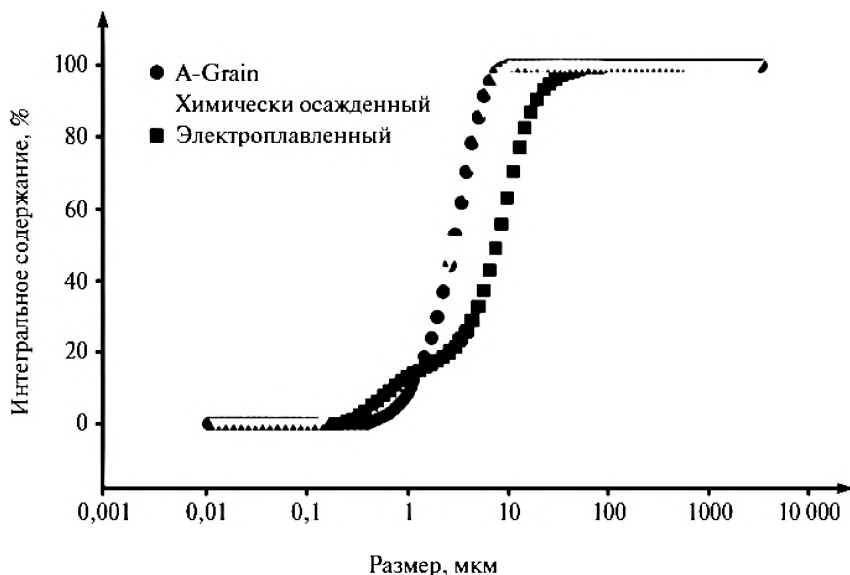


Рис. 4.23. Распределение частиц по размерам в порошках ZrO_2 , произведенных по разным технологиям

ботала и довела до промышленного производства запатентованную технологию изготовления порошка со сферическими частицами, низкой степенью агломерации и высокой сыпучестью под торговым названием A-Grain. На рисунке 4.22 приведено сравнение формы частиц порошка A-Grain, химически осажденного и электроплавленного ZrO_2 . На рисунке 4.23 показано распределение частиц по размерам в тех же порошках. Хорошо видно, что для A-Grain (рисунок 4.22a) характерно узкое распределение частиц по размерам, что вместе с близкой к сферической форме частиц и обеспечивает высокую сыпучесть этого порошка.

В таблице 4.2 приведена энергия течения порошков A-Grain, химически осажденного и электроплавленного. A-Grain имеет наименьшую энергию течения и, соответственно, меньшую энергию смешения благодаря сферической форме частиц и слабой агломерации. Превосходные реологические характеристики A-Grain позволяют приготавливать из

него водные суспензии с очень высоким содержанием твердой фазы (до 90 %). Для сравнения, суспензии с химически осажденным порошком устойчивы при содержании твердой фазы до 65 %, с электроплавленным — до 75 %.

Таблица 4.2. Сравнение базовой энергии течения (BFE — Basic Flow Energy), удельной энергии (SE — Specific Energy) и приведенной объемной плотности (CBD — Conditioned Bulk Density) для различных коммерческих порошков

Тип порошка	BFE, мДж	SE, мДж/г	CBD, г/мл
Электроплавленный	2158,20	8,37	2,33
Химически осажденный	2095,22	10,74	1,05
A-Grain	1005,17	6,32	1,52

Заключение

Описанные выше методы производства порошков диоксида циркония позволяют получить материал, состоящий из частиц самой разной формы с размерами от нескольких нанометров до нескольких миллиметров. Полученные порошки различаются по чистоте и по степени агломерированности. Краткое сравнение свойств получаемых порошков приведено в таблице 4.3.

Из всех описанных выше методов только три получили широкое промышленное распространение: химическое осаждение, электродуговое плавление и A-Grain. Химически осажденные порошки широко применяются в электронике и при изготовлении биомедицинских керамик. Электроплавленный ZrO_2 используется для изготовления керамики огнеупорного назначения. A-Grain используется в тех случаях, когда важны реологические свойства керамосодержащей суспензии или точность линейных размеров конечного изделия, как, например, в литье под давлением или в 3D печати.

Таблица 4.3. Сравнение свойств циркониевых порошков, произведенных различными методами

Группа методов	Содержание ZrO_2 , %	Степень агломерации	Размер частиц, мкм	Сыпучесть
Химический	>99,8	Высокая	0,05	Низкая
Механохимический	>97	Высокая	0,05	Низкая
Термохимический	>99	Средняя	0,1—2	Средняя
Электроплавленный	>99	Низкая	10	Средняя
A-Grain	>99,5	Низкая	2—3	Высокая

Список литературы к главе 4

- 4.1. *Basu B., Balani K.* Advanced structural ceramics. — Wiley, 2011. — 474 p.
- 4.2. *Winterer M.* Nanocrystalline ceramics: synthesis and structure. — Springer, 2013.
- 4.3. *Byrappa K., Adschiri T.* Hydrothermal technology for nanotechnology // *Progr. Crys. Growth Character. Mater.* 2007. V. 53. No. 2. P. 117—166.
- 4.4. *Bondioli F., Leonelli C., Manfredini T. et al.* Microwave hydrothermal synthesis and hyperfine characterization of praseodymium doped nanometric zirconia powders // *J. Am. Ceram. Soc.* 2005. V. 88. No. 3. P. 633—638.
- 4.5. *Li F., Li Y., Song Z. et al.* Evolution of the crystalline structure of zirconia nanoparticles during their hydrothermal synthesis and calcination: Insights into the incorporations of hydroxyls into the lattice // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2015. V. 35. No. 8. P. 2361—2367.
- 4.6. *Piticescu R.R., Monty C., Taloi D. et al.* Hydrothermal synthesis of zirconia nanomaterials // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2001. V. 21. No. 10—11. P. 2057—2060.
- 4.7. *Vasylykiv O., Sakka Y.* Synthesis and colloidal processing of zirconia nanopowder // *J. Am. Ceram. Soc.* 2001. V. 84. No. 1. P. 2489—2494.
- 4.8. *Hayashi H., Hakuta Y.* Hydrothermal synthesis of metal oxide nanoparticles in supercritical water // *Mater.* 2010. V. 3. No. 7. P. 3794—3817.
- 4.9. *Jiao X., Chen D., Xiao L.* Effects of organic additives on hydrothermal zirconia nanocrystallites // *J. Cryst. Growth.* 2003. V. 258. No. 1—2. P. 158—162.
- 4.10. *Szepesi C.J., Adair J.H.* High yield hydrothermal synthesis of nano-scale zirconia and YTZP // *J. Am. Ceram. Soc.* 2011. V. 94. No. 12. P. 4239—4246.

- 4.11. *Tyagi B., Sidhuria K., Shaik B. et al.* Synthesis of nanocrystalline zirconia using sol-gel and precipitation techniques // *Ing. Eng. Chem. Res.* 2006. V. 45. No. 25. P. 8643—8650.
- 4.12. *Wright J.D., Sommerdijk N.A.J.M.* Sol-gel materials: chemistry and applications. — CRC Press, 2001. — 125 p.
- 4.13. *Okubo T., Nagamoto H.* Low-temperature preparation of nanostructured zirconia and YSZ by sol-gel processing // *J. Mater. Sci.* 1995. V. 30. No. 3. P. 749—757.
- 4.14. *Viazzi C., Deboni A., Ferreira J.Z. et al.* Synthesis of yttria-stabilized zirconia by sol-gel route: influence of experimental parameters and large scale production // *Sol. State Sci.* 2006. V. 8. No. 9. P. 1023—1028.
- 4.15. *Shukla S., Seal S., Vanfleet R.* Sol-gel synthesis and phase evolution behavior of sterically stabilized nanocrystalline zirconia // *J. Sol Gel Sci. Technol.* 2003. V. 27. No. 2. P. 119—136.
- 4.16. *Davar F., Hassankhani A., Loghman-Estarki M.R.* Controllable synthesis of metastable tetragonal zirconia nanocrystals using citric acid assisted sol-gel method // *Ceram. Int.* 2013. V. 39. No. 3. P. 2933—2941.
- 4.17. *Chervin C.N., Clapsaddle B.J., Chiu H.W. et al.* Aerogel synthesis of yttria-stabilized zirconia by a non-alkoxide sol-gel route // *Chem. Mater.* 2005. V. 17. No. 13. P. 3345—3351.
- 4.18. *Srdic V.V., Winterer M.* Comparison of nanosized zirconia synthesized by gas and liquid phase methods // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2006. V. 26. No. 15. P. 3145—3151.
- 4.19. *Srdic V.V., Winterer M., Hahn H.* Sintering behavior of nanocrystalline zirconia prepared by chemical vapor synthesis // *J. Am. Ceram. Soc.* 2000. V. 83. No. 4. P. 729—736.
- 4.20. *Nawale A.B., Kulkarni N., Karmakar S. et al.* Phase controlled structure formation of the nanocrystalline zirconia using thermal plasma technique // *J. Phys. Conf. Ser.* 2010. V. 208. No. 1. P. 012121.
- 4.21. *Xia B., Duan L., Xie Y.* ZrO_2 nanopowders prepared by low-temperature vapor-phase hydrolysis // *J. Am. Ceram. Soc.* 2000. V. 83. No. 5. P. 1077—1080.
- 4.22. *Kurland H.D., Grabow J., Muller F.A.* Preparation of ceramic nanospheres by CO_2 laser vaporization (LAVA) // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2011. V. 31. No. 14. P. 2559—2568.
- 4.23. *Ma T., Huang Y., Yang J. et al.* Preparation of spherical zirconia powder in micro-emulsion system and its densification behavior // *Mater. Design.* 2004. V. 25. No. 6. P. 515—519.
- 4.24. *Huang Y., Ma T., Yang J.L. et al.* Preparation of spherical ultrafine zirconia powder in microemulsion system and its dispersibility // *Ceram. Int.* 2004. V. 30. No. 5. P. 675—681.

- 4.25. *Malik M.A., Wani M.Y., Hashim M.A.* Microemulsion method: a novel route to synthesize organic and inorganic nanomaterials: 1st nano update // Arab. J. Chem. 2012. V. 5. No. 4. P. 397—417.
- 4.26. *Tai C.Y., Hsiao B.Y.* Characterization of zirconia powder synthesized via reverse microemulsion precipitation // Chem. Eng. Commun. 2005. V. 192. No. 11. P. 1525—1540.
- 4.27. *Suryanarayana C.* Mechanical alloying and milling. — Marcel Dekker, 2004. — 466 p.
- 4.28. *Stefanic G., Music S., Gajovic A.* Structural and microstructural changes in monoclinic ZrO_2 during the ball-milling with stainless steel assembly // Mater. Res. Bull. 2006. V. 41. No. 4. P. 764—777.
- 4.29. *Kuznetsov P.N., Kuznetsova L.I., Zhyzhaev A.M. et al.* Investigation of mechanically stimulated solid phase polymorphic transition of zirconia // Appl. Catal. A — Gen. 2006. V. 298. P. 254—260.
- 4.30. *Zakeri M., Rahimpour M.R., Abbasi B.J.* Synthesis of nanostructure tetragonal ZrO_2 by high energy ball milling // Mater. Technol. 2013. V. 28. No. 4. P. 181—186.
- 4.31. *Zakeri M., Razavi M., Rahimpour M.R. et al.* Effect of ball to powder ratio on the ZrO_2 phase transformations during milling // Phys. B Cond. Matter. 2014. V. 444. P. 49—53.
- 4.32. *Michel D., Faudot F., Gaffet E. et al.* Stabilized zirconias prepared by mechanical alloying // J. Am. Ceram. Soc. 1993. V. 76. No. 11. P. 2884—2888.
- 4.33. *Reid C.B., Forrester J.S., Goodshaw H.J. et al.* A study in the mechanical milling of alumina powder // Ceram. Int. 2008. V. 34. No. 6. P. 1551—1556.
- 4.34. *Juhnke M., Martin D., John E.* Generation of wear during the production of drug nanosuspensions by wet media milling // Eur. J. Pharm. Biopharm. 2012. V. 81. No. 1. P. 214—222.
- 4.35. *Zhigachev A.O., Umrikhin A.V., Golovin Y.I. et al.* Preparation of nanocrystalline calcia-stabilized tetragonal zirconia by high-energy milling of baddeleyite // J. Appl. Ceram. Technol. 2015. V. 12. No. S3. P. E82—E89.
- 4.36. *Zhigachev A.O., Umrikhin A.V., Golovin Y.I.* The effect of calcia content on phase composition and mechanical properties of Ca-TZP prepared by high-energy milling of baddeleyite // Ceram. Int. 2015. V. 41. No. 10A. P. 13804—13809.
- 4.37. *Kuznetsov P.N., Kuznetsova L.I., Zhyzhaev A.M. et al.* Ultra fast synthesis of metastable tetragonal zirconia by means of mechanochemical activation // Appl. Catal. A — Gen. 2002. V. 227. No. 1—2. P. 299—307.
- 4.38. *El Barawy K.A., El Tawil S.Z., Francis A.A.* Alkali fusion of zircon sand // Minerals Process. Extract. Metall. 2000. V. 109. No. 1. P. 49—56.

- 4.39. *Abdelkader A.M., Daher A., El Kashef E.* Novel decomposition method for zircon // *J. Alloy Compd.* 2008. V. 460. No. 1—2. P. 577—580.
- 4.40. *Yamagata C., Andrade J.B., Ussui V. et al.* High purity zirconia and silica powders via wet process: alkali fusion of zircon sand // *Mater. Sci. Forum* 2008. V. 591—593. P. 771—776.
- 4.41. *El Barawy K.A., El Tawil S.Z., Francis A.A.* Production of zirconia from zircon by thermal reaction with calcium oxide // *J. Ceram. Soc. Jap.* 1999. V. 107. No. 2. P. 97—102.
- 4.42. *Rodriguez J.L., Rodriguez M.A., De Aza S. et al.* Reaction sintering of zircon-dolomite mixtures // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2001. V. 21. No. 3. P. 343—354.

ГЛАВА 5

ФОРМОВАНИЕ ИЗДЕЛИЙ

Формование керамики — важный технологический этап, поскольку именно на этом этапе создается форма конечного изделия, и дефекты структуры, остающиеся на этой стадии, в частности макронеоднородности, наследуются изделием и, как правило, не устраняются последующим спеканием и механической обработкой. Поэтому формование керамики, выбор способа и учет его особенностей требуют отдельного внимания. Особенно это важно для высококачественной керамики на основе диоксида циркония, используемой в деталях и узлах, чувствительных к дефектам.

Существует множество подходов к формованию керамики. Корректный выбор методики чрезвычайно важен как для точного задания формы и создания материала с малым количеством дефектов, так и с экономической точки зрения. В настоящей монографии будут подробно рассмотрены методы формования, которые чаще всего используют при работе с TZP керамикой (таблица 5.1), и особенности полученных с их помощью материалов.

Таблица 5.1. Основные способы формования конструкционной керамики. Адаптировано из [5.1]

Способ формования	Требования к исходному материалу	Форма изделий
Сухое прессование	Сыпучий порошок	Малые по размеру и простые
Изостатическое прессование	Порошок	Более крупные и сложные
Экструзия	Пластическая масса на основе вязкого раствора полимера	Продолговатые с постоянным сечением

Таблица 5.1. (Окончание)

Способ формования	Требования к исходному материалу	Форма изделий
Литье под давлением	Порошок с органическим связующим, размягчающимся при нагреве	Произвольной сложности
Шликерное литье	Подвижная суспензия	Полые, сложной формы

5.1. Сухое прессование

Сухое прессование идеально подходит для изготовления деталей простой геометрии благодаря своей простоте и дешевизне. Можно выделить три основных этапа: заполнение пресс-формы порошком, прессование и извлечение компакта. Есть две основные разновидности этого метода: с одним и двумя подвижными пуансонами (рисунок 5.1). Второй вариант используется чаще из-за более качественного прессования и более равномерного распределения напряжений по объему материала.

Когда нижний пуансон опущен, в пресс-форме образуется свободное место, в которое засыпается порошок, содержащий, несмотря на название метода прессования, до 5% органического связующего. Связующее служит для дополнительного соединения частиц керамики в компакте и способствует большей плотности и прочности «зеленого», то есть не спеченного, компакта. Часто при компактировании циркониевых керамик в этой роли выступают поливиниловый спирт и полиэтиленгликоль.

Сухое прессование нетребовательно к дисперсности исходного вещества, хотя наилучшие результаты достигаются при использовании порошков с размером частиц на уровне единиц — десятков микрометров. Более крупные частицы могут препятствовать эффективному заполнению пресс-формы, а мелкие — снижать текучесть порошка из-за сухого трения, попадать между пуансонами и стенками пресс-формы и вызывать заклинивание.

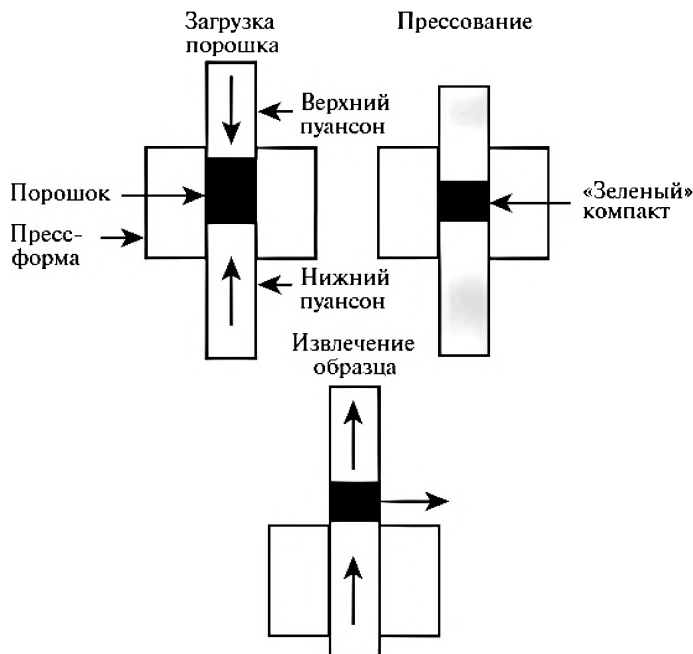


Рис. 5.1. Сухое прессование, схема с двумя подвижными пуансонами. Адаптировано из [5.1]

После заполнения пресс-формы верхний пуансон опускается до достижения заданной нагрузки или фиксированного перемещения. Порошок при этом с той или иной степенью равномерности распределяется в пространстве, ограниченном пуансонами и стенками пресс-формы. Зачастую порошок выдерживают некоторое время при максимальной нагрузке, достигающей сотен мегапаскаль, для увеличения равномерности распределения частиц в компакте. На финальной стадии оба пуансона поднимаются, позволяя извлечь «зеленую» керамику, а затем цикл повторяется.

В схеме с неподвижным нижним пуансоном после достижения максимальной нагрузки нижний пуансон удаляется из сборки, а верхний пуансон выдавливает компакт из пресс-формы, затем нижний пуансон возвращают на место, и цикл повторяется сначала.

Технологическая простота и низкая стоимость оборудования для сухого прессования позволили этому методу стать наиболее распространенным при производстве керамики. Скорость формования зависит от размера и сложности геометрии детали. Так, объемные детали (например, огнеупорные кирпичи или блоки) и сложные по форме (например, зубчатые колеса) можно формовать с производительностью единицы изделий в минуту, мелкие детали более простой формы (например, втулки, форсунки, уплотнительные кольца) производят десятками штук в минуту.

Установки для одноосного прессования — распространенное и недорогое оборудование. Среди наиболее известных компаний-изготовителей можно отметить Enerpac, Baileigh Industrial и Jiangsu Feiyao Machinery Manufacturing Co. Различия между прессами разных поставщиков, как правило, незначительны из-за общности принципа работы и длительной истории эксплуатации таких прессов.

5.2. Прессование с использованием ультразвука

Одной из особенностей сухого одноосного прессования является высокое пристеночное трение, препятствующее равномерному распределению плотности материала в компакте. Трение можно снизить при помощи внесения органических добавок, формирующих дополнительные поры при отжиге, или при помощи механических колебаний ультразвукового диапазона. Идея второго подхода заключается в том, что под воздействием ультразвука частицы нанопорошка, находящиеся в пресс-форме под некоторым давлением, испытывают колебательные смещения, близкие к размеру самих частиц, что приводит к уплотнению их упаковки. Малый размер частиц способствует тому, что их эффективное смещение наблюдается даже на удалении от источника ультразвука (в центре пресс-формы) [5.2].

Только некоторая часть порошка в пресс-форме при заданном давлении находится в квазирезонансном состоянии по отношению к текущим параметрам ультразвука. По мере увеличения нагрузки область с давле-



нием, соответствующим квазирезонансному состоянию, смещается от формообразующих поверхностей к центру компакта. Таким образом, на разных этапах прессования эффективной ультразвуковой обработке подвергаются поочередно все области компакта, как отмечено в [5.2].

Оптимальная частота ультразвуковой обработки зависит от геометрии пресс-формы и плотности засыпки порошка. Для деталей, меньших 300 мм в продольном направлении, она, как правило, лежит в диапазоне 20—25 кГц. Амплитуда колебаний определяется размером и природой частиц порошка, использованием связующих и пластифицирующих органических добавок. Обычно она не превышает 10—20 мкм.

Проведение ультразвуковой обработки при прессовании возможно при помощи доступного стандартного оборудования: ультразвукового генератора с потребляемой мощностью до 3—5 кВт, концентратора ультразвука, расположенного у боковой поверхности матрицы пресс-формы, и гидравлического пресса.

Использование ультразвукового прессования позволяет увеличить плотность формованного изделия и, соответственно, повысить служебные характеристики спеченной детали. Необходимо отметить и некоторые недостатки этого подхода: увеличение времени прессования отдельных заготовок от 3—5 до 10 минут, дополнительные расходы на электроэнергию и шумовое загрязнение рабочего участка. В связи с этими трудностями ультразвуковое прессование преимущественно используют только на уровне лабораторных исследований.

5.3. Горячее прессование

Прессование в некоторых случаях производят при повышенной и высокой ($> 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$) температуре. Оснастка при этом почти не отличается от той, что используется в сухом прессовании при комнатной температуре. Основное различие заключается в том, что сборка находится внутри высокотемпературной печи (рисунок 5.2), а все элементы конструкции, находящиеся в горячей зоне, должны быть выполнены из тугоплавких материалов.

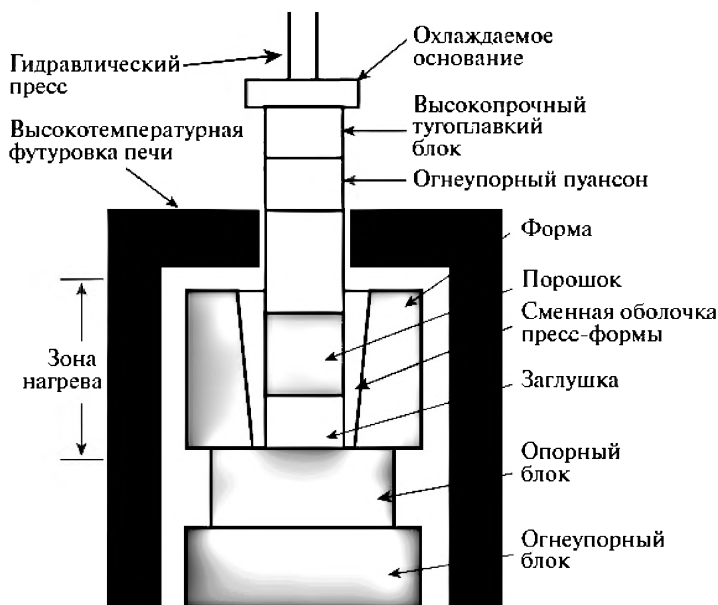


Рис. 5.2. Схема установки для горячего прессования. Адаптировано из [5.1]

К основным преимуществам горячего прессования можно отнести то, что этот метод совмещает стадии формования и спекания, что позволяет получать керамику с плотностью, близкой к теоретической, и малым количеством пор, микротрещин и других макродефектов при температуре на 100—200 °С ниже, чем в случае традиционного спекания. Скорость изготовления керамики по технологии горячего прессования существенно выше, чем при использовании других методов формования с последующим спеканием.

Как и в сухом одноосном прессовании, сыпучий порошок помещается в пресс-форму при комнатной температуре, но дальнейшее прессование происходит уже при повышенной температуре, как правило, выше 1000 °С. Материал выдерживают под давлением и при высокой температуре в течение времени от нескольких минут до 2—4 часов. Время спекания выбирается таким, чтобы достигнуть целевой плотности керамики, контролируемой по положению пуансона [5.3].



Важный аспект, влияющий на качество конечного продукта, характерный для горячего прессования (в отличие от холодного одноосного), — выбор материала пресс-формы и пуансонов. Поскольку прессование производится в течение длительного времени и при высокой температуре, материал должен обладать приемлемыми механическими свойствами при 1000—1500 °С и не вступать при этих условиях в активное взаимодействие с прессуемым материалом и с атмосферой прессования. Чаще всего в качестве основного материала используют разные виды графитов благодаря их стабильным механическим свойствам при температурах до ~3000 °С. Они умеренно инертны по отношению к большинству керамик. В некоторых случаях, в частности при горячем прессовании оксидных керамик, возможны потери заметного количества вещества из-за восстановления металла из оксида при реакции с графитом. Инертность графитовой пресс-формы можно увеличить путем нанесения на ее поверхность тонких покрытий из материала, не реагирующего с керамикой.

В качестве альтернативного материала пресс-формы и пуансона иногда используют тугоплавкие металлы (W, Mo и сплавы на их основе), а также некоторые керамики (Al_2O_3 , SiC). Эти материалы демонстрируют менее устойчивые механические характеристики при температурах выше 1000 °С, кроме того, они чувствительны к наличию примесей, которые могут значительно увеличить ползучесть материала пресс-формы при повышенной температуре.

У горячего прессования есть и свои недостатки, главным из которых является высокая стоимость конечного продукта, что связано с высокой стоимостью оборудования и ограничениями, накладываемыми на геометрию прессовочной сборки. Методом горячего прессования сложно и зачастую невозможно произвести сложные формы, поэтому его применение ограничено простыми и плоскими деталями. Эти ограничения зачастую делают необходимым последующую сложную и дорогую механическую обработку уже спеченной керамики. Высокая стоимость изготовления дополнительно затрудняет использование горячего прессования в промышленности, хотя в лабораторных условиях, когда необходимо создать качественную структуру без учета стоимости изготовления, горячее прессование используется довольно широко.

5.4. Изостатическое прессование

В случаях, когда целевое изделие имеет сложную форму, которую затруднительно получить при помощи одноосного прессования и его модификаций, часто прибегают к использованию изостатического прессования. Этот метод включает в себя приложение гидростатического давления к порошку, находящемуся в гибком контейнере. Всестороннее давление на порошок обеспечивает более равномерное распределение плотности компакта по объему и позволяет прессовать изделия более сложной формы. Выделяют две основные разновидности изостатического прессования: холодное и горячее. Ниже мы рассмотрим подробнее эти два варианта.

Одним из наиболее распространенных видов холодного изостатического прессования (ХИП) является жидкостное ХИП. Прессуемый порошок помещается в резиновую емкость, которая потом закрывается металлическим сердечником, который выступает в качестве формообразующей поверхности. Сердечник имеет у основания геометрию, обеспечивающую плотное прилегание к резине и изоляцию порошка от жидкости, используемой в прессе. Запечатанная емкость помещается в камеру высокого давления, заполненную жидкостью, и подвергается гидростатическому прессованию (рисунок 5.3).

Давление ХИП может варьироваться от невысоких значений (~20 МПа) до величин, близких к 1 ГПа, применяемых исключительно в лабораторной практике. В промышленности, как правило, используют давление меньше 400 МПа. После окончания прессования давление медленно снижают, резиновую форму вынимают из камеры высокого давления, а затем компакт извлекают из формы. Жидкостное прессование имеет ряд достоинств:

- 1) широкий диапазон форм и размеров, доступных для прессования. Выбор не ограничивается деталями, имеющими ось симметрии, как в случае одноосного прессования;
- 2) однородная плотность запрессовки;
- 3) низкая стоимость пресс-формы.

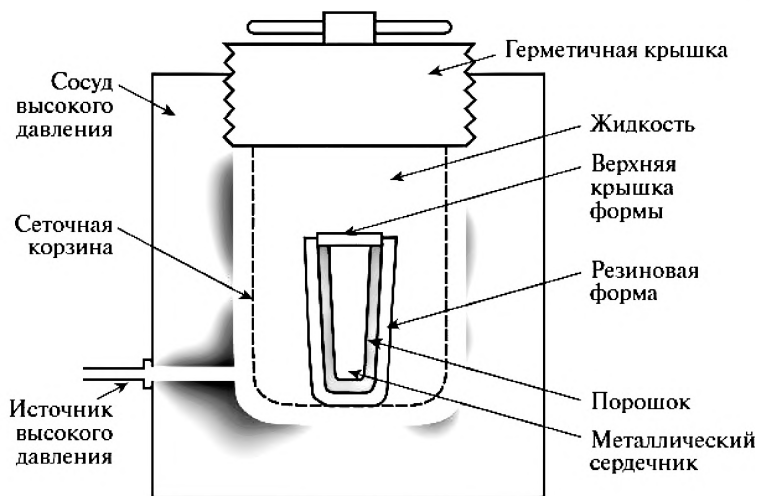


Рис. 5.3. Принципиальная схема жидкостного ХИП. Адаптировано из [5.1]

Есть у этого метода, разумеется, и недостатки:

- 1) невозможность точного контроля геометрии и размеров компакта, особенно в случае деталей сложной геометрии;
- 2) зачастую «зеленая» керамика, полученная жидкостным прессованием, требует дополнительной механической обработки для доведения формы и размеров до заданных;
- 3) большая длительность цикла прессования. Время прессования может достигать 1 часа, что приводит к низкой производительности метода.

Другая разновидность ХИП — сухое изостатическое прессование. Особенность этого способа заключается в том, что резиновая форма является неотъемлемой частью пресса, при этом внутренняя поверхность резинового контейнера выступает формообразующей поверхностью. На резину или, в общем случае, любой эластомер оказывается гидравлическое давление любой жидкостью, которое передается через эластомер порошку. Нередко для создания дополнительного отверстия, расположенного вдоль оси детали, могут использовать внутреннюю шпильку, выполненную из прочного материала, не разрушающегося при давлениях прессования (рисунок 5.4) [5.1, 5.4, 5.5].

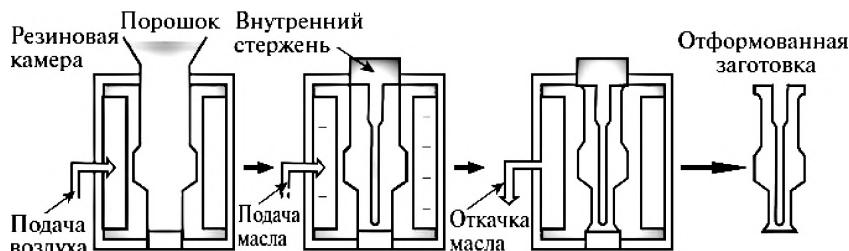


Рис. 5.4. Схема процесса сухого изостатического прессования. Адаптировано из [5.3]

Интегрированность резиновой формы в пресс позволяет быстро извлекать компакт из установки, не затрагивая при этом пресс-форму. Подобная конструктивная особенность дает возможность автоматизировать процесс прессования и достигнуть производительности ~1 деталь в секунду.

Другой вариант изостатического прессования — горячее изостатическое прессование (ГИП), совмещающее обработку давлением и температурой. Установка для ГИП представляет собой печь, помещенную внутри сосуда высокого давления (рисунок 5.5), а не наоборот (как при горячем прессовании), поскольку второй вариант намного сложнее в плане выбора материала, способного выдерживать давление 10—30 МПа при температуре до 2000 °С. Давление создается в ГИП при помощи газа, а не жидкости, как в случае ХИП, чтобы избежать трудностей, связанных с ее кипением при нагреве. Наиболее часто используют аргон, обеспечивающий инертную атмосферу, но в некоторых специальных случаях могут применять окислительную или восстановительную атмосферу.

Можно выделить две основные разновидности ГИП: в контейнере и без него. Первая близка по своей идеологии к ХИП. Порошок сначала подвергают предварительному прессованию для придания нужной формы, например посредством ХИП, затем запечатывают в материал, пластичный при температуре прессования. Предварительно спрессованный порошок в контейнере (часто это металл благодаря его низкой адгезии к керамике или стеклу) помещают в установку для ГИП и подвергают



Рис. 5.5. Схема установки для горячего изостатического прессования. Адаптировано из [5.3]

соответствующей обработке. После прессования контейнер отделяют от конечной детали (рисунок 5.6).

Возможно ГИП без использования контейнера. В этом случае порошок предварительно формируется и спекается, а только затем подвергается ГИП для достижения конечной плотности, как показано на рисунке 5.7.

ГИП позволяет получить керамику с плотностью, близкой к теоретической при сохранении наноразмерных зерен. Этому способствует пониженная температура при прессовании по сравнению с той, что используется при традиционном спекании после холодной формовки. Основным недостатком ГИП — высокая стоимость оборудования и конечного продукта, поэтому ГИП ограниченно применяется в промышленности для производства ответственных узлов и деталей и в

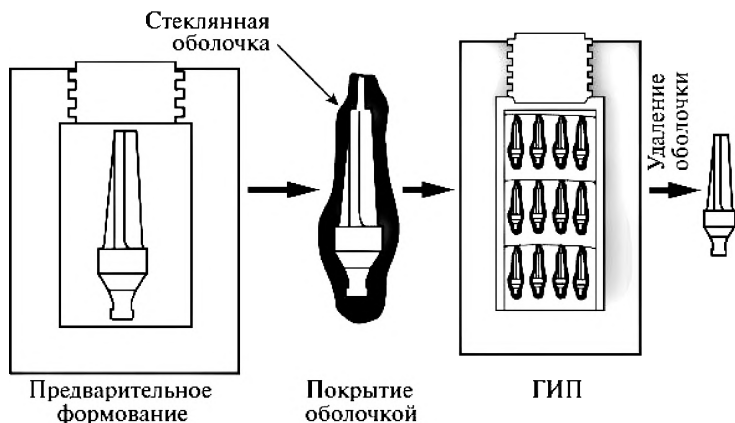


Рис. 5.6. Схема ГИП с использованием контейнера для запрессовки. Адаптировано из [5.1]

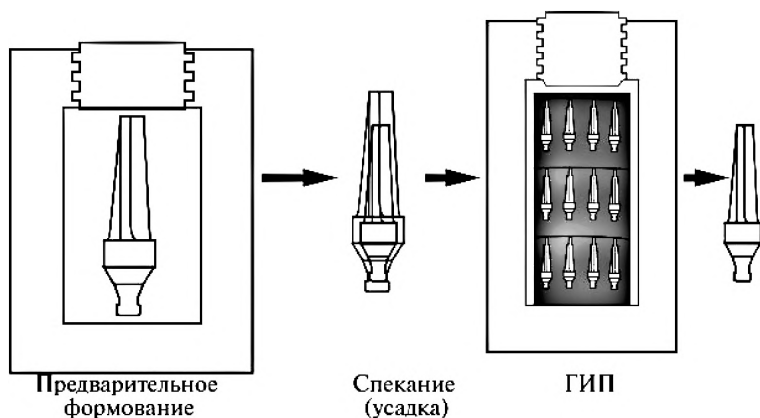


Рис. 5.7. Схема ГИП с предварительным спеканием. Адаптировано из [5.1]

лабораторных условиях для определения потенциала новых материалов.

Оборудование для изостатического прессования заметно дороже, чем установки для одноосного формования: цены на промышленные прессы ХИП начинаются с 20 млн руб., ГИП — с 30 млн руб., тогда как одноосные прессы, позволяющие получать изделия близких размеров, можно

найти по цене гораздо ниже 10 млн руб. К числу известных поставщиков систем изостатического прессования можно отнести American Isostatic Presses, Inc., Shanxi Golden Kaiyuan Co., Ltd. и EPSI NV.

5.5. Формование экструзией

Способ формования керамик экструзией подходит преимущественно для получения деталей с большим отношением длины к поперечному сечению постоянной формы, таких как трубы, цилиндры, стержни более сложного сечения. В качестве исходного сырья используют керамический порошок с добавлением пластификаторов — веществ, обеспечивающих пластичность массы. При работе с оксидными керамиками (ZrO_2 , Al_2O_3) в качестве пластификаторов часто используют алкил- и гидроксилалкилцеллюлозу, а также поливиниловый спирт. Смеси для экструзии, кроме порошка керамики и пластификатора, обычно содержат значительное количество воды (десятки процентов).

Подготовленная и подогретая пластичная масса выдавливается при помощи шнека с контролируемой скоростью подачи через отверстие необходимой геометрии (рисунок 5.8). Экструдированные детали затем сушат для удаления влаги и спекают для получения конечного изделия.

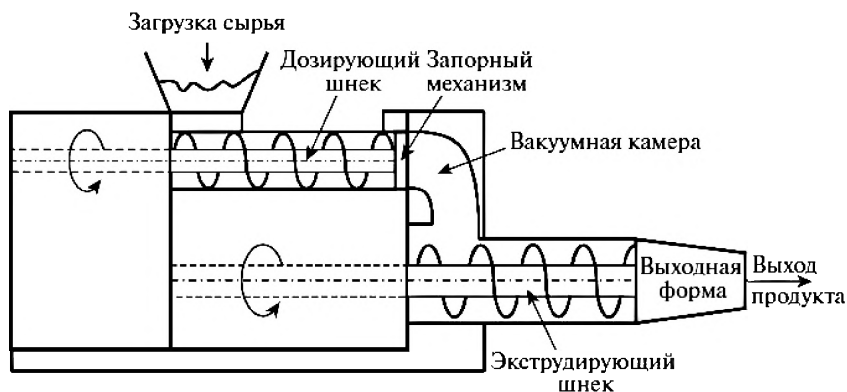


Рис. 5.8. Схема формования экструзией. Адаптировано из [5.3]

Благодаря своей технологической простоте и низким требованиям к оборудованию экструзия широко применяется в промышленном производстве. Одними из наиболее известных компаний-изготовителей в этой области считают Verex, Bausano, Chang Yi Extrusion Machinery Ltd.

5.6. Литье под давлением

Еще один способ формования керамических изделий — литье под давлением. Исходным сырьем служит смесь порошка керамики и термопластического, то есть обратимо размягчающегося при повышении температуры и отвердевающего при снижении, полимера. Смесь керамического порошка и полимера, разогретая до температуры течения, подается под давлением в металлическую пресс-форму, где она охлаждается и затвердевает. Охлажденную пластокерамическую массу извлекают из пресс-формы и отжигают при температуре 100—400 °С для удаления полимера из сформованного керамического тела. Выбор температуры определяется в первую очередь температурой стеклования используемого термопластического полимера. К числу наиболее часто используемых пластификаторов можно отнести этилцеллюлозу, полиэтилен и полиэтиленгликоль.

Содержание полимера, необходимое для получения достаточно пластичной массы, как правило, велико и может достигать 20 масс.%. Поэтому «зеленая» керамика, получаемая после деструкции полимера, имеет низкую плотность. Высокая пористость неспеченного тела приводит к значительной (до 15—20%) усадке при последующем высокотемпературном спекании, что затрудняет точный контроль размеров спеченной керамики. Тем не менее эта трудность не сильно мешает получать изделия сложной и строго заданной формы, поскольку плотность «зеленой» керамики, полученной литьем под давлением, равномерна по объему. Подобная равномерность плотности выгодно отличает литье под давлением от методов прессования, особенно одноосного. Эта технология используется в основном для массового получения изделий слож-

ной формы (например, лопасти турбин; рисунок 5.9).

Основным ограничением этого метода является высокая стоимость пресс-форм, которая может достигать нескольких тысяч долларов, но высокая производительность этого подхода позволяет ему оставаться рентабельным.

Оборудование для литья под давлением распространено в промышленности, поскольку его используют для работы с различными веществами и системами. Широкое использование метода обусловило и большое количество поставщиков оборудования, например, можно отметить компании Nelson-Miller, Milacron, Engel.

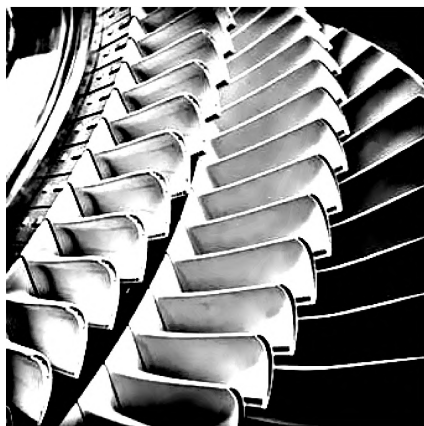


Рис. 5.9. Фотография лопаток для турбин. Изготовлены компанией Siemens. Фотография адаптирована с официального сайта компании Siemens

5.7. Шликерное литье

Шликерное литье — один из ранних способов изготовления керамики, характеризующийся невысокими требованиями к оборудованию и позволяющий получать довольно разнообразные по геометрии изделия.

В качестве исходного сырья используется водная суспензия керамических частиц, стабилизированная поверхностно-активными веществами. Стабилизация суспензии необходима, чтобы предотвратить агломерацию частиц, приводящую к неоднородностям плотности материала. В первом варианте, применяемом для получения полых изделий, суспензию заливают в гипсовую форму необходимой геометрии. На границе суспензии и формы происходит переход воды в последнюю за счет капиллярного эффекта. Если суспензия стабильна, то на поверхности

гипса образуется слой керамических частиц, растущий с увеличением времени выдержки. Когда нужная толщина стенки достигнута, излишнюю суспензию сливают, «зеленую» керамику сушат и извлекают из формы, как показано на рисунке 5.10.

Другая разновидность шликерного литья — сплошная отливка. Этот метод принципиально схож с предыдущим, его применяют для получения сплошных деталей без полостей. В этом случае используют суспен-

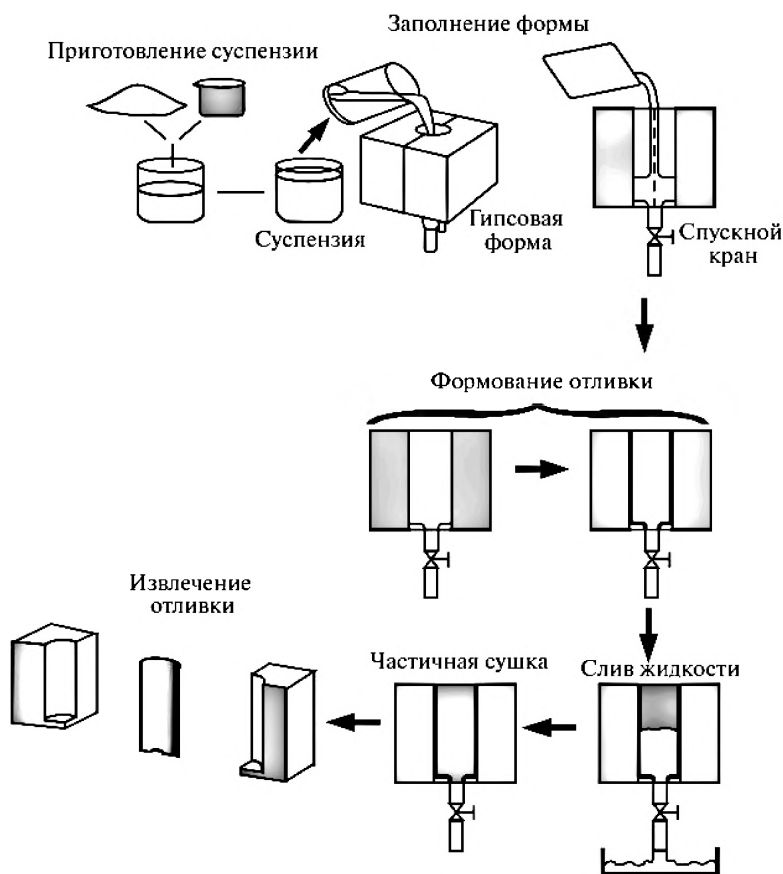


Рис. 5.10. Схема шликерного литья полых керамических изделий. Адаптировано из [5.6]

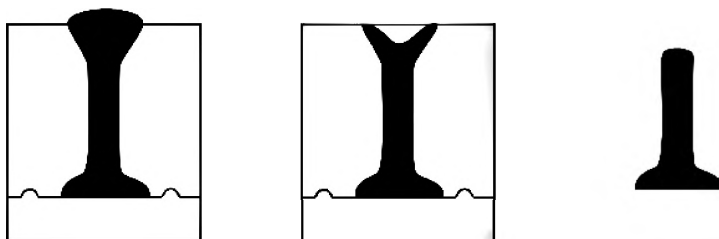


Рис. 5.11. Схема сплошной отливки. Адаптировано из [5.6]

зии с заметно бóльшим содержанием твердой фазы и большее время выдержки (рисунок 5.11).

Основная технологическая трудность в шликерном литье состоит в поиске компромисса между стабильностью суспензии и высокой плотностью «зеленой» керамики. Первое требует низкого содержания твердой фазы в суспензии, второе — высокого. Безусловно, на стабильность суспензии можно влиять и добавлением различных диспергирующих агентов, но, будучи органическими по своей природе, они остаются в «зеленой» керамике и при отжиге оставляют поры, снижающие прочность керамики.

5.8. Быстрое прототипирование — 3D-печать

Относительно свежий подход к получению керамических материалов — быстрое прототипирование, ассоциирующееся в первую очередь с 3D-печатью. Основой этого метода служит компьютерно-контролируемое (Computer Assisted Design, CAD) пошаговое создание деталей сложной геометрии без использования дорогостоящих и изнашивающихся пресс-форм. Изначально метод был разработан для полимерных изделий, но по мере развития его стали использовать и для получения изделий из керамики и металлов.

Можно выделить две разновидности технологии быстрого прототипирования.

1. Стереолитография. Жидкую смесь фотополимера (например, эпоксидной резины) и керамического порошка помещают в сосуд, в ко-

торый постепенно опускают полочку с отверстиями. Эта полочка служит основанием будущего изделия. По мере ее опускания ультрафиолетовый лазер, контролируемый компьютером, обрабатывает строго заданную часть поверхности, формируя при этом очередной слой отвердевшего вещества, содержащего керамический порошок. После окончания процедуры полочку поднимают из сосуда, изделие сушат, обжигают для удаления полимера и спекают.

2. Метод послойного наложения. В этой технологии приготавливают разогретую смесь термополимера и керамического порошка с содержанием твердой фазы до 60 масс.%. Текучую смесь экструдируют послойно на платформу-основание при помощи CAD-системы. Между нанесением каждого из слоев выдерживают паузу, необходимую для охлаждения и затвердевания уже изготовленной части конструкции. По окончании нанесения слоев деталь, как и в случае стереолитографии, обжигают для удаления термопластика и спекают.

Быстрое прототипирование сложных объектов может занимать длительное время, вплоть до нескольких часов, однако в ряде случаев это удобнее, дешевле и заметно быстрее, чем проектирование и изготовление пресс-формы. Особенно это актуально, когда речь идет о пробных продуктах или об изделиях, производимых небольшими партиями.

5.9. Электроформование

Как было сказано в главе 2, одним из перспективных керамических материалов являются нановолокна на основе диоксида циркония. Нановолокна — это филаменты, диаметр которых существенно меньше 1 мкм. В силу малости диаметра по отношению к длине нановолокна относятся к квазиодномерным наноматериалам. Когда диаметр волокон достигает нанометровых размеров, то из-за проявления размерных эффектов у них резко возрастают удельная поверхность, прочность на разрыв, способность к поверхностной функционализации [5.7]. Это обуславливает широкий спектр возможных направлений их практического использования. Помимо полимерных, нановолокна бывают углеродными,



керамическими, металлическими, композитными. Их получают путем термической обработки промежуточных полимерных филаментов, содержащих различные наполнители (в случае получения керамических и металлических нановолокон).

Нановолокна могут быть получены различными методами [5.8]: вращением, темплатным синтезом, фазовым разделением, молекулярной самосборкой, электроформованием. Сравнение их характеристик дано в таблице 5.2.

Таблица 5.2. Сравнительный анализ различных методов получения нановолокон [5.8]

Наименование процесса	Уровень реализации	Масштабирование	Воспроизводимость	Простота реализации	Контроль размеров волокон
Волочение	Лабораторный	—	+	+	—
Темплатный синтез	Лабораторный	—	+	+	+
Фазовое разделение	Лабораторный	—	+	+	—
Молекулярная самосборка	Лабораторный	—	+	—	—
Электроспиннинг	Лабораторный/ промышленный	+	+	+	+

Помимо приведенных в таблице 5.2 конкурентных преимуществ, электроформование (синонимы — электроспиннинг, электропрядение) выгодно отличает от других методов относительная дешевизна, универсальность и вариативность процесса, широкий спектр возможного входного сырья и разнообразие получаемой продукции, легкость получения нановолокон длиной от нескольких сантиметров до метров и толщиной от единиц нанометров до микрометров. Поэтому далее мы остановимся на рассмотрении только метода электроформования как наиболее перспективного способа получения функциональных керамических нановолокон.

По своему характеру и аппаратному оформлению электроспиннинг является сухим способом формирования волокон из раствора или суспензии. Простейшая установка для форсуночного электроформования состоит из источника постоянного высокого напряжения, емкости с прядильным раствором, капиллярного дозирующего сопла и осадительного электрода, роль которого может выполнять плоская металлическая пластина или вращающийся цилиндр (рисунок 5.12).

Прядильный полимерный раствор или суспензия вытекает из емкости под действием поршня, движущегося с запрограммированной скоростью и обеспечивающего заданный объемный расход через инжектирующее капиллярное сопло, к которому приложено высокое постоянное электрическое напряжение. Под действием электрических сил капля на

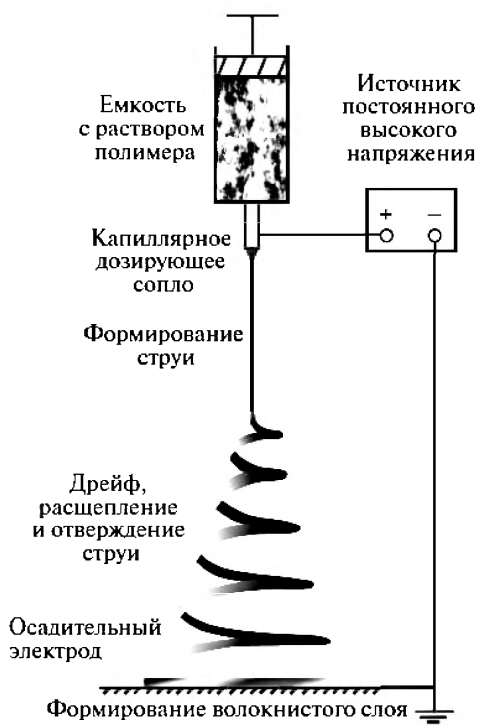


Рис. 5.12. Принципиальная схема процесса электроформования

кончике сопла трансформируется в конус Тейлора, из вершины которого истекает ускоряющаяся и утончающаяся в электрическом поле струя, ось которой совпадает с его направлением. Это первая стадия электроформовочного процесса. Вторая стадия состоит из нескольких процессов, протекающих одновременно. В ней возмущения струи, вызванные флуктуациями по времени и в пространстве объемной плотности электрических зарядов, колебаниями силовых линий электрического поля и неизбежными их отклонениями от оси ускоренной струи, обладающей значительной инерцией, приводят к хаотическим отклонениям последней от центральной оси установки. Появление действующего на струю момента сил со стороны вязкой газовой среды увеличивает это отклонение. В результате струя разворачивается под углом к направлению поля и под тормаживается возрастающей при этом силой сопротивления среды, образуя расталкиваемое одноименными электрическими зарядами облако в виде расширяющейся книзу конусообразной фигуры, заполненной спиралевидными нано- или микроволокнами. Одновременно резко интенсифицируется начавшееся еще на первой стадии процесса испарение растворителя, материал струи отверждается, и образовавшееся волокнистое облако дрейфует во внешнем электрическом поле на осадительный электрод. На этой стадии процесса возможны еще и последовательные расщепления струи на пары дочерних с образованием в облаке нестационарной объемной сетчато-волокнистой структуры. Третья стадия — случайная укладка волокон в слой параллельно поверхности осадительного электрода. Последний может быть плоским и неподвижным или цилиндрическим и вращающимся.

В целом для реализации процесса электропрядения необходимо следующее:

- подбор соответствующего растворителя;
- растворитель должен достаточно быстро испаряться, но при этом волокно не должно затвердевать прежде, чем оно вытянется до требуемой толщины;
- значения вязкости и поверхностного натяжения раствора не должны быть высокими настолько, чтобы препятствовать образованию струи, но и не быть такими малыми, чтобы раствор свободно вытекал из

сопла. Здесь следует отметить, что чем ниже коэффициент поверхностного натяжения раствора, тем устойчивее жидкая струя и тем легче избежать возникновения газового разряда с дозирующего сопла, подавляющего процесс электроформования. Что касается вязкости, то, с одной стороны, она выступает как нежелательный фактор, увеличивающий потери энергии на преодоление внутреннего трения в жидкой струе, но, с другой стороны, вязкость гасит капиллярные волны, разрушающие жидкую струю, и повышает ее устойчивость;

— подаваемое напряжение должно быть достаточным для преодоления вязкости и поверхностного натяжения раствора, а также для образования и поддержания струи;

— зазор между соплом и осадительным электродом должен быть достаточным, чтобы волокно за время своего движения успело сформироваться, а растворитель при этом испариться.

Типичная технология получения керамических нановолокон методом электроспиннинга включает в себя следующие стадии: приготовление пригодного к электроформованию раствора или суспензии, содержащих либо растворимый прекурсор керамического материала (обычно алкоксид или соль металла), либо соответственно наночастицы керамического материала и связующий полимер; непосредственно сам процесс электроформования; отжиг полученных нановолокон в воздушной атмосфере для удаления полимера и образования керамической фазы. В качестве растворителя используют воду, этанол, диметилформамид, изопропанол и др. Поливинилпирролидон (ПВП) является одним из самых популярных матричных полимеров благодаря своей высокой растворимости при комнатной температуре в воде и этаноле, а также хорошей совместимости с алкоксидами и солями металлов. Наряду с ПВП также используют поливиниловый спирт (ПВС), полиакрилонитрил (ПАН), полиэтиленоксид (ПЭО), поливинилацетат (ПВА) и др.

Процесс получения волокон, содержащих, помимо полимера, керамический прекурсор, имеет свои особенности по сравнению с электроформованием полимерных волокон без наполнителя. Помимо испарения растворителя при инъекции раствора из дозирующего сопла, имеют место реакции гидролиза, конденсации и гелеобразования керамическо-



го прекурсора. Высокая скорость гидролиза обычно приводит к закупорке фильеры. Кроме того, если гелеобразование происходит слишком быстро, то прядильная струя становится менее податливой. Как следствие, уменьшается ее способность к растяжению, что приводит к утолщению волокон. Эти факторы негативно сказываются на непрерывности процесса электроформования и однородности получаемых волокон. Минимизировать их влияние можно путем выбора подходящего керамического прекурсора, подбора оптимальных концентраций матричного полимера и керамического прекурсора в формовочном растворе, использования специальных добавок, уменьшающих скорости гидролиза и гелеобразования керамического прекурсора (последнего можно добиться путем электроформования в атмосфере с пониженной влажностью и/или в атмосфере, насыщенной парами используемого растворителя).

Полученные композитные волокна собирают с коллектора, а затем отжигают при повышенной температуре в воздушной атмосфере. В ходе термической обработки органическая фаза выгорает, и композитные волокна превращаются в поликристаллические керамические волокна. Вследствие удаления полимера, разложения прекурсора и спекания керамических частиц диаметр получаемых нановолокон меньше диаметра исходных. Фазовый состав, размер зерен, шероховатость и толщина керамических нановолокон легко варьируются путем регулирования температуры и длительности отжига.

Керамические нановолокна занимают особое место среди всех типов электроформованных нановолокон, так как они без деградации могут выдерживать нагрев до высоких температур в воздушной атмосфере, а некоторые из них способны работать в химически агрессивных средах. Кроме того, они обладают незаурядными механическими и электрическими свойствами, обусловленными ионными и ковалентными связями между образующими их атомами. Эти особенности керамических нановолокон делают их привлекательными для различных областей: катализ [5.9, 5.10], фильтрация и сепарация [5.11, 5.12], биомедицина [5.13, 5.14], топливные элементы [5.15, 5.16], сенсоры [5.17, 5.18], батареи электропитания [5.19, 5.20], электронные устройства [5.21, 5.22], магнитные наноматериалы [5.23, 5.24] и др.

На фоне всего многообразия керамических нановолокон следует выделить нановолокна из диоксида циркония благодаря его уникальным свойствам: высокая термическая стабильность (температура плавления около 2700 °С), коррозионная стойкость, биосовместимость, высокий коэффициент линейного термического расширения ($11 \cdot 10^{-6}/\text{К}$), низкий коэффициент теплопроводности (2,2–2,9 Вт/(м · К)), высокотемпературная ионная проводимость (в частности, кислородная) [5.25]. Получение нановолокон ZrO_2 начинается с приготовления формовочного раствора, часто получаемого путем внесения оксихлорида циркония (ZrOCl_2) в виде его октагидрата ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) в предварительно подготовленные водные растворы ПВП или ПВС, и тщательного их перемешивания до полного растворения прекурсора [5.26–5.28].

В ходе традиционного электроспиннингования, когда используется плоский осадительный электрод, образуются филаменты, расположенные друг относительно друга случайным образом. При правильном подборе технологических параметров процесса электроформования волокна получаются единообразными, бездефектными с гладкой поверхностью (рисунок 5.13). Термическая обработка волокон приводит к эволюции их микроструктуры. Из рисунка 5.14 видно, что при отжиге поверхность

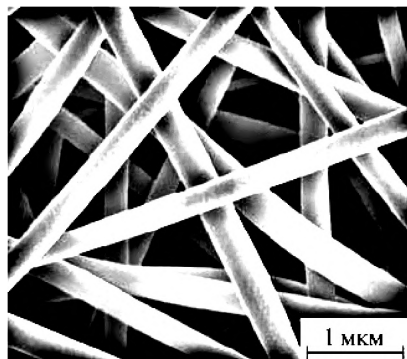


Рис. 5.13. СЭМ-изображение не отожженных композиционных волокон, содержащих керамический прекурсор и связующий полимер [5.29]

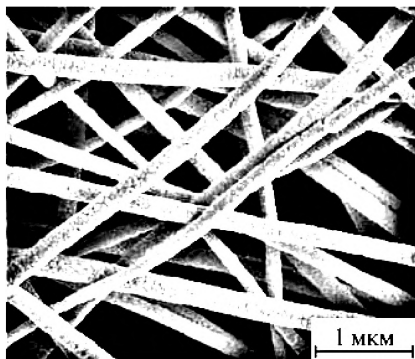


Рис. 5.14. СЭМ-изображение нановолокон ZrO_2 , отожженных при 1000 °С [5.29]

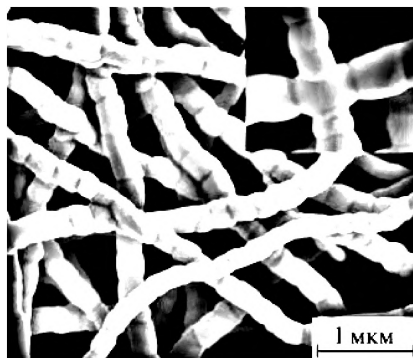


Рис. 5.15. СЭМ-изображение нановолокон ZrO_2 , отожженных при 1370 °C [5.29]

филаментов становится шероховатой вследствие деструкции связующего полимера с последующим выгоранием продуктов разложения и образования зерен ZrO_2 . При этом происходит некоторая усадка волокон. Увеличение температуры отжига стимулирует рост зерен. В предельном случае размер зерен становится примерно равным диаметру волокна, и филаменты приобретают бамбуковидную форму (рисунок 5.15).

Отжиг нановолокон при различных температурах влияет также и на их фазовый состав [5.29]. Изначально получаемые в процессе электроформования композитные волокна, как правило, не имеют кристаллической структуры и их можно рассматривать как аморфные (рисунок 5.16). С увеличением температуры отжига начинается процесс кристаллизации ZrO_2 , на что указывает появление характерных рефлексов на рентгеновской дифрактограмме. Фазовая трансформация электроформованных композитных волокон, содержащих оксихлорид циркония в качестве прекурсора диоксида циркония, обусловленная их термической обработкой, включает следующие последовательно протекающие стадии: $\text{ZrOCl}_2 \rightarrow \text{аморфный } \text{ZrO}_2 \rightarrow t\text{-ZrO}_2 \rightarrow t\text{-ZrO}_2 + m\text{-ZrO}_2 \rightarrow m\text{-ZrO}_2$. Обычно кристаллизация аморфного ZrO_2 , образующего при разложении ZrOCl_2 , термодинамически предпочтительнее в $t\text{-ZrO}_2$, чем в $m\text{-ZrO}_2$ или $c\text{-ZrO}_2$ [5.30]. С повышением температуры отжига содержание $t\text{-ZrO}_2$ уменьшается, в то время как доля $m\text{-ZrO}_2$ возрастает. При дальнейшем увеличении температуры отжига $t\text{-ZrO}_2$ пол-

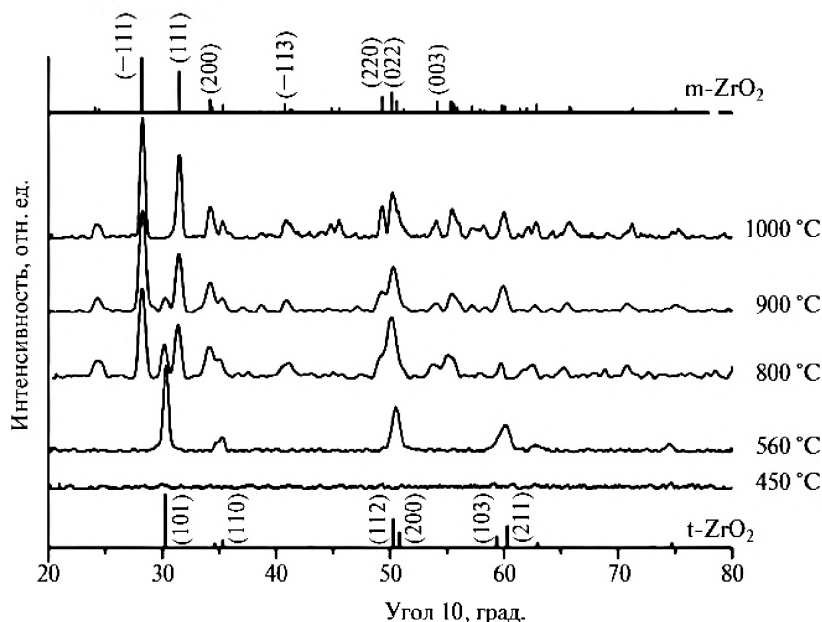


Рис. 5.16. Рентгеновские дифрактограммы нановолокон ZrO_2 , отожженных при различных температурах [5.29]

ностью исчезает и волокна содержат только зерна $m\text{-ZrO}_2$, которые стабильны при температурах до 1170°C . Наблюдаемая фазовая эволюция может найти свое объяснение в рамках теории Р. Гарвье [5.31], согласно которой рост частиц $t\text{-ZrO}_2$ до размеров, превышающих 30 нм, индуцирует протекание фазового перехода $t\text{-ZrO}_2 \rightarrow m\text{-ZrO}_2$. Поскольку повышение температуры отжига интенсифицирует процесс роста зерен, то с ее ростом концентрации $t\text{-ZrO}_2$ и $m\text{-ZrO}_2$ в волокне должны изменяться в противоположных направлениях, что и наблюдается в экспериментах (рисунок 5.16).

Поскольку для получения достаточно прочных керамических нановолокон, пригодных для практического использования, процесс спекания надо проводить при повышенных температурах, то для сохранения в филаментах $t\text{-ZrO}_2$ и минимизации содержания в них $m\text{-ZrO}_2$ в формовочный раствор на стадии его приготовления добавляют также стабили-



заторы (например, Y_2O_3 , CaO) в виде растворимых прекурсоров (например, нитраты иттрия и кальция) [5.32, 5.33]. В [5.33] показано, что использование Y_2O_3 в количестве 3 мол. % позволяет получать керамические нановолокна, содержащие только $t-ZrO_2$. При этом отжиг филаментов проводили при температурах вплоть до $1200^\circ C$. При повышении концентрации стабилизатора (8 мол. % Y_2O_3) могут быть получены нановолокна, состоящие только из зерен $c-ZrO_2$ [5.34]. Возможность управления фазовым составом нановолокнистого диоксида циркония имеет принципиальное значение для использования последнего в качестве компонента нитевидных катализаторов, поскольку их активность и селективность напрямую зависят от полиморфной модификации ZrO_2 [5.35].

В силу низкой производительности однокапиллярные установки не позволяют получать нановолокна в промышленных масштабах. Решить данную проблему можно либо увеличением числа форсунок, либо переходом к безкапиллярному электроформованию. Первый вариант представляется менее предпочтительным, поскольку для достижения экономически приемлемой производительности требуется использование тысяч форсунок, которые надо периодически прочищать. Нарушение синхронности в их работе негативно сказывается на качестве получаемого нановолокнистого материала. Альтернативный подход основан на образовании нановолокон со свободной поверхности прядильного раствора. Рассмотрим несколько способов такого электропрядения.

При дозированной подаче воздуха в объем прядильного раствора на его поверхности образуются воздушные пузырьки, стенки которых играют ту же роль, что и капля на конце форсунки в капиллярном электроформовании. Для стабилизации и предотвращения разрыва пузыря в прядильный раствор добавляют поверхностно-активное вещество. Из-за большей площади поверхности пузыря, по сравнению с каплей в традиционном способе, требуется приложить большее напряжение между электродами (роль одного из которых выполняет формовочный раствор) для получения необходимой плотности заряда на его поверхности и преодоления поверхностного натяжения. Когда силы отталкивания зарядов начинают доминировать над поверхностным натяжени-

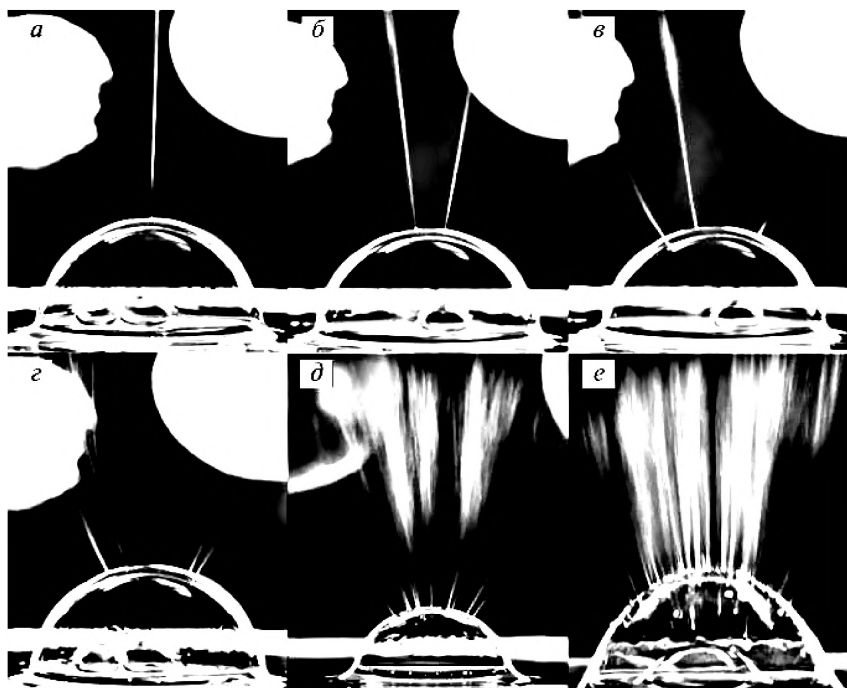


Рис. 5.17. Фотографии поверхности воздушного пузыря с различным количеством струй. Адаптировано из [5.36]

ем, происходит эжекция струи с верхней точки пузыря в направлении осадительного электрода (рисунок 5.17а). Большая площадь поверхности пузыря создает необходимое пространство для формирования сразу нескольких струй. С ростом их числа они распределяются по его поверхности вследствие электростатического отталкивания между ними (рисунок 5.17).

При данном виде электроформования количество струй возрастает с увеличением напряженности поля (прикладываемого напряжения) между электродами в противовес возрастающей плотности заряда на поверхности пузыря.

В [5.37] была показана возможность многоструйной генерации с протяженной свободной поверхности, не содержащей концентраторы элек-

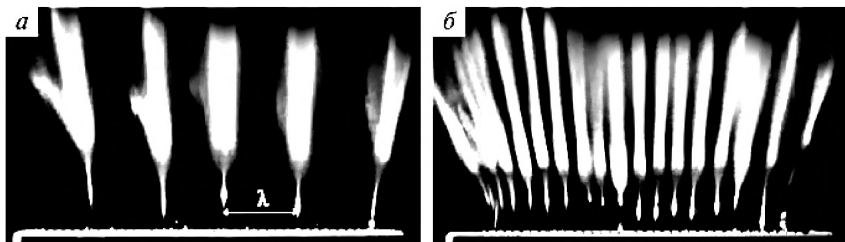


Рис. 5.18. Электроформование со свободной поверхности волокон поливинилового спирта при 32 кВ (а) и 43 кВ (б). Адаптировано из [5.37]

трического поля (например, воздушные пузырьки). Для инициализации данного процесса необходимо, чтобы напряженность прикладываемого поля E_0 превосходила величину E_c , рассчитываемую по формуле (5.1):

$$E_c = \sqrt[4]{\frac{4\gamma\rho g}{\varepsilon^2}}, \quad (5.1)$$

где γ — коэффициент поверхностного натяжения, ρ — плотность, ε — относительная диэлектрическая проницаемость прядильного раствора, g — ускорение свободного падения.

При этом струи распределяются по свободной поверхности со средней периодичностью λ (рисунок 5.18), задаваемой уравнением (5.2):

$$\lambda = \frac{12\pi\gamma}{2\varepsilon E_0^2 + \sqrt{(2\varepsilon E_0^2)^2 - 12\gamma\rho g}}. \quad (5.2)$$

При таком электроформовании происходит самоорганизация количества и расположения струй. Благодаря этому увеличиваются производительность процесса и однородность получаемого нановолокнистого материала. Промышленная технология безкапиллярного высоковольтного электроформования нановолокон со свободной поверхности жидкости с использованием различных эжектирующих электродов (рисунок 5.19) была разработана чешской компанией Elmarco и запатентована ею под названием Nanospider™.

Одна из моделей промышленных установок, реализующих технологию Nanospider™, представлена на рисунке 5.20.

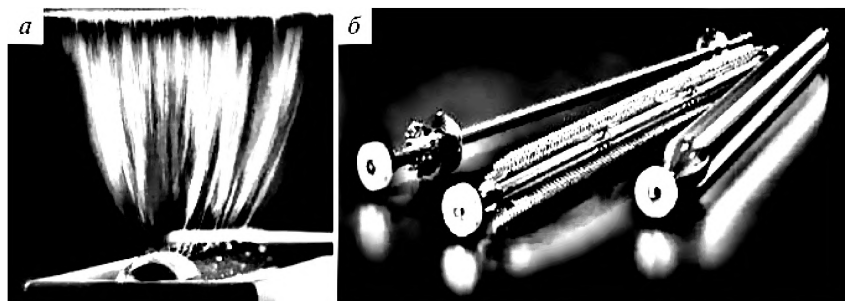


Рис. 5.19. Электроформование с электрода барабанного типа (а), различные типы эжектирующих электродов (б). Адаптировано из [5.38]

Ниже приведены рабочие характеристики флагманской установки NS 8S1600U (Elmarco, Чехия) для производства нановолокнистых материалов в промышленном масштабе. По внешнему виду данный комплекс схож с тем, который показан на рисунке 5.20.

Таблица 5.3. Рабочие характеристики установки NS 8S1600U

Наименование характеристики	Значение
Количество формирующих электродов	8
Диаметр получаемых волокон	от 80 до 700 нм
Эффективная ширина формируемого массива	160 см
Максимальное напряжение электроформования	140 кВ
Дистанция электроформования	15–25 см
Режим работы	24 часа/7 дней

Существует возможность объединения до четырех установок NS 8S1600U в одну производственную линию, которая по информации на официальном сайте Elmarco (<http://www.elmarco.com/>) способна производить десятки миллионов квадратных метров нановолокнистого материала в год.

Таким образом, в данном разделе рассмотрено использование простого и доступного метода электроформования для получения функци-

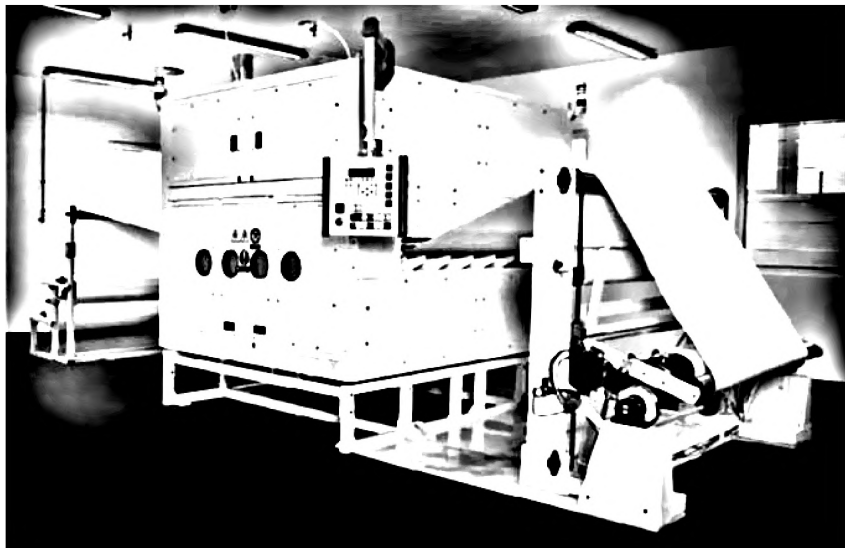


Рис. 5.20. Внешний вид установки фирмы Elmarco для электроформования широкоформатных массивов нановолокон безкапиллярным способом. Адаптировано из [5.38]

ональных квазиодномерных наноматериалов (нановолокон) на основе диоксида циркония и показаны возможные пути управления их микроструктурой и фазовым составом через варьирование температуры отжига и использование стабилизаторов метастабильных фаз ZrO_2 . Кроме этого, было акцентировано внимание на масштабировании процесса электроформования и возможности промышленного получения разрабатываемых в лабораторных условиях нановолокнистых материалов.

5.10. Получение объемной высокопористой керамики

Электроспиннинг обычно используют для изготовления двумерных керамических массивов со сквозными макропорами. Высокопористую объемную керамику традиционно получают одним из следующих спосо-

бов: частичным спеканием, использованием порообразующих агентов, репликацией темплата и прямым вспениванием [5.39]. Кратко рассмотрим каждый из методов.

1. **Частичное спекание** — простой и часто используемый способ получения пористой керамики. Исходный керамический порошок компактируют прессованием, а затем полученный компакт спекают. В результате получают пористый материал. При этом на пористость и размер пор влияют дисперсность исходного керамического порошка, плотность компакта и параметры термообработки. Обычно используют керамический порошок, размер частиц которого в 2—5 раз больше, чем требуемый размер пор. С увеличением давления прессования керамического сырца, температуры и времени его спекания пористость конечной керамики, а также размер пор уменьшаются. В [5.40] методом одноосного прессования были получены компакты 3 мол.% $Y_2O_3-ZrO_2$ с относительной плотностью 40% (образец Z40) и плотностью 44% (образец Z44), которые затем спекали при различных температурах в диапазоне от 1100 до 1450 °С. Микроструктура полученных керамик показана на рисунке 5.21. Видно, что из менее плотного компакта получается более пористая керамика. Так, после спекания при 1200 °С образец Z40 имел пористость 47,4%, а Z44 — 44,5%.

С ростом температуры спекания относительная плотность, прочность и трещиностойкость обоих образцов возрастали (рисунок 5.22). При этом данные показатели имеют более высокие значения для Z44 по сравнению с Z40.

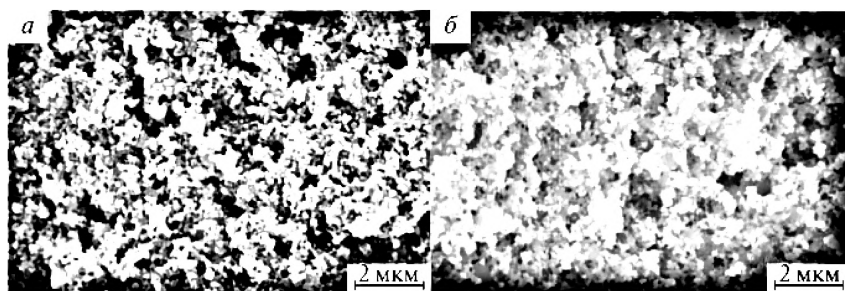


Рис. 5.21. СЭМ-изображения спеченных при 1200 °С образцов Z40 (а) и Z44 (б).
Адаптировано из [5.40]

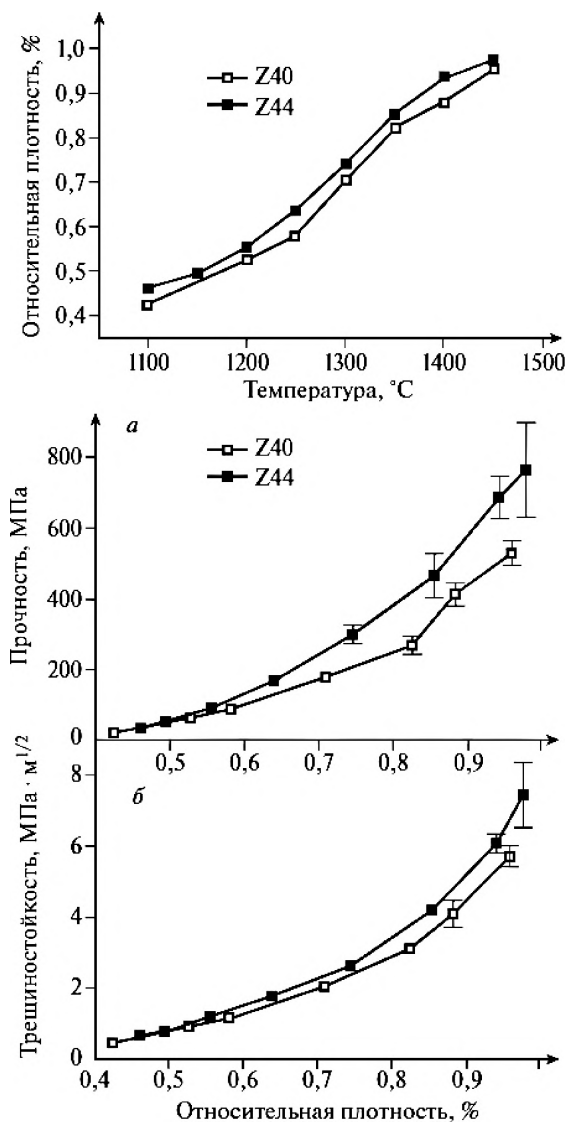


Рис. 5.22. Зависимости относительной плотности и механических свойств пористой керамики от температуры ее спекания и относительной плотности исходных компактов. Адаптировано из [5.40]

Керамика, полученная из прессованных компактов керамических порошков, характеризовалась неоднородной пористостью (области неоднородности указаны на рисунке 5.21а стрелками).

2. Использование порообразующих агентов. Простое механическое смешение порошков керамического сырья и порообразующего агента с последующим прессованием и спеканием компакта не позволяет изготавливать керамику с однородной пористостью. Для исключения неоднородности в «зеленой» керамике можно использовать гелевое литье. Исходный керамический порошок добавляют в раствор мономера и готовят суспензию, которую затем выливают в заготовленную форму. При добавлении в суспензию инициатора процесса полимеризации керамические частицы оказываются захваченными однородной трехмерной полимерной сетью. В качестве мономеров обычно используют водорастворимые метакриламид и N,N' -метилден-бис-акриламид. Типичными инициаторами их полимеризации являются персульфат аммония и N,N,N',N' -тетраметилэтилендиамин. В качестве альтернативных гелирующих агентов, не требующих присутствия химических инициаторов и катализаторов процесса полимеризации, используют водные растворы агар-агара, каррагинана, желатина, поливинилового спирта, превращающиеся при охлаждении в крепкие гели. Полимерный компонент «зеленой» керамики выгорает на стадии ее спекания в воздушной атмосфере. Однако иногда вместо полимерного связующего применяют летучие вещества, например камфен (бициклический монотерпен), который легко возгоняется. Способ получения пористой керамики из диоксида циркония с использованием лиофилизации приведен в [5.41]. Формовочную суспензию, содержащую 10–20 об.% порошка 5 мол.% $Y_2O_3-ZrO_2$ с размером частиц 0,4 мкм, камфен и дисперсант, готовили путем помола в шаровой мельнице при температуре 60 °С в течение 20 часов. Полученные образцы суспензии выдерживали в течение 30 минут при температуре 0 °С до их затвердевания, а затем при комнатной температуре в течение 24 часов для полного удаления камфена. Полученную «зеленую» керамику спекали при 1400–1550 °С. На рисунке 5.23 показана микроструктура керамики, полученной из компактов с различным содержанием твердой фазы по-

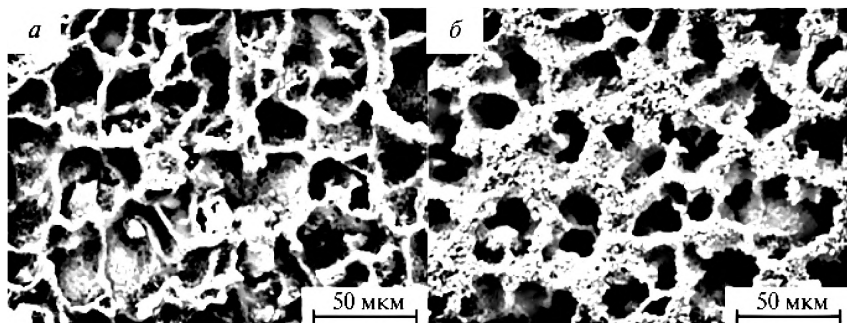


Рис. 5.23. СЭМ-изображения микроструктуры спеченной при 1450 °С керамики, полученной из компактов, содержащих 10 об.% (а) и 20 об.% (б) порошка 5 мол.% Y_2O_3 — ZrO_2 . Адаптировано из [5.41]

сле спекания при 1450 °С. Видно, что с ростом объемной доли стабилизированного порошка диоксида циркония в компакте размер пор в спеченной керамике уменьшался. Кроме этого, увеличение содержания твердой фазы в компакте с 10 до 20 об.% приводило к уменьшению пористости керамики с 81,5 до 65,5%, росту ее плотности с 0,93 до 1,75 г/см³ и увеличению прочности на сжатие с 16,2 до 53,4 МПа. Уплотнение керамики наблюдалось также и при увеличении температуры спекания.

Однако классическое гелевое литье не дает возможности контролировать форму и размер пор. Поэтому для управления этими параметрами на стадии приготовления формовочной суспензии зачастую в нее добавляют монодисперсные полимерные порошки. Так, в [5.42] для получения пористой керамики из порошка 8 мол.% Y_2O_3 — ZrO_2 (медианный диаметр частиц $d_{50} = 1,3$ мкм) в качестве порообразующего агента выступал порошок полиметилметакрилата (ПММА), состоящий из микросфер диаметром $D \approx 18,2$ мкм. В состав суспензии также входили мономеры метакриламид и N,N' -метилен-бис-акриламид. Полимеризацию последних инициировали добавлением в суспензию персульфата аммония и N,N,N',N' -тетраметилэтилендиамина. После сушки компактов в течение 24 часов на воздухе при комнатной температуре их отжигали при 600 °С в течение нескольких часов для полного удаления связую-

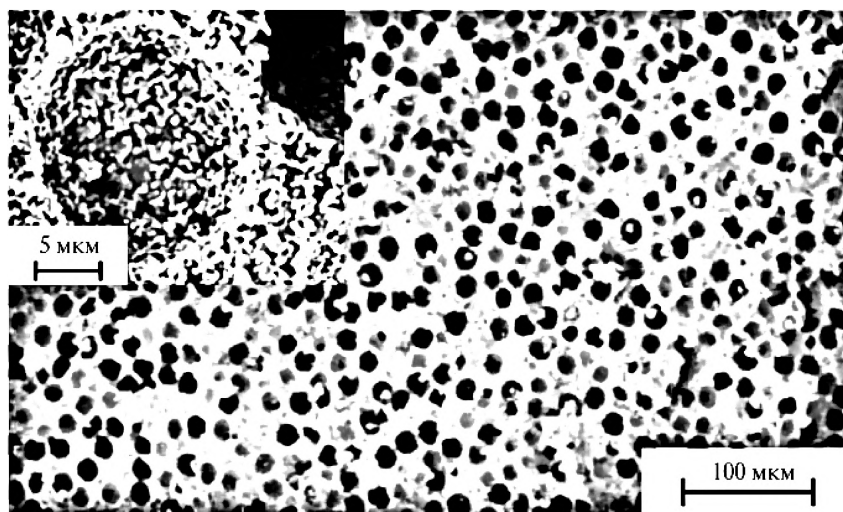


Рис. 5.24. СЭМ-изображения микроструктуры, спеченной при 1350 °С циркониевой керамики, полученной из компакта с содержанием ПММА 50 об%. Адаптировано из [5.42]

шего полимера и порообразующего агента. Затем проводили спекание керамики при температурах от 1350—1550 °С в течение 2 часов также в воздушной атмосфере. На рисунке 5.24 приведена микроструктура пористой керамики 8 мол.% $Y_2O_3-ZrO_2$, спеченной при 1350 °С. Крупные поры обладали сферической формой и диаметром около 16,9 мкм, то есть они повторяли форму порообразующего агента и имели практически такой же размер. Также имели место и более мелкие поры размером менее 1 мкм, образованные границами керамических зерен (вставка на рисунке 5.24).

Свойства полученной керамики систематизированы в таблице 5.4, из которой следует, что с ростом концентрации ПММА и температуры спекания плотность, прочность на сжатие и коэффициент теплопроводности конечной керамики возрастают вследствие уменьшения ее пористости.

3. Репликация темплата позволяет получать высокопористую керамику с большими открытыми консолидированными макропорами. Суть

Таблица 5.4. Свойства пористой керамики на основе 8 мол.% $Y_2O_3-ZrO_2$, полученной при различных температурах спекания из компактов с различным содержанием ПММА [5.42]

Содержание ПММА, об.%	Температура спекания, °C	Плотность, г/см ³	Пористость, %	Прочность на сжатие, МПа	Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К)
40	1350	2,56	57,4	49,35	0,36
	1400	2,58	55,0	63,68	0,43
	1450	2,82	53,1	90,66	0,50
	1500	3,08	48,7	121,29	0,54
	1550	3,29	45,1	142,29	0,65
50	1350	2,08	65,3	36,22	0,29
	1400	2,26	62,3	60,15	0,33
	1450	2,57	57,2	85,54	0,47
	1500	2,62	56,3	100,84	0,51
	1550	2,92	51,3	115,28	0,59
60	1350	1,71	71,6	14,57	0,17
	1400	1,81	69,8	19,95	0,20
	1450	1,99	66,8	29,02	0,24
	1500	2,08	65,3	35,63	0,29
	1550	2,17	63,9	43,36	0,34

метода заключается в следующем. Природные или синтетические макропористые материалы пропитывают приготовленной керамической суспензией или раствором керамического прекурсора. В качестве темплата (шаблона) часто используют полиуретановую губку. Шаблон должен обладать достаточной упругостью, чтобы восстанавливать свою

форму после пропитки, а также иметь открытую пористую структуру. Для удаления излишка пропитывающей среды шаблон обычно отжимают. Качество пропитки сильно зависит от вязкости пропитывающей среды, которая подбирается исходя из размера пор шаблона. В идеальном случае суспензия или раствор равномерно покрывает стенки пор шаблона. Далее пропитанный шаблон сушат, а затем термически обрабатывают для удаления материала губки. После пиролиза керамический остов уплотняют путем спекания при повышенных температурах. При размерах пор от нескольких сотен микрометров до нескольких миллиметров может быть получена керамика с пористостью более 90%. Растрескивание стенок пор во время пиролиза негативно влияет на механические свойства получаемой керамики. Для заживления трещин и увеличения толщины стенок после пиролиза проводят повторное пропитывание керамического остова более тонкой, по сравнению с первоначальной, суспензией. В качестве природных реплик используют древесину, морские губки, кораллы. Древесину предварительно превращают в углеродную преформу путем ее термической обработки в инертной среде.

В [5.43] пену из стабилизированного диоксида циркония получали следующим образом. Пропитывающую суспензию готовили на основе порошка 3 мол.% $Y_2O_3-ZrO_2$ ($d_{50} = 0,45$ мкм) и поливинилового спирта в качестве связующего. В качестве реплики использовали полиуретановую губку с плотностью $0,03$ г/см³. Долю твердой фазы в суспензии варьировали в диапазоне 75—77,5 мас.%, связующего — от 3,5 до 4,5 мас.%. После пропитки губку высушивали в течение 24 часов при комнатной температуре на воздухе. Дальнейшую термообработку проводили в несколько стадий: медленный нагрев со скоростью $0,5$ °С/мин до 600 °С для осторожного удаления остаточной влаги, связующего полимера и материала губки; далее следовали более быстрый нагрев (5 °С/мин) до 1150 °С и выдержка при данной температуре в течение 2 часов. После предварительного спекания проводили пропитку уже керамической пены такой же по составу суспензией, только с меньшим содержанием твердой фазы (70 мас.%). Доля связующего составляла 3,5 мас.%. При повторной термообработке пористую керамику нагревали до 900 °С

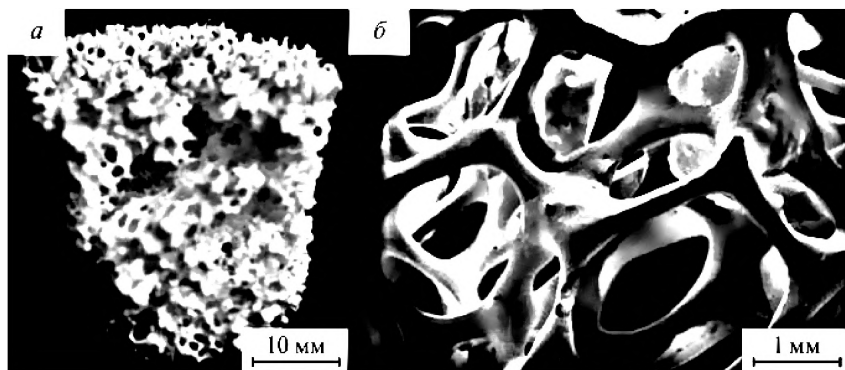


Рис. 5.25. Внешний вид полученной репликацией темплата высокопористой керамики из стабилизированного диоксида циркония (а) и СЭМ-изображение ее микроструктуры (б). Адаптировано из [5.43]

со скоростью 7 °С/мин и далее до 1600 °С со скоростью 3 °С/мин. При 1600 °С керамическую губку спекали в течение 2 часов. Внешний вид и микроструктура керамической пены, полученной из стабилизированного диоксида циркония, представлены на рисунке 5.25.

В таблице 5.5 приведены данные о свойствах полученной пенокерамики. Видно, что с увеличением числа пропиток плотность и механическая прочность керамической губки возрастают, а ее пористость закономерно уменьшается.

Таблица 5.5. Свойства пенокерамики из 3 мол.% $Y_2O_3-ZrO_2$

Количество пропиток	Плотность, г/см ³	Пористость, %	Прочность на сжатие, МПа
1	0,5	90,0	0,8
2	1,1	80,1	2,3

Сравнивая таблицы 5.4 и 5.5, можно заключить, что в отличие от метода гелевого литья использование макропористых шаблонов позволяет получать более пористую керамику с меньшей плотностью, но значительно менее прочную.

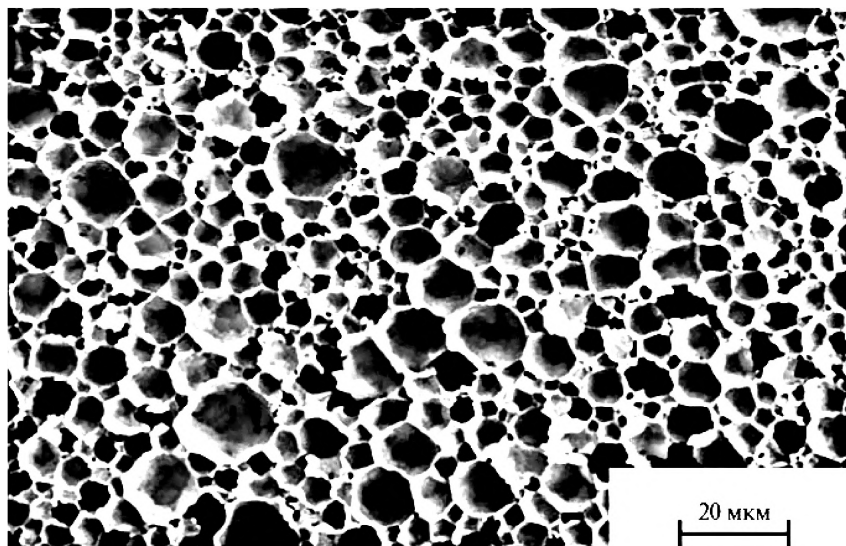


Рис. 5.26. СЭМ-изображение пористого стабилизированного диоксида циркония, полученного прямым вспениванием. Адаптировано из [5.44]

4. Метод прямого вспенивания. Данный способ обычно предполагает использование вспенивающего агента, позволяющего не только инкорпорировать в суспензию пузырьки воздуха, но и предотвратить их схлопывание, сделав их более термодинамически устойчивыми, тем самым стабилизируя пену. Образовавшуюся пену сушат и спекают, получая консолидированный пористый массив. Этим простым и дешевым способом можно получать керамики с пористостью более 95%. Так, в [5.44] была получена пена из диоксида циркония с пористостью 96–98%. Для этого готовили водную суспензию на основе порошка 3 мол.% Y_2O_3 — ZrO_2 ($d_{50} = 0,48$ мкм) с добавлением ПАВ додецилсульфата натрия. Суспензию вспенивали путем ее механического перемешивания. Полученную пену заливали в приготовленную форму и сушили в течение суток при комнатной температуре. Затем ее нагревали до 1350–1500 °С со скоростью 5 °С/мин и выдерживали при заданной температуре в течение 2 часов. На рисунке 5.26 можно видеть, что полученная керамическая пена имеет однородную пористость. Тонкостенные закрытые поры име-

ли размер 50—150 мкм и были расположены вплотную друг к другу. Стенки пор образованы плотно контактирующими друг с другом субмикронными зернами ZrO_2 .

Было установлено, что с ростом содержания ПАВ в суспензии улучшается ее вспениваемость (увеличивается коэффициент расширения влажной пены) из-за уменьшения поверхностного натяжения и, как следствие, облегчения процесса образования границ раздела между воздухом и суспензией. При этом в пене увеличивалось содержание пузырьков воздуха, что и позволило в конечном счете получать очень высокопористую керамику.

Увеличение концентрации ПАВ в суспензии с 0,01 до 0,04 мас.% при фиксированном содержании в ней диоксида циркония (20 мас.%) позволило повысить пористость синтезируемой керамики, спеченной при 1350 °С, с 96,1 до 97,8%, при этом ее прочность на сжатие упала с 2,0 до 0,5 МПа. Увеличение температуры спекания ожидаемо привело к уменьшению пористости керамики и росту ее прочности. Так, керамика, спеченная при 1500 °С и приготовленная из суспензии, содержащей 20 мас.% диоксида циркония и 0,03 мас.% ПАВ, имела пористость 96,45% и прочность на сжатие 1,36 МПа, в то время как керамика того же состава, спеченная при 1350 °С, характеризовалась пористостью 97,56% и прочностью на сжатие 0,61 МПа.

Следует отметить, что самая пористая керамика из диоксида циркония (пористость 97,9%), полученная в рассматриваемой работе, имела коэффициент теплопроводности, равный 0,027 Вт/(м · К), что сопоставимо с коэффициентом теплопроводности воздуха при атмосферном давлении и комнатной температуре.

Для предсказания и теоретической оценки показателей разрабатываемых высокопористых материалов обычно используют эмпирические уравнения Гибсона — Эшби [5.45], которые приведены в таблице 5.6. Получаемые с их помощью расчетные значения хорошо коррелируют с экспериментальными данными. Так, например, уравнение Гибсона — Эшби для прочности на сжатие пены с закрытыми порами хорошо описывает наблюдаемое в [5.44] и рассмотренное выше уменьшение с ростом температуры спекания прочности высокопористой керамики

Таблица 5.6. Связь некоторых служебных характеристик высокопористых материалов с их плотностью ρ_p . Индекс «s» обозначает плотный материал, из которого изготовлена пена. Адаптировано из [5.45]

Характеристика	Пена с открытыми порами	Пена с закрытыми порами
Модуль Юнга, E_p	$E_p = (0,1 \dots 1) E_s \left(\frac{\rho_p}{\rho_s} \right)^2$	$E_p = (0,1 \dots 1) E_s \left(0,5 \left(\frac{\rho_p}{\rho_s} \right)^2 + 0,3 \left(\frac{\rho_p}{\rho_s} \right) \right)$
Прочность на сжатие, σ_p	$\sigma_p = (0,1 \dots 1) \sigma_s \left(\frac{\rho_p}{\rho_s} \right)^{\frac{3}{2}}$	$\sigma_p = (0,1 \dots 1) \sigma_s \left(0,5 \left(\frac{\rho_p}{\rho_s} \right)^{\frac{3}{2}} + 0,3 \left(\frac{\rho_p}{\rho_s} \right) \right)$
Твердость, H_p	$H_p = \sigma_p \left(1 + 2 \frac{\rho_p}{\rho_s} \right)$	$H_p = \sigma_p \left(1 + 2 \frac{\rho_p}{\rho_s} \right)$
Коэффициент теплопроводности, λ_p	$\left(\frac{\rho_p}{\rho_s} \right)^{1,8} < \frac{\lambda_p}{\lambda_s} < \left(\frac{\rho_p}{\rho_s} \right)^{1,65}$	$\left(\frac{\rho_p}{\rho_s} \right)^{1,8} < \frac{\lambda_p}{\lambda_s} < \left(\frac{\rho_p}{\rho_s} \right)^{1,65}$
Удельное электрическое сопротивление, R_p	$\left(\frac{\rho_p}{\rho_s} \right)^{-1,6} < \frac{R_p}{R_s} < \left(\frac{\rho_p}{\rho_s} \right)^{-1,85}$	$\left(\frac{\rho_p}{\rho_s} \right)^{-1,6} < \frac{R_p}{R_s} < \left(\frac{\rho_p}{\rho_s} \right)^{-1,85}$

из 3 мол.% $Y_2O_3-ZrO_2$, полученной прямым вспениванием. Пористость материала P связана с его плотностью ρ_p простым соотношением:

$$P = 1 - \frac{\rho_p}{\rho_s}, \quad (5.3)$$

где ρ_s — истинная плотность материала.

Из приведенной таблицы 5.6 видно, что, варьируя плотность высокопористого материала рассмотренными в данном разделе способами, можно в широких диапазонах изменять его механические, тепловые



и электрические характеристики. Данное обстоятельство, в совокупности с возможностью на стадии синтеза управлять его пористостью, размером пор, их формой и распределением, позволяет целенаправленно создавать макропористый материал под конкретную прикладную задачу.

Список литературы к главе 5

- 5.1. *Carter C.B., Norton M.G.* Ceramic materials. 2nd ed. — Springer, 2013. — 775 pp.
- 5.2. *Khasanov O.L., Dvilis E.S.* Net shaping nanopowders with powerful ultrasonic action and methods of density distribution control // *Adv. Appl. Ceram.* 2011. V. 107. No. 3. P. 135—141.
- 5.3. *Rice R.W.* Ceramic fabrication technology. — Marcel Dekker, 2003. — 376 pp.
- 5.4. *Heinrich J.G.* Introduction to the principles of ceramic forming. — Götter Verlag, 2004. — 430 pp.
- 5.5. *Choi M.B., Song S.J., Lee T.W. et al.* Preparation of asymmetric tubular oxygen separation membrane with oxygen permeable $\text{Pr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{Ga}_{0.05}\text{O}_{4+\delta}$ // *J. Appl. Ceram. Technol.* 2011. V. 8. No. 4. P. 800—808.
- 5.6. *Wardell S.* Slipcasting (Ceramics Handbook). 2nd ed. — A&C Black Publishers, 2007. — 144 pp.
- 5.7. *Thenmozhi S., Dharmaraj N., Kadirvelu K. et al.* Electrospun nanofibers: New generation materials for advanced applications // *Mater. Sci. Eng. B.* 2017. V. 217. P. 36—48.
- 5.8. *Ramakrishna S., Fujihara K., Teo W.E. et al.* An Introduction to Electrospinning and Nanofibers. — Singapore: World Scientific Publishing, 2005. — 396 pp.
- 5.9. *Dong X., Yang P., Liu Y. et al.* Morphology evolution of one-dimensional ZnO nanostructures towards enhanced photocatalysis performance // *Ceram. Int.* 2016. V. 42. No. 1A. P. 518—526.
- 5.10. *Zhao J., Liu Z., Lu Q.* Electrospun 1D SiO_2 doped Bi_2MoO_6 microbelts for highly efficient photocatalytic applications // *Dyes and Pigments.* 2016. V. 134. P. 553—561.
- 5.11. *Malwal D., Gopinath P.* Fabrication and Applications of Ceramic nanofibers in Water Remediation: A review // *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 2016. V. 46. No. 5. P. 500—534.
- 5.12. *Dai Y., Liu W., Formo E. et al.* Ceramic nanofibers fabricated by electrospinning and their applications in catalysis, environmental science, and energy technology // *Polym. Adv. Technol.* 2011. V. 22. No. 3. P. 326—338.

- 5.13. Meidanis H., Baciu D.E., Papavassiliou G. et al. Electrospun ceramic and ceramic-polymer composite nanofibers for bone tissue engineering applications // J. Optoelectr. Adv. Mater. 2014. V. 16. P. 414—442.
- 5.14. Falde E.J., Yohe S.T., Colson Y.L. et al. Superhydrophobic materials for biomedical applications // Biomater. 2016. V. 104. P. 87—103.
- 5.15. Liu X., Li M., Wang Z., Zhang C., Xiong Y. Electrospinning $\text{Pr}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.7}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ nanofibers infiltrated with $\text{Gd}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ nanoparticles as cathode for intermediate temperature solid oxide fuel cell // Ceram. Int. 2016. V. 42. No. 10. P. 11907—11912.
- 5.16. Jiang X., Xu H., Wang Q. et al. Fabrication of $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ cathode using electrospun composite nanofibers and its improved electrochemical performance // J. of Alloy Compd. 2013. V. 557. P. 184—189.
- 5.17. Wei S., Zhao J., Du W. Synthesis, characterization and acetone-sensing properties of bristlegrass-like ZnO nanostructure // Ceram. Int. 2015. V. 41. No. 1A. P. 769—776.
- 5.18. Petronela P., Airinei A., Niculae O. et al. Microstructure, electrical and humidity sensor properties of electrospun NiO-SnO_2 nanofibers // Sens. Actuat. B — Chemical. 2016. V. 222. P. 1024—1031.
- 5.19. Lei D., Qu B., Lin H.T. et al. Facile approach to prepare porous $\text{GeO}_2/\text{SnO}_2$ nanofibers via a single spinneret electrospinning technique as anodes for Lithium-ion batteries // Ceram. Int. 2015. V. 41. No. 8. P. 10308—10313.
- 5.20. Shim J., Lopez K.J., Sun H.-J. et al. Preparation and characterization of electrospun LaCoO_3 fibers for oxygen reduction and evolution in rechargeable Zn-air batteries // J. Appl. Electrochem. 2015. V. 45. No. 9. P. 1005—1012.
- 5.21. Ghashghaie S., Bazargan A.M., Ganji M.E. et al. An investigation on the behavior of electrospun ZnO nanofibers under the application of low frequency AC electric fields // J. Mater. Sci.: Mater. Electr. 2011. V. 22. No. 9. P. 1303—1307.
- 5.22. Schutz P., Alves A.K., Bergmann C.P. Effect of the in-air heat treatment in the phase formation and morphology of electrospun $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ fibers // Ceram. Int. 2014. V. 40. No. 8A. P. 11551—11557.
- 5.23. Sonsupap S., Kidkhunthod P., Chanlek N. et al. Fabrication, structure, and magnetic properties of electrospun $\text{Ce}_{0.96}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_2$ nanofibers // Appl. Surf. Sci. 2016. V. 380. P. 16—22.
- 5.24. Yensano R., Pinitsoontorn S., Amornkitbamrung V. et al. Fabrication and magnetic properties of electrospun $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ nanostructures // J. Supercond. Nov. Magnet. 2014. V. 27. No. 6. P. 1553—1560.



- 5.25. Zhao H., Yu F., Bennett T.D. et al. Morphology and thermal conductivity of yttria-stabilized zirconia coatings // *Acta Mater.* 2006. V. 54. No. 19. P. 5195—5207.
- 5.26. Shao C., Guan H., Liu Y. et al. A novel method for making ZrO_2 nanofibres via an electrospinning technique // *J. Cryst. Growth.* 2004. V. 267. No. 1—2. P. 380—384.
- 5.27. Davies E., Lowe A., Sterns M. et al. Phase morphology in electrospun zirconia microfibers // *J. Am. Ceram. Soc.* 2008. V. 91. No. 4. P. 1115—1120.
- 5.28. Zhao Y., Tang Y., Guo Y. et al. Studies of electrospinning process of zirconia nanofibers // *Fibers Polym.* 2010. V. 11. No. 8. P. 1119—1122.
- 5.29. Li L., Zhang P., Liang J. et al. Phase transformation and morphological evolution of electrospun zirconia nanofibers during thermal annealing // *Ceram. Int.* 2010. V. 36. No. 2. P. 589—594.
- 5.30. Guo G.-Y., Chen Y.-L. Unusual structural phase transition in nanocrystalline zirconia // *Appl. Phys. A – Mater. Sci. Process.* 2006. V. 84. No. 4. P. 431—437.
- 5.31. Garvie R.C. The occurrence of metastable tetragonal zirconia as a crystallite size effect // *J. Phys. Chem.* 1965. V. 69. No. 4. P. 1238—1243.
- 5.32. Sun G.-X., Liu F.-T., Bi J.-Q. et al. Electrospun zirconia nanofibers and corresponding formation mechanism study // *J. Alloy Compd.* 2015. V. 649. P. 788—792.
- 5.33. Rodaev V.V., Zhigachev A.O., Golovin Y.I. Microstructure and phase composition of CaO doped zirconia nanofibers // *Ceram. Int.* 2017. V. 43. No. 1B. P. 1200—1204.
- 5.34. Azad A.-M. Fabrication of yttria-stabilized zirconia nanofibers by electrospinning // *Mater. Lett.* 2006. V. 60. No. 1. P. 67—72.
- 5.35. Ruiz-Rosasa R., Bediaa J., Rosasa J.M. et al. Methanol decomposition on electrospun zirconia nanofibers // *Catal. Today.* 2012. V. 187. No. 1. P. 77—87.
- 5.36. Pringle C. Single bubble-electrospinning of polyvinyl alcohol and polyacrylonitrile solutions // A thesis presented in partial fulfilment of the requirements for the degree Master of Science in Polymer Science at the University of Stellenbosch. 2011. — 157 p.
- 5.37. Lukas D., Sarkar A., Pokorny P. Self-organization of jets in electrospinning from free liquid surface: A generalized approach // *J. Appl. Phys.* 2008. V. 103. No. 8. P. 0843091—0843097.
- 5.38. Petrik S., Maty M. Production nozzle-less electrospinning nanofiber technology // *Mater. Res. Soc. Symp. Proceed.* 2009. V. 1240. P. 1240-WW03—07.

- 5.39. *Ohji T., Fukushima M.* Macro-porous ceramics: processing and properties // *Int. Mater. Rev.* 2012. V. 57. No. 2. P. 115—131.
- 5.40. *Deng Z.-Y., Yang J.-F., Beppu Y. et al.* Effect of agglomeration on mechanical properties of porous zirconia fabricated by partial sintering // *J. Am. Ceram. Soc.* 2002. V. 85. No. 8. P. 1961—1965.
- 5.41. *Han J., Hong C., Zhang X. et al.* Highly porous ZrO_2 ceramics fabricated by a camphene-based freeze-casting route: Microstructure and properties // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2010. V. 30. No. 1. P. 53—60.
- 5.42. *Zhou J., Wang C.-A.* Porous yttria-stabilized zirconia ceramics fabricated by non-aqueous-based gelcasting process with PMMA microsphere as pore-forming agent // *J. Am. Ceram. Soc.* 2013. V. 96. No. 1. P. 266—271.
- 5.43. *Herrera A.M., de Oliveira Jr. A.A.M., de Oliveira A.P.N. et al.* Processing and characterization of yttria-stabilized zirconia foams for high-temperature applications // *J. Ceram.* 2013. V. 2013. P. 1—8.
- 5.44. *Huo W.-L., Zhang X.-Y., Chen Y.-G. et al.* Highly porous zirconia ceramic foams with low thermal conductivity from particle-stabilized foams // *J. Am. Ceram. Soc.* 2016. V. 99. No. 11. P. 3512—3515.
- 5.45. *Ashby M.F., Evans A.G., Fleck N.A. et al.* Metal foams: A design guide. — Woburn: Butterworth-Heinemann, 2000. — 251 pp.

ГЛАВА 6

СПЕКАНИЕ КЕРАМИКИ

Не спеченная («зеленая» в западной литературе) керамика, полученная после формования, сушки и удаления органических добавок, например термопластического полимера, обладает невысокими прочностными характеристиками. Она хорошо поддается механической обработке для доведения геометрии детали до желаемой, но ее практически невозможно применять в промышленности. Поэтому «зеленую» керамику подвергают спеканию — важнейшему технологическому этапу изготовления высокопрочной керамики, особенно для трансформационно-упрочняемой TZP керамики. Спекание обеспечивает срастание частичек материала между собой за счет диффузии наиболее подвижных вакансий и атомов. Подробнее со стадиями и механизмами диффузии на стадии спекания читатель может познакомиться в монографии [6.1]. Кроме уплотнения и срастания зерен, спекание способствует перераспределению вещества, опять-таки благодаря его диффузионному переносу.

Выбор параметров спекания: температуры, давления, времени выдержки, температурного профиля нагрева, атмосферы — в заметной степени определяет структуру и свойства конечной керамики. Значимость этого технологического этапа и различия в оптимальных условиях спекания для керамик разной структуры и назначения привели к развитию множества подходов, основные из которых будут описаны ниже. Одна из технологий, позволяющая совместить этапы формования и спекания, — горячее изостатическое прессование здесь не рассматривается, поскольку была описана выше при рассмотрении методов формования керамики.

6.1. Традиционное спекание в печах

Под традиционным спеканием понимают высокотемпературный нагрев материала в промышленных электрических или газовых печах. В элек-

трических печах сопротивления выбор токопроводящего материала нагревателей и футеровки определяется в основном двумя факторами: рабочей температурой и газовой средой, в которой проводится спекание. При температуре ниже 1200°C используют, как правило, нихромовые или фехралевые нагреватели, при более высокой требуемой температуре нихром/фехраль заменяют на Pt, SiC, MoSi_2 , LaCrO_3 , Mo, W, Ta, графит. Каждый материал нагревателя можно использовать лишь в определенных атмосферах: например, нихром надежно работает как в окислительной, так и в восстановительной и инертной атмосфере, а платиновые нагревательные элементы желательно использовать только в окислительной атмосфере.

Материалы, позволяющие достигать наибольших температур, как правило, наиболее чувствительны к атмосфере отжига. Mo, W, Ta, используемые до 2000°C , быстро разрушаются в окислительной атмосфере, а графит, используемый до 2800°C , не применяют в окислительной атмосфере по вполне очевидным причинам, а в вакууме — из-за интенсивного испарения атомов углерода с поверхности нагревателя при такой температуре.

Если спекание производят в неконтролируемой атмосфере, то используют муфельные печи простой конструкции, как показано на рисунке 6.1. Для отжига с контролем атмосферы часто используют печи

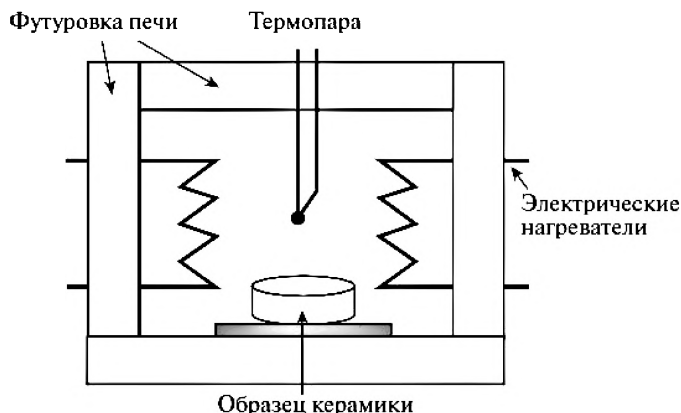


Рис. 6.1. Схема устройства простейшей муфельной печи для спекания на воздухе

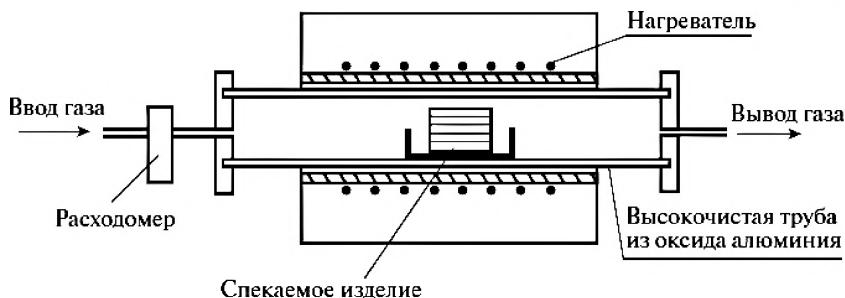


Рис. 6.2. Схема устройства трубчатой печи для спекания в контролируемой атмосфере. Адаптировано из [6.2]

трубчатой конструкции. В них реализована несколько другая схема нагрева: образец находится в закрытой трубе, имеющей только входы и выходы для загрузки изделий и продувки рабочего объема газом. Нагреватели в такой схеме находятся с внешней стороны трубы (рисунок 6.2). В такой конструкции нагреватели могут быть помещены в атмосферу, отличную от той, в которой находится образец.

Нередко при спекании циркониевой и других видов керамики используют разреженную атмосферу или вакуум, которые стимулируют удаление пузырьков воздуха из пор, что облегчает спекание материала [6.1, 6.2]. Вакуумное спекание реализуют как в печах трубчатой конструкции, так и в муфельных печах (рисунок 6.3).

К недостаткам муфельных печей стоит отнести циклический характер работы: для того чтобы извлечь спеченную керамику, необходимо охладить печь. Повторный разогрев требует больших затрат электроэнергии, не говоря уже о существенных для промышленности потерях времени. Поэтому при промышленном производстве часто используют конвейерные печи непрерывного действия, подобные показанной на рисунке 6.4. Спекательная керамика постепенно перемещается из холодных областей в более горячие со скоростью, не допускающей возникновения значительных температурных градиентов в образце, некоторое время находится в изотермической области печи и затем с контролируемой скоростью перемещается в охлаждаемую область печи.

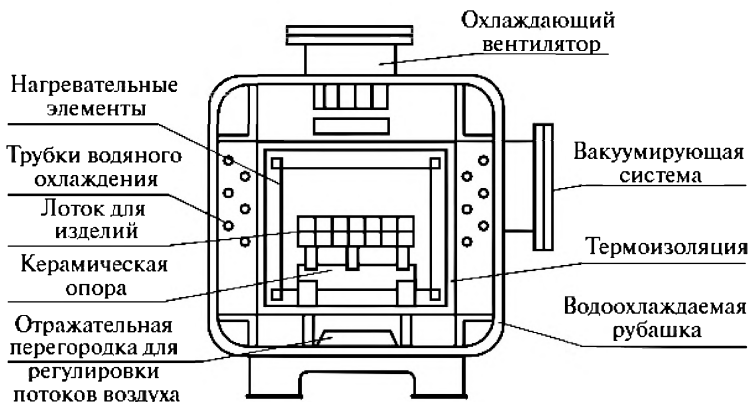


Рис. 6.3. Схема устройства вакуумной муфельной печи. Адаптировано из [6.2]

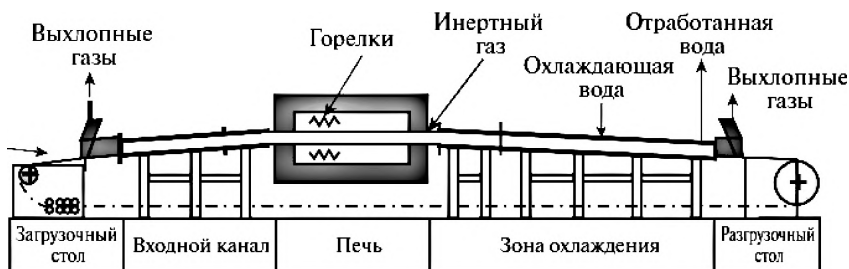


Рис. 6.4. Схема промышленной газовой печи непрерывного действия. Адаптировано из [6.1]

Тип печи и атмосфера спекания, особенно в исследовательской практике, могут сильно различаться. TZP керамику спекают и в воздушной атмосфере в классических муфельных печах [6.3], и в вакууме с последующим дообжигом в воздухе [6.4], и в среде азота [6.5].

Спекание на воздухе — наиболее распространенный вариант, поскольку он не требует сложных по конструкции печей и не вызывает нежелательных реакций в оксидной керамике, каковой является ZrO_2 . Тщательная подготовка и формование тонкого порошка ZrO_2 + стабилизатор позволяет получить TZP с плотностью выше 99% от теоретиче-

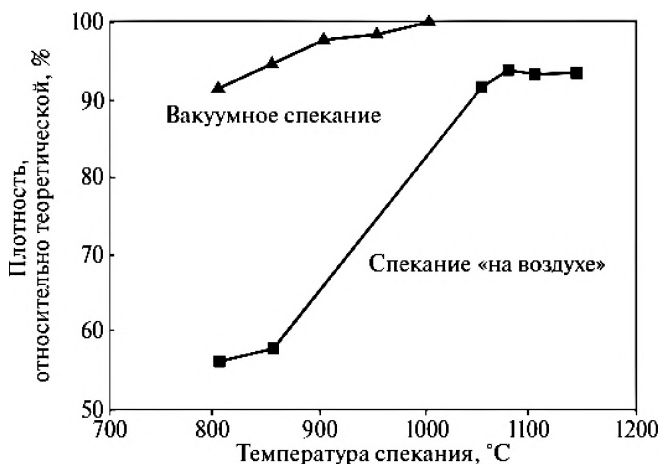


Рис. 6.5. Сравнительная эффективность спекания Y-TZP керамики на воздухе и в вакууме при одинаковой температуре. Адаптировано из [6.3]

ской спеканием на воздухе при температурах 1100—1400 °C. При пониженных температурах спекания (1000—1200 °C) возможно сохранить зерна размером меньше 100 нм, как показано, например, в [6.3, 6.6, 6.7]. Подобная плотная керамика может быть получена даже при более низких температурах, если спекание производить в вакууме, хоть оно и сопровождается большими техническими сложностями (рисунок 6.5). Эффективность спекания в вакууме объясняется в первую очередь более скорым удалением пузырьков воздуха из пор, давление газа в которых препятствует зарастанию пор на поздних стадиях спекания [6.1].

Спекание циркониевой керамики в контролируемой газовой атмосфере является довольно экзотичным, поскольку усложняет конструкцию печи и удорожает производство. Есть, однако, небольшое количество работ, которые указывают, например, на образование поверхностного слоя нитрида циркония в спеченных циркониевых керамиках, отожженных в атмосфере азота [6.5]. Нитридный слой на поверхности несколько увеличивает твердость при одновременном снижении трещиностойкости. Подобное изменение свойств в тонком слое может быть полезно для некоторых применений, особенно чувствительных к твер-

дости керамики, например для керамических покрытий режущего инструмента.

В традиционном спекании немаловажную роль играет не только максимальная температура и время выдержки, но и скорость нагрева/остывания образца и в целом профиль нагрева. При традиционном спекании нагрев собственно керамической массы происходит извне за счет теплоты, выделяющейся в нагревателях. Принимая во внимание низкую теплопроводность циркониевой керамики, несложно понять, что во время спекания в объеме керамики может возникнуть значительный температурный градиент: высокая температура на поверхности, низкая — внутри. Различия в температуре в разных частях спекаемой детали вызывают внутренние механические напряжения, связанные с неоднородным температурным расширением материала. Чем выше скорость нагрева печи, тем большие напряжения возникают в керамике. Определенный уровень этих напряжений может привести к растрескиванию и, соответственно, снижению прочностных характеристик. Для TZP керамики максимально допустимые скорости нагрева и охлаждения составляют $\sim 10^\circ\text{C}/\text{мин}$ при температуре ниже 800°C и выше 1200°C и $\sim 5^\circ\text{C}/\text{мин}$ в диапазоне $800\text{—}1200^\circ\text{C}$. Меньшая приемлемая скорость нагрева в этом температурном интервале обусловлена протеканием фазового перехода $m\text{-ZrO}_2 \rightarrow t\text{-ZrO}_2$ и появлением дополнительных напряжений.

Профиль нагрева тоже влияет на эффективность спекания. Сейчас наиболее распространены три основных профиля спекания, показанные на рисунке 6.6: одностадийный, одностадийный с предварительным отжигом при низкой температуре и двухстадийный [6.6].

Предварительный отжиг (рисунок 6.6б) служит лишь для удаления органического связующего и прочих горючих добавок из неспеченного материала, поэтому можно рассматривать этот профиль спекания как разновидность одностадийного. Куда больший научный и технический интерес представляет двухстадийная методика, которая заключается в нагреве до температуры на $50\text{—}100^\circ\text{C}$ выше температуры спекания, выдержке в течение нескольких минут, охлаждении до температуры спекания и последующем отжиге. Применение подобного профиля спекания позволяет заметно улучшить спекаемость циркониевой керамики,

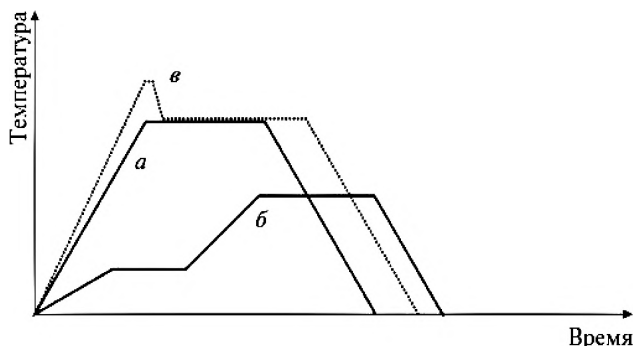


Рис. 6.6. Схематичные профили нагрева: *а* — одностадийный, *б* — одностадийный с предварительным отжигом, *в* — двухстадийный. Адаптировано из [6.7]

то есть получить большую плотность при сохранении того же размера зерен. Предположительный механизм улучшения спекаемости при подавлении роста зерен — активация межзеренной диффузии, обеспечивающей спекание при высокой температуре, сопровождающееся низкой скоростью роста зерен при температуре спекания [6.8].

Существует множество фирм-производителей муфельных и трубчатых печей воздушного и атмосферного типов. Можно отметить российские компании «Термокерамика» и «Термопечь», а также зарубежную фирму Carbolite. Печи с возможностью создания вакуума также поставляются рядом компаний, в том числе Nabertherm, Keija Furnace Industries и Sentrotech.

6.2. Микроволновое спекание

Другая техника спекания получила развитие в 80—90-х годах прошлого века. В ее основе лежит нагрев материала при помощи микроволнового излучения, а не при помощи джоулева тепла, выделяющегося в резистивных нагревателях. ZrO_2 керамика разогревается под воздействием микроволнового излучения благодаря вынужденному колебанию полярных молекул, которое сопровождается межмолекулярным трением. В легированном ZrO_2 нагрев усиливается благодаря ионной проводимости.

сти, вызывающей дополнительную диссипацию электромагнитной энергии [6.9]

В отличие от традиционного спекания, при котором в образце возникает температурный градиент с более высокой температурой на поверхности материала, микроволновое спекание обеспечивает более равномерный нагрев, поскольку разогрев происходит по всему объему материала, а не только на поверхности. Безусловно, даже при микроволновом спекании не удастся избежать неравномерности нагрева керамики, поскольку электромагнитное поле в камере неоднородно, но возникающие градиенты невелики и позволяют достичь более высоких скоростей разогрева керамики без растрескивания.

Микроволновое спекание за счет большей равномерности нагрева образца и диффузии, стимулируемой микроволновой обработкой [6.10—6.12], оказывается более эффективным способом спекания по сравнению с традиционными методами. Керамику с плотностью, близкой к теоретической (более 99%), можно получить при более низкой температуре и меньшем времени выдержки, чем при традиционном спекании. На это указывают многие исследователи, занимающиеся сравнением этих двух подходов к спеканию керамики. Можно, например, сослаться на результаты, полученные в [6.10] (рисунок 6.7): микроволновая обработка

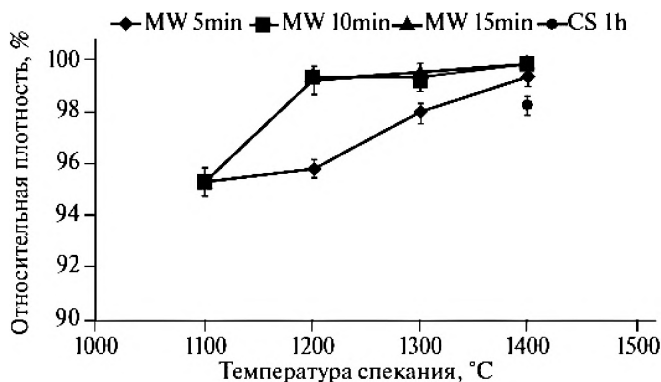


Рис. 6.7. Сравнительная плотность Y-TZP керамики, спекенной микроволновым и традиционным способами при разных температурах. Адаптировано из [6.10]

(MW) в течение 10—15 минут приводит к получению керамики с плотностью более 99% от теоретической, тогда как традиционное спекание (Conventional Sintering, CS) в течение часа при той же температуре позволяет достичь лишь уровня 97—98%. Из рисунка 6.8 видно, что увеличение времени спекания с 10 до 15 минут не ведет к увеличению плотности. По всей видимости, здесь лимитирующим фактором выступают объемные дефекты, образовавшиеся при формовании «зеленой» керамики и не залечивающиеся даже при микроволновом спекании.

Не лишним будет отметить и то, что размер зерен в керамике, спеченной микроволновым способом, заметно ниже, чем в традиционно спеченной (рисунок 6.8). Подобная возможность сохранения малых размеров зерен особенно важна для TZP керамики, в которой размер кристаллитов влияет на стабильность тетрагональной фазы, которая в итоге определяет ее трещиностойкость. Меньшие размеры зерен, очевидно, обусловлены тем, что время микроволнового спекания, необходимое

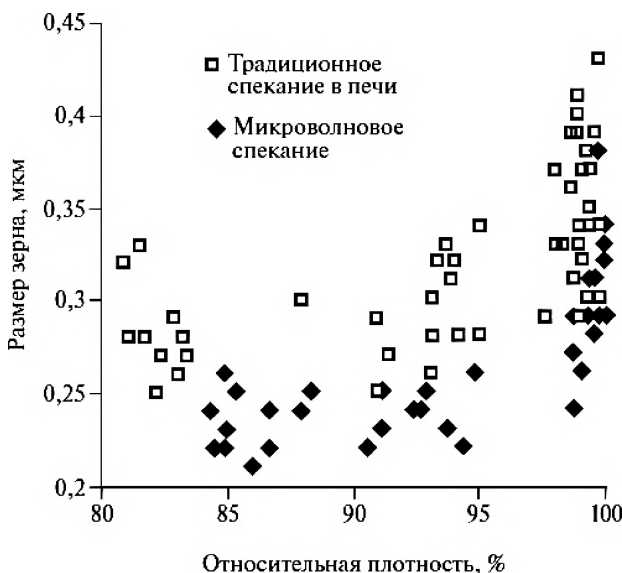


Рис. 6.8. Сравнение размеров зерен в керамике, спеченной микроволновым и традиционным способами. Адаптировано из [6.12]

для достижения некоторой заданной плотности материала, в разы меньше, чем при традиционном спекании, поэтому зерна не успевают вырасти за время экспозиции материала при высокой температуре.

6.3. Гибридное спекание

Еще один интересный подход к спеканию керамики заключается в комбинировании традиционного и микроволнового спекания. Идея, лежащая в его основе, проста: сочетание традиционного (температура выше на поверхности образца) и микроволнового (температура выше в глубине материала) видов спекания может позволить разогреть керамику, не создавая при этом температурных градиентов в образце (рисунок 6.9). Такая равномерность позволяет достигать высоких скоростей нагрева, не сопровождающихся растрескиванием.

Работы [6.13, 6.14] однозначно указывают на большую эффективность гибридного спекания по сравнению как с традиционным, так и с микроволновым способом. В [6.13] авторы продемонстрировали, что гибридное спекание позволяет достичь большей плотности спеченной керамики, чем в случае традиционного отжига (рисунок 6.10), и наглядно показали, как постепенное увеличение «микроволновой составляющей» в гибридном спекании увеличивает плотность и размер зерен керамики.

В [6.14] исследователи показали, что гибридное спекание обладает преимуществом перед микроволновым: оно позволяет достичь заданной плотности при сохранении меньшего размера зерен (рисунок 6.11).



Рис. 6.9. Температурные профили образцов при традиционном (а), микроволновом (б) и гибридном (в) спекании. Адаптировано из [6.13]

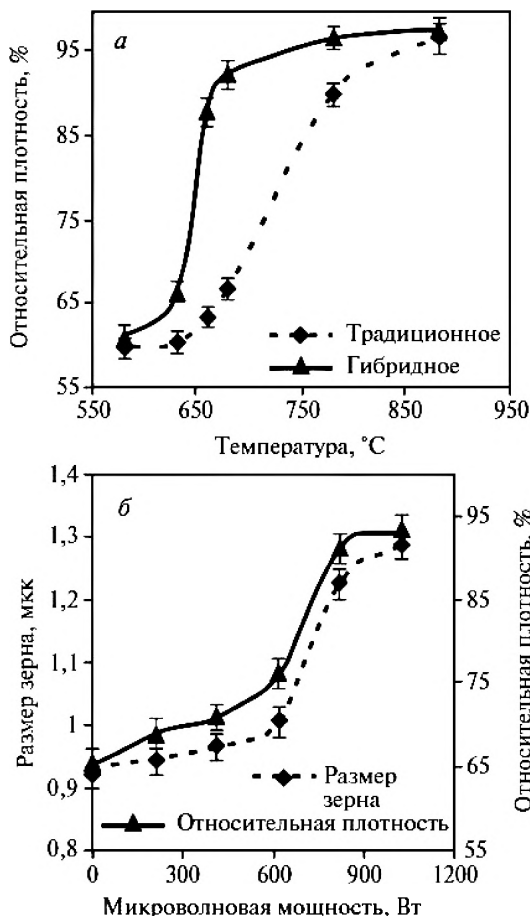


Рис. 6.10. Сравнение эффективности гибридного и традиционного подходов: *а* — плотность керамики при разных температурах спекания, *б* — влияние «микроволновой» составляющей. Адаптировано из [6.13]

Микроволновое и гибридное спекание керамики представляет собой более экзотический вариант по сравнению с традиционной консолидацией. Оборудование для него поставляется несколькими компаниями, среди которых можно упомянуть Columbia International, Synotherm и Cober.

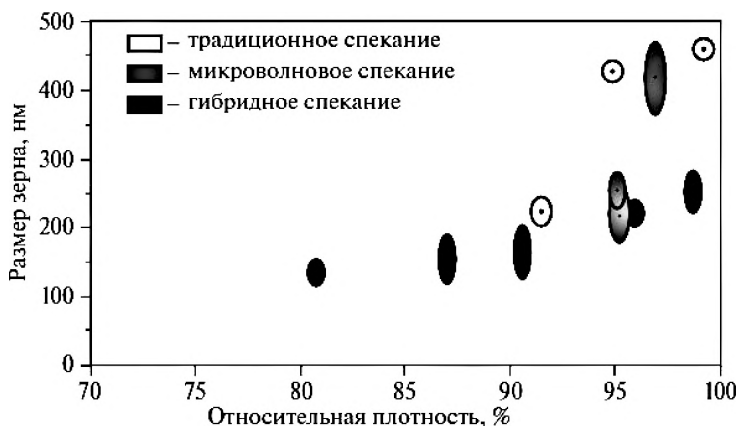


Рис. 6.11. Сравнение размеров зерен при традиционном, микроволновом и гибридном способах спекания. Адаптировано из [6.14]

6.4. Искровое плазменное спекание

Этот способ спекания керамики заслуживает отдельного рассмотрения из-за своей популярности в лабораторной и исследовательской практике благодаря тому, что он позволяет быстро, в течение нескольких минут спекать материалы до плотности, близкой к теоретической. Метод заключается в следующем:

- 1) порошок керамики помещают в графитовую пресс-форму и подвергают одностороннему сжатию. Давление не превышает 150—200 МПа;
- 2) не снимая нагрузки, через пресс-форму пропускают большой постоянный ток, который вызывает быстрый и равномерный нагрев образца.

Схематически установка для искрового плазменного спекания (Spark Plasma Sintering, SPS) показана на рисунке 6.12.

Метод SPS может давать блестящие результаты при спекании керамики. Наилучшим образом этот метод работает с токопроводящими материалами, поскольку в этом случае достигается наибольшая однородность прогрева материала. Однако у него есть недостатки: дороговизна, связанная с ограниченной производительностью и необходимостью ис-

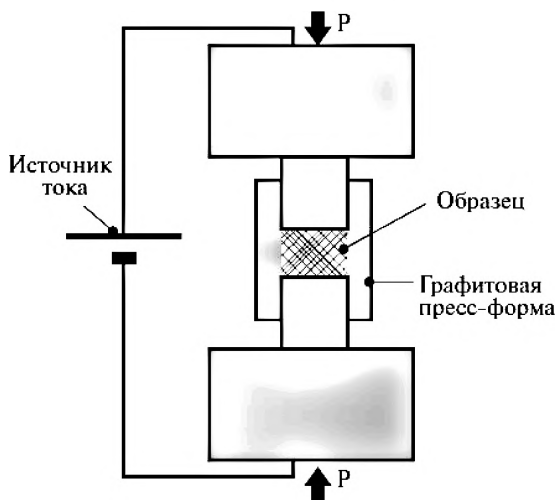


Рис. 6.12. Схема установки для SPS спекания

пользования расходных графитовых форм, трудность спекания изделий сложной формы и загрязнение образца углеродом из пресс-формы. Последнюю проблему можно решить при помощи отжига образцов, приготовленных методом SPS, на воздухе при температуре, меньшей начала активного роста зерен. Такая обработка позволяет удалить большую часть углерода с поверхности и из открытых пор и в случае оксидной керамики восстановить стехиометрию металл-кислород.

При помощи метода SPS получают TZP керамики с плотностью выше 99% от теоретической, сохраняя при этом размеры зерен в субмикронном диапазоне (рисунок 6.13) [6.15]. Довольно подробно динамика метода SPS описана в работе [6.16], где исследовано влияние времени и температуры обработки TZP циркониевой керамики, легированной иттрием. В частности, в этой статье наглядно продемонстрировано, что даже с применением метода SPS керамику с плотностью, близкой к теоретической, можно получить лишь при температурах, создаваемых импульсом тока, не меньших 1200 °C (рисунок 6.14).

Установки для SPS спекания, в том числе и для полупромышленных применений, поставляют компании Thermal Technology (усилие прессо-

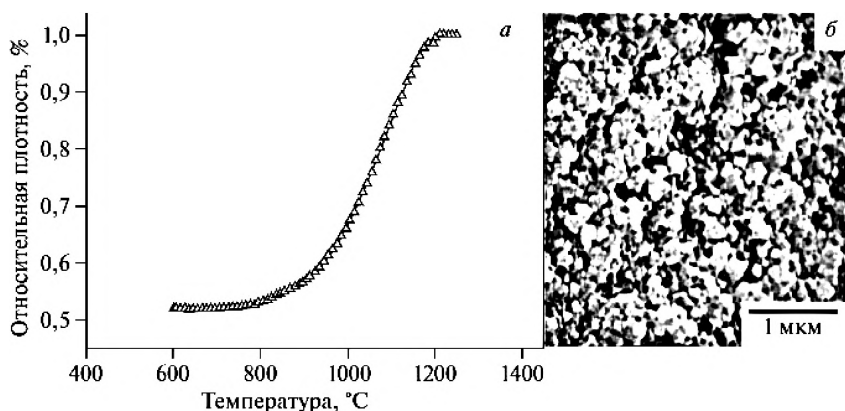


Рис. 6.13. SPS приготовленные 3Y-TZP: а — кривая спекания, б — СЭМ изображение микроструктуры. Адаптировано из [6.15]

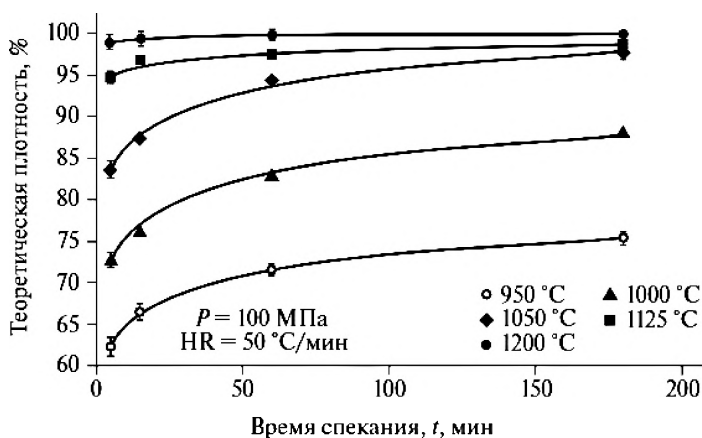


Рис. 6.14. Сравнительная эффективность искрового плазменного спекания TZP керамики при разных температурах. Адаптировано из [6.16]

вания до 200 т, ток — 50 кА), Fuji Electronic Industrial Co. (до 50 т, ток — 20 кА) и Elenix (20 т, ток — более 15 кА).

Каждый из описанных в этой главе методов спекания имеет свои преимущества и ограничения. Традиционное спекание на воздухе — наиболее экономичный и легко масштабируемый подход, но он применим

только к спеканию оксидной керамики. Спекание в восстанавливающей атмосфере или в вакууме позволяет работать с более широким диапазоном веществ, но требует более сложного и дорогого оборудования. Общим недостатком всех методов традиционного спекания является неравномерность нагрева объема образца. Микроволновое и гибридное спекание позволяет минимизировать температурный градиент в спекаемой керамике, но требует больших затрат энергии для нагрева массивных изделий и в случае гибридного подхода еще и сложного оборудования. Искровое плазменное спекание удобно для быстрого (в течение десятков минут и единиц часов) спекания разных керамик, в том числе неоксидных, этот метод более всего эффективен для консолидации проводящих материалов. Однако искровое плазменное спекание малоприменимо к крупногабаритным изделиями и деталям со сложной геометрией. Сравнительная характеристика разных подходов к спеканию керамики представлена в таблице 6.1.

Таблица 6.1. Характеристика разных методов спекания керамики

Виды спекания		Технологическая простота и масштабируемость	Применимость к широкому классу веществ	Эффективность спекания
Традиционное	На воздухе	+	—	—
	В контролируемой атмосфере	+/-	+	+/-
	Вакуумное	+/-	+	+
Микроволновое		+/-	+/-	+/-
Гибридное		+/-	+/-	+
Искровое плазменное		—	+	+/-

Список литературы к главе 6

- 6.1. Kang S.J.L. Sintering. — Elsevier, 2005. — 280 pp.
- 6.2. Rahaman M.N. Ceramic processing and sintering. — CRC Press, 2003. — 770 pp.
- 6.3. Duran P., Villegas M., Fernandez J.F. et al. Theoretically dense and nanostructured ceramics by pressureless sintering of nanosized Y-TZP powders // Mater. Sci. Eng. A. 1997. V. 232. No. 1—2. P. 168—176.

- 6.4. *Skandan G., Hahn H., Roddy M. et al.* Ultrafine-grained dense monoclinic and tetragonal zirconia // *J. Am. Ceram. Soc.* 1994. V. 77. No. 7. P. 1706—1710.
- 6.5. *Chung T.J., Song H., Kim G.H. et al.* Microstructure and phase stability of yttria-doped tetragonal zirconia polycrystals heat treated in nitrogen atmosphere // *J. Am. Ceram. Soc.* 1997. V. 80. No. 10. P. 2607—2612.
- 6.6. *Mazaheri M., Simchi A., Golestani-Fard F.* Densification and grain growth of nanocrystalline 3Y-TZP during two-step sintering // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2008. V. 28. No. 15. P. 2933—2939.
- 6.7. *Tartaj J., Tartaj P.* Two-stage sintering of nanosize pure zirconia // *J. Am. Ceram. Soc.* 2009. V. 92. No. S1. P. S103-S106.
- 6.8. *Wang X.H., Chen P.L., Chen I.W.* Two-step sintering of ceramics with constant grain-size, I. Y_2O_3 // *J. Am. Ceram. Soc.* 2006. V. 89. No. 2. P. 431—437.
- 6.9. *Borrell A., Salvador M.D., Penaranda-Foix F.L. et al.* Microwave sintering of zirconia materials: mechanical and microstructural properties // *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 2013. V. 10. No. 2. P. 313—320.
- 6.10. *Wang J., Binner J., Vaidhyanathan B. et al.* Evidence for the microwave effect during hybrid sintering // *J. Am. Ceram. Soc.* 2006. V. 89. No. 6. P. 1977—1984.
- 6.11. *Nightingale S.A., Dunne D.P., Worner H.K.* Sintering and grain growth of 3 mol% yttria zirconia in a microwave field // *J. Mater. Sci.* 1996. V. 31. No. 19. P. 5039—5043.
- 6.12. *Nightingale S.A., Worner H.K., Dunne D.P.* Microstructural development during the microwave sintering of yttria-zirconia ceramis // *J. Am. Ceram. Soc.* 1997. V. 80. No. 2. P. 394—400.
- 6.13. *Wang J., Binner J., Vaidhyanathan B.* Evidence for the microwave effect during hybrid sintering // *J. Am. Ceram. Soc.* 2006. V. 89. No. 6. P. 1977—1984.
- 6.14. *Charmond S., Carry C.P., Bouvard D.* Densification and microstructure evolution of Y-Tetragonal Zirconia Polycrystal powder during direct and hybrid microwave sintering in a single-mode cavity // *J. Eur. Ceram. Soc.* V. 30. No. 6. P. 1211—1221.
- 6.15. *Nygren M., Shen Z.* On the preparation of bio-, nano- and structural ceramics and composites by spark plasma sintering // *Solid State Sci.* 2003. V. 5. No. 1. P. 125—131.
- 6.16. *Bernard-Granger G., Addad A., Fantozzi G. et al.* Spark plasma sintering of a commercially available granulated zirconia powder. I. Sintering path and hypotheses about the mechanism(s) controlling densification // *Acta Mater.* 2010. V. 58. No. 9. P. 3390—3399.

ЧАСТЬ III
СВОЙСТВА
ЦИРКОНИЕВЫХ
КЕРАМИК

Практическое применение циркониевых керамик во многом обусловлено уникальным комплексом их свойств. К наиболее важным из них обычно относят механические и физико-химические свойства (в частности, термомеханические, теплофизические, термические, электрические и коррозионно-химические). Коротко о них сообщалось в двух предыдущих частях книги. В этой части они рассмотрены более подробно. Основные физические и физико-химические свойства керамик рассмотрены в главе 7. В силу специфики и особой важности механических свойств циркониевых керамик им посвящена отдельная глава 9, а современным методам их изучения — глава 8.

ГЛАВА 7

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦИРКОНИЕВЫХ КЕРАМИК

7.1. Термомеханические свойства

Благодаря своим уникальным физическим свойствам керамические материалы широко применяются в качестве огнеупоров и для изготовления изделий, работающих при высоких температурах (металлургической арматуры, элементов высокотемпературных конструкций, оснастки, фильеры и т.п.). Для таких применений термомеханические и трибологические свойства материала при температурах, близких к комнатным, имеют лишь вспомогательное значение, поскольку они не могут надежно характеризовать реальные служебные свойства при высоких рабочих температурах. Поэтому для оценки свойств керамики в области высоких температур обычно используют такие характеристики, которые играют определяющую роль при температурах службы материала. В целом все многообразие теплофизических свойств и методов их определения керамических материалов регламентируется рядом нормативных документов [7.1—7.13], а сами свойства приведены во многих справочниках [7.14—7.20].

К основным термомеханическим свойствам керамик, как правило, относят кратковременную прочность при служебной температуре, температуру ускоренной деформации под нагрузкой и ползучесть.

7.1.1. Кратковременная прочность керамик при служебной температуре

Эта характеристика определяет прочностные свойства керамики при предполагаемых температурах ее службы. Существует несколько методов ее определения, аналогичных методам оценки при комнатной тем-

пературе (деформирование при сжатии, растяжении, изгибе, кручении). При повышенных температурах наблюдается снижение прочности, что обусловлено ослаблением внутрикristаллических связей вследствие усиления колебательных движений атомов и молекул. При температурах, лежащих обычно выше 1100—1200 °С, в керамике возрастает способность к пластической деформации, и материал теряет хрупкость. Из-за этого процесс потери механической устойчивости перестает иметь мгновенный характер и становится многостадийным и растянутым во времени. Для различных видов керамики температурные зависимости прочности существенно разнятся. Так, например, для однофазных и достаточно чистых видов керамик прочность начинает снижаться при температурах выше 800—1000 °С. Для керамик, содержащих стекловидную фазу или компоненты, которые при нагревании образуют эту фазу, при температурах 1000—1200 °С отмечается явно выраженный максимум разрушающих напряжений [7.21]. Такое увеличение прочности в интер-

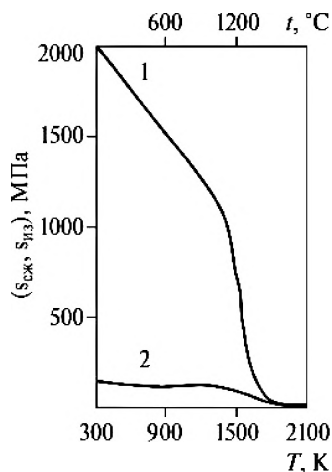


Рис. 7.1. Температурная зависимость прочности плотной керамики из стабилизированного диоксида циркония при сжатии (1) и при изгибе (2). Адаптировано из [7.23]

вале 1000—1200 °С авторы [7.21] объясняют снижением вязкости стеклофазы, которое ведет к повышению пластичности материала, уменьшающему склонность к хрупкому разрушению. Указывается также на возможное «затягивание» образовавшихся после обжига микротрещин по границам зерен, различающихся коэффициентами термического расширения или анизотропностью этого расширения.

Для стабилизированных циркониевых керамик, в которых значительно снижено или практически исключено влияние полиморфных превращений, например за счет образования твердых растворов [7.21, 7.22], предельная температура их применения может составлять 2300 °С и даже выше. При этом изделия из спе-



ченной керамики на основе ZrO_2 обладают очень высокой прочностью на сжатие, вплоть до 1200—1600 °С (см. таблицу 7.1 [7.22] и рисунок 7.1 [7.23]), что значительно превышает показатели для других керамических материалов в этих условиях.

Таблица 7.1. Зависимость прочности на сжатие $\sigma_{сж}$ от температуры.
Адаптировано из [7.22]

$T, ^\circ\text{C}$	20	500	1000	1200	1400	1500
$\sigma_{сж}, \text{МПа}$	2100	1600	1200	800	130	20

Это позволяет в совокупности с другими уникальными свойствами циркониевых керамик использовать их для изготовления тиглей для плавки высокочистых веществ и материалов, обладающих высокой температурой плавления, для огнеупорных защитных конструкций и покрытий и других применений.

7.1.2. Температура деформации под нагрузкой

При оценке свойств огнеупорных и конструкционных материалов большое значение имеет температура, вызывающая определенную величину деформации сжатия при постоянной нагрузке (обычно 0,2 или 0,05 МПа [7.7]). Согласно стандартам [7.5, 7.7—7.10] под деформацией огнеупора под нагрузкой понимают относительное изменение высоты образца огнеупора при одновременном воздействии сжимающей механической нагрузки, повышающейся температуры и времени. Деформацию определяют при повышенных температурах и выражают через температуру начала размягчения, под которой понимают температуру, соответствующую уменьшению высоты стандартного образца огнеупора на 0,3 мм (или 0,6% от его максимального расширения) [7.5, 7.7]. Температуру при таких испытаниях повышают с постоянной скоростью 4—5 град/мин.

Особенно большое значение имеет температура деформации огнеупорных изделий при службе в распорных сводах высокотемпературных печей. Размягчение обогреваемой нижней части свода, несущей основ-

ную нагрузку, может вызвать его оседание, деформацию и разрушение. Значительный перегрев и соответствующая степень размягчения могут привести к деформации и вертикальной стены под давлением собственного веса. В большинстве случаев огнеупорная футеровка одновременно разрушается и от химического воздействия шлаков, золы топлива, пыли руды, паров и газов. Ошлаковывание огнеупора изменяет его химико-минералогический состав, при этом увеличивается количество жидкой (стекловидной) фазы, в связи с чем снижается строительная прочность материала при высоких температурах.

При этом в производстве огнеупоров, термозащитных и термобарьерных покрытий все большее применение находит высокопористая керамика. Значительный интерес к таким материалам обусловлен повышением теплофизических свойств с ростом пористости, несмотря на то, что при этом прочность материала падает. Преодолеть снижение прочности и оставить ее на необходимом конструктивном уровне позволяет выбор типа материала, метода образования пор, их размера и топологии. Это дает возможность получить материалы с малой кажущейся плотностью и достаточной конструктивной прочностью, сочетающимися с повышенными теплофизическими свойствами, что открывает широкие перспективы применения высокопористых материалов при высоких температурах. Синтез таких материалов может осуществляться несколькими способами. Показатели температуры деформации и разрушения под нагрузкой для некоторых видов высокопористой керамики из ZrO_2 , полученных различными методами, показаны в таблице 7.2 [7.23].

Большее распространение получил метод пенообразования, так как он обеспечивает получение наиболее высокой механической прочности изделий и пористости, достигающей 95% [7.21, 7.23—7.25]. Одним из путей еще большего повышения прочностных свойств пенокерамик при высоких температурах является использование при их производстве предварительно стабилизированного высокочистого диоксида циркония. Это ведет к улучшению свойств [7.23], однако при этом повышаются требования к исходному сырью и самому производству, а также значительно возрастает стоимость продукта.

Таблица 7.2. Свойства пористой керамики из ZrO_2 . Адаптировано из [7.23]

Показатели свойств	Метод получения		
	выгорающие добавки	пенообразова-ние	газовое вспучивание
Общая пористость, %	50—60	55—85	64—66
Предел прочности при сжатии, МПа	7,8—42	1,6—39	11,5—12
Коэффициент теплопроводности при 1200 °С, Вт/(м · К)	0,7—0,84	0,29—0,74	0,58—0,6
Температура разрушения под нагрузкой 0,2 МПа, °С	1250—1420	1300—1570	1320

7.1.3. Ползучесть циркониевых керамик при высоких температурах

Циркониевая керамика при обычных (комнатных) температурах практически не обладает заметной пластической деформацией. Длительное воздействие высоких температур и приложенной нагрузки может вызвать ее необратимую пластическую деформацию вследствие ползучести. Высокотемпературная ползучесть является термически активируемым процессом, в котором перемещение атомов обусловлено различием в химическом потенциале отдельных участков кристаллического зерна. Для его протекания необходимо преодоление определенных энергетических барьеров. В поликристаллических керамических материалах также характерен механизм ползучести, связанный с вязким течением по границам зерен. Аморфизированный характер границ зерен, обусловленный резко выраженным разупорядочением их кристаллического строения, определяет способность поликристаллических керамик к вязкому течению в случае приложения напряжений. Увеличение размеров кристаллитов, влекущее за собой сокращение протяженности границ зерен, уменьшает скорость ползучести. Наличие легкоплавких примесей в керамике, концентрирующихся по границам зерен, напротив, вызывает резкое увеличение скорости ползучести. Величина пластической дефор-

мации керамик или ее скорость при определенных сочетаниях напряжения и температуры во многих случаях является определяющей характеристикой для решения об их использовании в качестве конструкционных высокотемпературных материалов.

Для керамик на основе диоксида циркония заметная ползучесть начинается при температурах выше 1200—1600 °С [7.23, 7.26, 7.27]. Типична высокая энергия активации их ползучести (например, для керамики $0,1Y_2O_3-0,9ZrO_2$ она оказалась равной $U_a = 326$ кДж/моль [7.23]). Такие большие значения U_a косвенно свидетельствуют о высокой прочности циркониевых керамик, которая начинает существенно снижаться только при достижении 1200—1600 °С (см., например, таблицу 7.1 и рисунок 7.1) или даже более высоких температур [7.23, 7.24]. Именно при этих температурах материал начинает переходить из хрупкого состояния в пластичное [7.26, 7.27]. Скорость ползучести под нагрузкой при температуре начала размягчения в значительной мере определяется содержанием примесей, которые могут образовывать самостоятельную фазу, существенно снижающую температуру начала ползучести и увеличивающую ее скорость. Это подтверждается данными [7.24], где показано, что переход от технического к чистому ZrO_2 повышает температуру начала размягчения с 2100 до 2300 °С.

Данные по скорости ползучести для ряда температур в интервале от 1600 до 1800 °С на примере керамики $0,1Y_2O_3-0,9ZrO_2$ приведены в таблице 7.3 [7.23].

Таблица 7.3. Скорость ползучести керамики $0,1Y_2O_3-0,9ZrO_2$ в зависимости от температуры и приложенного напряжения [7.23]

Температура испытания, °С	Напряжение, МПа	Деформация $\epsilon \cdot 10^4$, ч ⁻¹ (за время τ , ч)							Скорость деформации ($\epsilon \cdot 10^4$) за последние 2 ч испытания, ч ⁻¹
		0,5	1	2	3	5	7	10	
1600	2,94	11,8	18,2	25,3	29,8	34,8	40	43,5	1,04
	3,92	12,7	20,2	29,2	35,9	46	52,5	—	3,08
	4,9	17	30,2	49,7	59,4	67	72,4	—	2,33

Таблица 7.3. (Окончание)

Температура испытания, °С	Напряжение, МПа	Деформация $\epsilon \cdot 10^4$, ч ⁻¹ (за время τ , ч)							Скорость деформации ($\epsilon \cdot 10^4$) за последние 2 ч испытания, ч ⁻¹
		0,5	1	2	3	5	7	10	
1700	1,47	6,2	7,3	8,7	9,5	10,8	12,3	—	0,66
	1,96	13	17,3	21,5	24,2	27,6	30,5	34,5	1,29
	2,45	23,3	32	42,3	50,1	61,4	67	—	2,83
1800	0,78	6	7,1	8,4	9,3	10,5	11,5	12,9	0,33
	1,18	—	13,2	17,7	20	22,7	24,3	27	0,83
	1,47	18,7	27,7	33,4	38,8	—	—	—	—

7.2. Теплофизические свойства

В целом все многообразие теплофизических свойств керамических материалов регламентируется рядом нормативных документов [7.1—7.13]. К основным теплофизическим свойствам керамик относят теплоемкость, теплопроводность, температуропроводность и термическое расширение. Эти свойства определяют теплоизолирующие характеристики керамики и отчасти ее термостойкость [7.28].

7.2.1. Теплоемкость керамик на основе диоксида циркония

Теплоемкость тела есть отношение количества теплоты ΔQ , подведенной к телу в данных условиях, к повышению температуры на 1 градус. Для твердых тел различают удельную (c) и молярную (C) теплоемкости, которые могут быть изобарными (c_p , C_p) или изохорными (c_v , C_v). Молярная изобарная теплоемкость достаточно хорошо изучена для большого числа материалов, включая оксиды и керамики на их основе [7.14—7.18].

В простейшей теории теплоемкость керамик $C_v = dE/dT$ выше температуры Дебая Θ_D должна следовать правилу Дюлонга — Пти $C_v = 3nR$, и для трехатомных кристаллов ZrO_2 должна составлять $C_v \approx 9R = 75 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$ (здесь n — число атомов в формуле вещества, R — универсальная газовая постоянная). Измеренная при комнатной температуре и нормальном давлении молярная изобарная теплоемкость ряда оксидов, включая ZrO_2 , показана в таблице 7.4, в диапазоне до 1500 К — в таблице 7.5, а в ряду других огнеупоров — в таблице 7.6. Из приведенных таблиц хорошо видно, что теплоемкость ZrO_2 , как правило, ниже теплоемкости других оксидов и огнеупоров (как при комнатной температуре, так и в высокотемпературной области) и менее подвержена влиянию температуры вплоть до 1500 К (см. таблицу 7.5 [7.14, 7.16, 7.17]). Это выгодно отличает циркониевую керамику от других высокотемпературных огнеупоров.

Таблица 7.4. Молярная изобарная теплоемкость ряда оксидов при комнатной температуре и нормальном давлении. Адаптировано из [7.14 и 7.16]

Вещество	C_p , Дж/(моль · К)
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	79,0
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	82,7
CaO	42,0
MgO	37,2
SiO ₂ (кварц)	44,6
SiO ₂ (стекл.)	44,0
BeO	25,6
NiO	44,3
TiO ₂ (рутил)	55,1
TiO ₂ (анатаз)	55,3
ZrO ₂	55,9

Таблица 7.5. Молярная изобарная теплоемкость C_p , Дж/(моль·К) ряда оксидов при температуре от 20 до 1500 К и нормальном давлении. Адаптировано из [7.14, 7.16, 7.17]

Вещество	Температура, К								
	20	40	80	150	250	400	600	1000	1500
Al ₂ O ₃ (корунд)	0,076	0,691	6,89	31,98	67,01	96,19	112,85	124,53	132,42
CaO	0,08	1,26	9,71	27,15	41,46	46,98	50,72	53,36	55,10
MgO	0,088	0,53	4,54	18,73	33,30	42,77	47,30	50,87	53,34
SiO ₂ (кварц)	1,00	3,93	11,92	24,94	39,33	53,42	64,52	68,94	74,00
BeO	—	—	1,67	7,95	20,46	33,63	42,31	48,72	52,30
NiO	—	—	9,25	24,89	39,41	52,13	51,84	55,23	59,45
ZrO ₂	—	—	13,05	32,30	50,58	63,56	70,04	76,07	78,10

7.2.2. Теплопроводность керамических материалов

Коэффициент теплопроводности керамических материалов λ определяют как плотность теплового потока dQ/dt через материал при единичном градиенте температуры dT/dx (7.1):

$$dQ/dt = -\lambda dT/dx. \quad (7.1)$$

Для твердых тел возможны два механизма теплопроводности: перенос тепла упругими колебаниями атомов — фононами и свободными электронами. Ввиду пренебрежимо малой концентрации свободных электронов для керамик на основе диоксида циркония характерен фононный механизм распространения тепла [7.22, 7.23]. Зависимость теплопроводности от температуры имеет два участка: области ниже и выше характеристической температуры Дебая Θ_D . Характерная темпера-

Таблица 7.6. Средняя удельная теплоемкость c_p , кДж/(кг·К) высокоугнетенных материалов в интервале температур от начальной T_0 до температуры T . Адаптировано из [7.14, 7.17, 7.19]

Материал	Температура начала интервала, в котором проведено исследование T_0 , °C	Средняя удельная теплоемкость c_p , кДж/(кг·К) при температуре конца интервала, в котором проведено исследование T , °C							
		100	200	400	600	800	1000	1200	1400
Корунд (искусственный)	20	—	0,883	0,967	1,051	1,139	1,273	—	—
Глинозем	15	0,873	0,921 (95)	1,005 (420)	1,029 (520)	—	—	—	—
Муллит	20	—	0,674	0,699	0,724	0,733	—	—	—
Кианит (борисовский)	20	—	—	0,963	1,029	1,068	1,105	1,130	—
Андалузит (Семиз-Бугу)	20	—	—	0,939	1,089	1,156	1,185	1,202	—
Силлиманит	0	—	—	0,959	1,029	1,068	1,080	1,097	—
Муллитовые изделия	20	—	—	—	1,089	—	—	1,202	—
Магнетитовые изделия (88% MgO)	25	—	—	—	1,109 (605)	1,147 (825)	1,193 (1042)	1,223 (1115)	—
Спекшийся магнезит	—	—	1,059	1,151	1,214	1,323	1,357	1,461 (1300)	—
Серпентин	20	—	—	1,181	1,306	1,691	1,725	1,612	—

Шпинель	0	—	0,896 (0—243)	0,959 (399)	1,047 (632)	1,068 (886)	1,076 (1042)	—	—
Известь (плавленная)	0	0,699	0,720 (190)	0,758 (375—400)	0,808 (590—680)	—	—	—	—
Диоксид циркония (99% ZrO ₂)	25	0,549 (до 30)	—	—	0,574 (400—800)	0,528	0,657	0,699	0,733
Циркон (ильменский)	20	—	—	0,674	0,699	0,729	0,762	0,791	—
Хромитовые изделия	—	—	0,745 (218)	0,879 (382)	0,925 (579)	0,900 (894)	—	—	—
Хромит (халиловский)	20	—	—	0,929	0,938	1,026	1,135	1,047	—
Карборунд (кристаллический)	0	—	0,976	1,159	1,151	0,942	0,955	—	—
Карборундовые изделия типа карбофракс									
90% SiC	—	—	—	—	1,055	1,068	1,109	1,114	1,143
92% SiC	—	—	—	—	—	—	1,105	1,114	1,214 (1350)
Графит	—	0,873	1,063 (138)	—	—	—	1,955 (977)	—	1,98 (0—2000)

Примечание: В скобках указаны температуры конца интервала, всего интервала или температуры, при которой проведено исследование.

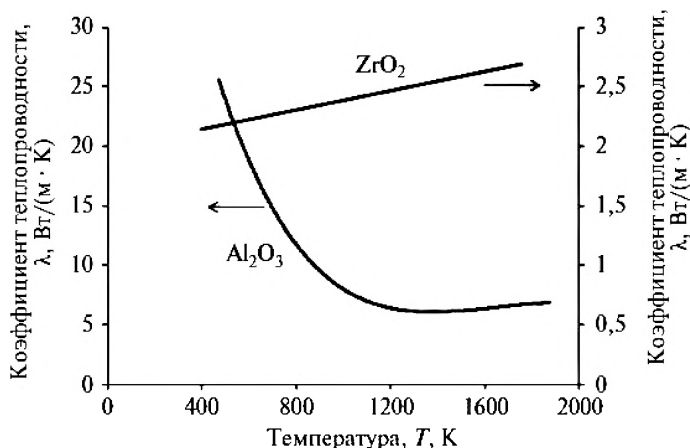


Рис. 7.2. Зависимость теплопроводности керамики Al_2O_3 и стабилизированного ZrO_2 от температуры. Адаптировано из [7.22]

турная зависимость теплопроводности на примере керамик Al_2O_3 и ZrO_2 показана на рисунке 7.2 [7.22].

В области температур ниже дебаевской теплопроводность зависит прежде всего от ангармоничности атомных колебаний, которая обуславливается различием атомных масс, имеющих в решетке ионов. У оксидов с легкими катионами, например Be, Al, Mg, атомная масса которых близка к атомной массе кислорода, теплопроводность оказывается более высокой, чем у оксидов с тяжелыми катионами, например Th, U, Zr. Более сложное строение кристаллической решетки, наличие дефектов, аморфной фазы и пористости дополнительно снижает теплопроводность керамики.

Теплопроводность керамики тесно связана с ее пористостью p (или плотностью ρ). Например, при пористости $p = 0,5$ величина теплопроводности λ может уменьшиться в 4 раза [7.29].

Теплопроводность широко используемых керамик и огнеупоров, в том числе на основе диоксида циркония, достаточно хорошо изучена в широком интервале температур [7.14—7.18].

В качестве примера в таблице 7.7 [7.14], таблице 7.8 [7.14] и на рисунке 7.3 [7.15] представлены значения теплопроводности ряда керамик и ог-

неупоров в интервале температур от 200 до 1600 °С, а на рисунке 7.4 [7.22] — температурная зависимость обратной теплопроводности тугоплавких соединений.

Таблица 7.7. Теплопроводность плотных (пористость $p \approx 0\%$) спеченных оксидов. Адаптировано из [7.14]

Оксид	ρ , г/см ³	T , К	λ , Вт/(м · К)
Al ₂ O ₃	3,7—3,8	400	30
		700	13
		1100	7
		1500	5
		2000	7
BeO	3,01	400	230
		700	89
		1000	48
		1500	22
		2000	15
CaO	3,0—3,1	400	15
		700	9
		1500	6
		2200	8
SiO ₂	2,3—2,6	400	13
		700	9
		1300	6
		1500	7
MgO	3,3—3,5	400	36
		700	16
		1100	8
		1700	6
		2000	9

Таблица 7.7. (Окончание)

Оксид	ρ , г/см ³	T , К	λ , Вт/(м · К)
NiO	5,0—5,1	400	13
		700	6
		1700	5
TiO ₂	4,0—4,1	400	8
		700	5
		1500	3
ZrO ₂	5,2—5,3	400	1,7
		900	1,8
		1500	2,0
		2000	2,0

Таблица 7.8. Теплопроводность плотных обожженных огнеупоров при атмосферном давлении [7.14]

Изделие (массовый состав, %)	Плотность ρ , г/см ³ (при $T = 20^\circ\text{C}$)	Открытая пори- стость, %	λ , Вт/(м · К), при T , °C				
			200	400	800	1200	1600
Из кварцевого стекла ($\geq 97 \text{ SiO}_2$)	2,2—2,09	0—3	1,4	1,9	3,0	4,5	—
	1,67—1,50	24—30	0,42	0,34	0,46	0,94	1,8
Динасовые ($\geq 93 \text{ SiO}_2$)	2,10—1,93	10—16	1,6	1,7	1,9	2,3	3,0
Динасовые с добав- ками ($80 \leq \text{SiO}_2 \leq 93$)	2,14—1,99	16—20	1,25	1,4	1,8	2,1	—
Полукислые ($< 28 \text{ Al}_2\text{O}_3$; $< 85 \text{ SiO}_2$)	1,95—1,80	24—30	0,85	0,92	1,1	1,2	—
Шамотные ($28 \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 45$)	2,16—1,92	16—20	0,88	0,94	1,1	1,2	1,1

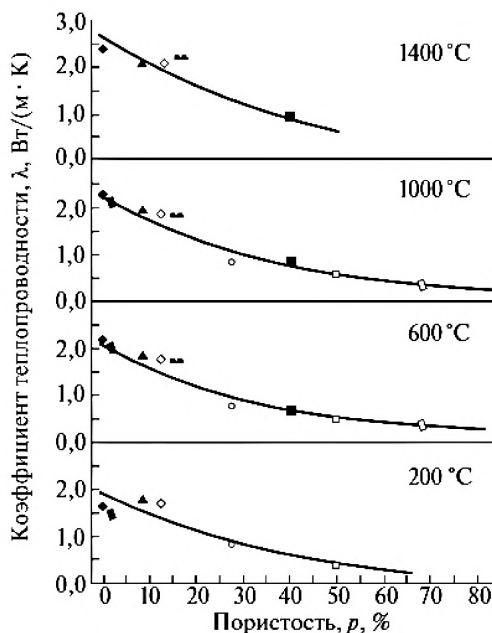


Рис. 7.3. Зависимость коэффициента теплопроводности ZrO_2 от пористости при разных температурах. Адаптировано из [7.15]

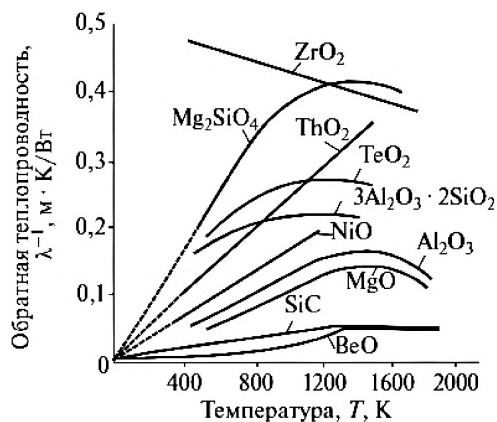


Рис. 7.4. Температурная зависимость обратной теплопроводности тугоплавких соединений. ZrO_2 — стабилизирован [7.22]

Из приведенных данных следует, что в сравнении с другими огнеупорами ZrO_2 имеет очень низкую теплопроводность, которая слабо растет в интервале температур от 200 до 1600 °С и падает с увеличением пористости.

7.2.3. Температуропроводность циркониевых керамик

Под температуропроводностью вещества (характеризуемой коэффициентом температуропроводности χ) обычно понимают физическую величину, определяющую скорость изменения (выравнивания) температуры в неравновесных тепловых процессах. Численно χ определяется отношением теплопроводности λ к объемной теплоемкости при постоянном давлении $c_p\rho$ (7.2):

$$\chi = \lambda / c_p \rho. \quad (7.2)$$

Для циркониевых керамик χ , как правило, находят расчетным путем на основании имеющихся данных о теплопроводности, теплоемкости и плотности материала, числовые значения которых для ряда оксидов, включая ZrO_2 , и керамик на их основе приведены в таблицах 7.4—7.8.

7.2.4. Термическое расширение керамик

Термическое расширение керамик, как и других твердых тел, обычно характеризуют коэффициентами линейного и объемного расширения — α и β соответственно:

$$\alpha = (1/l)(dl/dT)_p, \quad (7.3)$$

$$\beta = (1/V)(dV/dT)_p, \quad (7.4)$$

где l — размер тела в заданном направлении, T — температура, V — объем тела.

Величины α и β зависят от химического состава, структуры тела, его фазового состояния, а также температуры и давления. В общем случае α является симметричным тензором второго ранга [7.14]. Приведение этого тензора к главным осям симметрии позволяет полностью опреде-

лить его тремя главными значениями α_1 , α_2 и α_3 вдоль соответствующих осей симметрии. При этом $\beta = \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3$ [7.14]. Термическое расширение часто характеризуют средним коэффициентом линейного термического расширения $\bar{\alpha}$. Согласно ГОСТ Р 57743—2017 [7.3] его определяют из соотношения

$$\bar{\alpha} = [(L(T_2) - L(T_1))/L(T_1)][1/(T_2 - T_1)], \quad (7.5)$$

где $L(T_1)$ — длина образца при температуре T_1 , $L(T_2)$ — длина образца при температуре T_2 .

Коэффициент линейного термического расширения оксидов обычно увеличивается с повышением температуры, что обусловлено ослаблением сил связи ионов в кристаллической решетке с ростом температуры.

Числовые значения $\bar{\alpha}$ для ряда оксидов приведены в таблице 7.9, а для ряда керамик в таблицах 7.10 и 7.11. Применительно к диоксиду циркония значения коэффициента линейного расширения в зависимости от температуры (в интервале от 300 до 1200 °С) приведены в таблице 7.12 [7.15].

Таблица 7.9. Среднее значение температурного коэффициента линейного расширения $\bar{\alpha}$ ряда оксидов в указанном интервале температур ΔT . Адаптировано из [7.14, 7.15, 7.20]

Оксид	ΔT , К	$\bar{\alpha}$, 10^{-6} К^{-1}
Al_2O_3	20—1000	8,1
	20—1200	9,1
	20—1400	9,8
	20—1600	10,3
	20—1800	10,6
	20—2000	9,14
MgO	20—1000	14,2
	20—1200	15,38
	20—1400	15,95



Таблица 7.9. (Окончание)

Оксид	ΔT , К	$\bar{\alpha}$, 10^{-6} K^{-1}
	20—1600	16,47
	20—1800	17,08
	20—2000	17,49
	20—2200	18,60
CaO	20—1000	14,2
	20—1200	14,75
	20—1600	15,71
	20—1800	16,02
	20—2000	16,29
BeO	20—1000	9,0
	20—1200	10,1
	20—1400	10,3
	20—1600	10,7
	20—1800	10,85
	20—2000	10,95
ZrO ₂	20—1000	9,1
	20—1200	9,5
	20—1400	9,47
	20—2100	13,0

Таблица 7.10. Средний температурный коэффициент линейного расширения керамических материалов. Адаптировано из [7.17]

Наименование	Интервал температуры, °C	$\bar{\alpha}$, $10^{-6} \text{ град}^{-1}$
Оксид алюминия (крупнозернистый, плавленный)	20—300	6,7
	20—600	7,6
	20—900	8,1
	20—1200	9,0
	20—1500	10,2

Таблица 7.10. (Продолжение)

Наименование	Интервал температуры, °С	α , 10^{-6} град $^{-1}$
Оксид алюминия (крупнозернистый, спекшийся)	20—300	5,9
	20—600	7,2
	20—900	8,2
	20—1200	9,0
	20—1500	9,6
Оксид бериллия (спекшийся)	25—300	8,0
	25—600	9,6
	25—900	10,5
Оксид магния (крупнозернистый, плавленный)	20—300	13,3
	20—600	13,5
	20—900	13,9
	20—1200	15,0
	20—1500	16,0
Оксид кальция (крупнозернистый, плавленный)	20—300	10,2
	20—600	11,6
	20—900	12,8
	20—1200	13,7
	20—1500	14,7
Оксид титана (крупнозернистый, плавленный)	20—300	7,1
	20—600	7,7
	20—900	8,2
	20—1200	8,7
	20—1450	9,1
Оксид тория (мелкозернистый, плавленный)	20—300	7,1
	20—600	8,5
	20—900	9,0
	20—1200	10,3
	20—1500	10,4



Таблица 7.10. (Окончание)

Наименование	Интервал температуры, °C	α , 10^{-6} град $^{-1}$
Оксид циркония (зернистый, кубической структуры, плавленный)	20—300	7,6
	20—600	9,2
	20—900	10,0
	20—1200	10,8
	20—1500	11,6
Оксид циркония (крупнозернистый, плавленный)	20—300	6,9
	20—600	8,4
	20—900	8,8
	20—1200	9,5
	20—1500	9,4
Смесь $ZrO_2 \cdot SiO_2$ (мелкозернистая)	20—300	3,7
	20—600	4,2
	20—900	4,7
	20—1200	5,6
	20—1300	5,8
Смесь $ZrO_2 \cdot V_2O_3$ (масса Нернста)	18—2000	10,5
Смесь $Al_2O_3 \cdot TiO_2$ (мелкозернистая)	20—300	0
	20—600	0,2
	20—900	1,7
	20—1200	3,4
	20—1450	4,4
Смесь $MgO \cdot Al_2O_3$ (крупнозернистая, плавленная)	20—300	5,2
	20—600	7,5
	20—900	8,4
	20—1200	9,1
	20—1500	9,6

Таблица 7.11. Коэффициенты линейного расширения ($\bar{\alpha}$, 10^{-6} град $^{-1}$) для некоторых высокотемпературных материалов. Адаптировано из [7.18]

Материал	Интервал температур, К				
	293—573	293—873	293—1073	293—1273	293—1673
MgO	13,2	13,2	13,2	13,7	14,4
Al ₂ O ₃	6,9	7,9	8,3	8,5	8,9
ZrO ₂ (моноклинный)	7,6	9,2	9,7	10,3	11,3
ZrO ₂ (кубический + моноклинный)	6,4	7,9	7,9	7,6	8,3
MgO · Al ₂ O ₃	5,2	7,5	8,1	8,6	9,4
3Al ₂ O ₃ · 2SiO ₂	4,3	5,2	5,5	5,8	—
SiO ₂ (плавленый)	0,6	0,6	0,6	0,6	—

Из приведенных данных видно, что диоксид циркония при повышенных температурах обладает высоким коэффициентом теплового расширения: $\bar{\alpha} = (11—13) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, а при высоких температурах доходящим до $15 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (см. таблицу 7.12), то есть значения $\bar{\alpha}$ близки к характерным для ряда марок сталей и металлических сплавов. Это позволяет использовать циркониевые керамики в качестве основного материала или в сочетании со сталями и металлическими сплавами для производства изделий, работающих в условиях действия высоких температур (например, в качестве защитных термобарьерных покрытий лопаток газовых турбин, высокотемпературной металлургической арматуры, огнеупорной футеровки печей и реакторов, а также в других приложениях).

7.3. Термические свойства

Термические свойства характеризуют способность материала противостоять воздействию высоких температур. Для керамик наиболее важными термическими свойствами являются огнеупорность, термостойкость и термическое старение.

Таблица 7.12. Коэффициент линейного расширения диоксида циркония в интервале температур от комнатной до указанной в таблице. Адаптировано из [7.15]

Состав образца (условия обжига, свойства)	Коэффициент линейного расширения $\bar{\alpha} \cdot 10^6$, град $^{-1}$ (в интервале температур от комнатной до указанной, °C)											
	300	600	900	1000	1100	1200	1300	1400	1500	1600	1800	2000
Образец из 92,0% ZrO ₂ , 8% CaO (обожжен при T = 1730 °C; кажущаяся пористость p = 4,8%; плотность ρ = 5,38 г/см ³)	—	—	—	10,7	11,7	11,8	12,8	13,2	13,5	13,8	14,3	15,0
Образец из 90,0% ZrO ₂ , 10% MgO (обожжен при T = 1730 °C; кажущаяся пористость p = 9%; плотность ρ = 5,34 г/см ³)	—	—	—	9,5	10,3	10,7	11,1	11,4	11,7	11,8	12,3	12,9
Плавленый образец кубической структуры 100% ZrO ₂	7,6	9,2	10,0	10,3	10,5	10,8	11,2	11,4	11,6	—	—	—
Грубозернистый плавленый образец из стабилизированного ZrO ₂	6,9	8,4	8,9	9,1	9,3	9,5	9,53	9,47	9,4	—	—	—

7.3.1. Огнеупорность

Под огнеупорностью понимают способность материала противостоять, не расплавляясь, воздействию высоких температур. Огнеупорность выражают через температуру падения пирометрического контрольного конуса [7.5—7.13]. Согласно [7.11] пироскоп, или пирометрический контрольный конус, представляет собой усеченную наклонную треугольную пирамиду стандартизованных формы, размеров и состава, которая при нагревании в определенных условиях изгибается дугообразно под действием своего веса. Контрольная температура, или температура падения пирамиды, определяется в момент, когда ее вершина касается поверхности подставки, на которой она установлена.

Различают два метода испытаний огнеупорности [7.10] — метод с использованием пироскопов и инструментальный метод. Метод с использованием пироскопов заключается в сравнении температур падения испытуемых и контрольных пироскопов при нагревании в заданных условиях. Инструментальный метод заключается в измерении температуры падения пироскопа с использованием термопары с вторичным измерительным прибором без применения пироскопов.

Огнеупорность определяют на пироскопах стандартизованных размеров [7.11] при постоянной скорости нагрева [7.10—7.13]. В интервале температур до 1000 °С скорость нагрева, как правило, не регламентируется; от 1000 до 1500 °С она должна составлять от 10 до 15 °С/мин; а в интервале от 1500 °С и выше — от 2,5 до 5 °С/мин [7.10—7.13].

Благодаря высокой температуре плавления диоксида циркония ($T_{\text{пл}} = 2700$ °С) огнеупорность материалов на его основе является одной из самых высоких для практически используемых огнеупорных материалов. По данным ряда авторов [7.23, 7.24] и производителей различных керамик на основе диоксида циркония, температура начала размягчения чистого ZrO_2 составляет 2300 °С, а в технических продуктах с примесями она снижается до 2100 °С [7.23, 7.24]. В сильно загрязненных циркониевых керамиках она может опуститься и до 1600—1800 °С. Начиная именно с этих температур в материале начинает значительно увеличиваться и ползучесть под нагрузкой [7.23, 7.26, 7.27]. Дополнительным



фактором, свидетельствующим в пользу циркониевых огнеупоров, является высокая стойкость материала против действия расплавленных металлов (олова, свинца и меди, стали и др.).

7.3.2. Термостойкость

Под термической стойкостью, или термостойкостью, понимают способность изделия сопротивляться разрушению, происходящему в результате резкой смены температур при поочередном нагреве и охлаждении, выраженную числом циклов испытаний, или теплосмен [7.4—7.6]. Термическая стойкость является характеристикой не только свойств материала, но в большей степени и особенностей геометрии изделия из него, так как на результаты испытаний и эксплуатации очень большое влияние оказывают размер и форма образца. Разрушение керамического изделия под влиянием теплосмен может происходить в результате действия возникающих в материале внутренних напряжений. Главные причины повреждений следующие: наличие внутри материала или изделия градиента температур при нагреве или охлаждении; разные значения термического коэффициента линейного расширения отдельных компонентов в многофазовой керамике; ограничение возможности линейного или объемного расширения изделия. Разрушение наступает, если силы растяжения, сжатия или сдвига, возникающие при теплосменах, будут превышать пределы прочности материала. Термическая стойкость различных видов изделий технической керамики в настоящее время оценивается по нескольким методикам, ряд из которых стандартизован.

1. Самым распространенным способом является определение числа теплосмен, при котором изделие разрушается полностью или частично при нагревании до температуры T с заданной скоростью dT/dt град/мин и последующем медленном или резком охлаждении на воздухе или в другой среде (см. ГОСТ 473.5—81 [7.4]). Другая разновидность этой методики заключается в неоднократном нагревании изделия до температуры 150 ± 10 или 350 ± 10 °C (для огнеупоров — до 1300 °C [7.8]) и погружении его в проточную воду с температурой 20 ± 2 °C до появления трещин, пересекающих не менее двух ребер изделия. Термостойкость оценивается

количеством циклов (теплосмен), выдержанных образцом до появления на нем видимых невооруженным глазом трещин [7.4], или числом теплосмен до потери изделием 20% начальной массы вследствие деградации и выкрашивания [7.8].

2. Методика определения термической прочности, которая выражается в определении потери механической прочности в процентах от первоначальной после определенного числа теплосмен. Исследования проводят на специально подготовленных образцах (чаще всего в виде балочки), которые подвергают ряду последовательных нагревов и охлаждений до различных температур с различной скоростью и в различных средах (обычно в проточной воде или в воздухе комнатной температуры). Этот метод чаще всего используют в научных экспериментах и применяют для относительной оценки термической стойкости материала.

3. Методика определения предельного температурного перепада, при котором изделие разрушается или частично теряет необходимые технические свойства (например, вакуумную плотность, электрическую прочность). Этот метод обычно используют для определения термической стойкости электроизоляционных изделий и вакуумной керамики.

Кроме того, термостойкость керамики при условии относительно медленного нагрева и охлаждения может быть оценена не только количеством теплосмен, но и критической разностью температур ΔT_c или коэффициентом термической стойкости K [7.22, 7.30]:

$$\Delta T_c = \lambda(1 - \nu)\sigma_B / \alpha \rho E, \quad (7.6)$$

$$K = \lambda \sigma_B / \alpha \rho E, \quad (7.7)$$

где λ — коэффициент теплопроводности, ν — коэффициент Пуассона, σ_B — предел прочности, α — коэффициент термического расширения, c — удельная теплоемкость, ρ — плотность, E — модуль упругости.

При этом необходимо отметить, что на термическую стойкость керамик сильно влияет не только ее элементный и фазовый состав, но и макро- и микроструктура. Материал с крупнозеренной, пористой структурой, как правило, более термостоек, чем плотный. Термостойкость ряда керамик на основе диоксида циркония в зависимости от состава, давления прессования и содержания различных фаз приведена в таблице 7.13 [7.23].

Таблица 7.13. Свойства керамик зеренного строения из ZrO_2 . Адаптировано из [7.23]

Способ введения стабилизирующей добавки	Массовая доля оксидов, %				Зеренный состав (%) при размере зерна, мм	Давление прессования, МПа	Кажущаяся плотность, г/см ³	Содержание моноклинной фазы, %	Прочность, МПа	Термостойкость, воздушные термостойкие, вид испытываемого изделия
	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃						
Обжиг брикетами при 1750 °С	0,34	5,41	0,68	0,3	(30%) 0,5—0,2	100	4,49	40—45	144*	>10 (при 1300 °С), тиглы емкостью 150 мл
					(15%) 0,2—0,12					
					(55%) <0,12					
Плавление в дуговой печи	5,02	0,12	1,6	0,1	(10%) 1—0,5	80	~4,5	~10	0,45**	8 (при 1200 °С), кубы с ребром 30 мм
					(20%) 0,5—0,2					
					(70%) <0,002					
Обжиг брикета при 1750 °С	6,2	0,16	0,6	0,66	(30%) 2—1	100	4,33	~15	40*	13 (при 1600 °С), кубы с ребром 30 мм
					(30%) 1—0,5					
					(40%) <0,088					

Таблица 7.13. (Окончание)

Способ введения стабилизирующей добавки	Массовая доля оксидов, %				Зеренный состав (%) при размере зерна, мм	Давление прессования, МПа	Кажущаяся плотность, г/см ³	Содержание моноклинной фазы, %	Прочность, МПа	Термостойкость, воздушные термостены, вид испытанного изделия
	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃						
Плавление в дуговой печи	6,38	0,14	0,32	0,25	(64%) 2—1	900	4,91	—	85*	—
					(21%) 1—0,5					
					(15%) <0,01					
Обжиг брикета при 1750 °С	6	0,1	—	0,06	(50%) 2—0,5	100	4,31	~ 30	41,8*	24 (при 1600 °С), кубы с ребром 30 мм
					(10%) 0,5—0,09					
					(40%) <0,003					
Обжиг брикета при 1750 °С	5,38	0,14	0,76	0,24	(45%) 2—0,5	120	4,64	—	49*	20 (при 1300 °С), нормальный кирпич
					(10%) 0,5—0,09					
					(45%) <0,09					

[illegible]

7.3.3. Термическое старение циркониевых керамик

Под термическим старением керамик понимают изменение структуры и свойств материала в ходе высокотемпературной эксплуатации изделий.

Под действием высокой температуры в керамиках может происходить коренное перерождение структуры, которое сопровождается изменением пористости, прочности, термостойкости и других структурно-чувствительных свойств [7.22, 7.23, 7.30, 7.31]. Такие изменения вызывают не только постепенное ухудшение служебных свойств материала, но могут повлечь и внезапное разрушение изделия.

В чистом диоксиде циркония действие высоких температур обуславливает еще и полиморфные превращения, которые сопровождаются значительным изменением объема. Например, при моноклинно-тетрагональном превращении (950—1200 °C) оно составляет 6,9—7,7%, а при тетрагонально-кубическом (2300 °C) — около 3% [7.22]. При нагревании фазовые превращения вызывают уменьшение объема, а при охлаждении — увеличение. Это может привести к растрескиванию изделий из ZrO_2 при их быстром термоциклировании. Для подавления этого эффекта вводят различные стабилизаторы. Их действие заключается в предотвращении обратных переходов при охлаждении нестабильной высокотемпературной тетрагональной модификации. Сам механизм стабилизации заключается в том, что, например, при использовании в качестве стабилизатора CaO в системе ZrO_2 — CaO при 1000—1100 °C образуется бинарное соединение — цирконат кальция, который плавится при 2330 °C. При взаимодействии с ZrO_2 это соединение образует твердый раствор, у которого отсутствуют полиморфные превращения [7.22, 7.31]. Это позволяет устранить влияние полиморфных превращений на изменение структуры и свойств при нагреве и охлаждении циркониевой керамики. Преодоление влияния полиморфных превращений в совокупности с другими физико-химическими свойствами (тепловыми, механическими, химическими и т.д.) делает циркониевые керамики наиболее стойкими (в ряду других керамик) при действии высоких температур.

Отрицательное действие высоких температур на служебные свойства керамик обусловлено не только полиморфными превращениями, но также рядом других факторов и причин (рост размеров зерна, изменение пористости, прочности, ползучести, термостойкости и других структурно-чувствительных свойств). Например, в керамических материалах под действием высоких температур может происходить заметный рост размеров зерна, обусловленный процессами рекристаллизации. При этом размер зерна может существенно увеличиваться и достигать сотен микрометров, в результате чего прочностные характеристики керамики резко снижаются. В [7.30] для оценки роста размера зерна использовано выражение

$$D = D_0 \exp(-U_r/RT) \tau^n, \quad (7.8)$$

где D_0 — исходный размер зерна, U_r — энергия активации рекристаллизации, $n = \text{const}$ (для оксидов $n = 1/3$) — время выдержки при температуре T [7.30].

Старение стабилизированной ZrO_2 керамики наблюдается как при высоких ($>1700^\circ\text{C}$), так и при значительно более низких ($1200\text{—}1500^\circ\text{C}$) и даже комнатных температурах (низкотемпературное старение). Высокотемпературное старение обусловлено возможностью протекания процессов распада твердых растворов с изменением фазового состава, что и приводит к изменению свойств материала. Например, керамика из ZrO_2 , стабилизированная CaO , склонна к дестабилизации в интервале температур $1200\text{—}1500^\circ\text{C}$ [7.31]. Происходящий при этом распад твердых растворов $\text{ZrO}_2\text{—CaO}$ сопровождается образованием тетрагональной фазы, а при дальнейшем охлаждении ниже 900°C — полиморфным переходом из тетрагональной в моноклинную фазу со значительным увеличением объема. Это и приводит к возможности дополнительного разрушения (деградации) вследствие неравномерности расширения материала и создания в нем внутренних напряжений. Для циркониевых керамик, стабилизированных Y_2O_3 , при длительных нагревах вплоть до температур $1200\text{—}1500^\circ\text{C}$ не отмечено никаких полиморфных превращений и ухудшения основных свойств [7.31]. Изменение плотности спеченной керамики из диоксида циркония при высокотемпературном старении (1700—

2150 °С) в зависимости от времени старения показано на рисунке 7.5 [7.31]. Например, относительная плотность керамики из технического ZrO_2 , стабилизированного 12,5 мол.% CaO, при температуре старения 1700 °С непрерывно повышалась от 94,5% (открытая пористость составляла 0,4%, а закрытая — 5,1%) до 96% (см. рисунок 7.5а [7.31]). При этом одновременно уменьшалась закрытая пористость. При времени старения более 30 часов открытая пористость начинала увеличиваться, но в меньшей степени, чем уменьшалась закрытая пористость. Поэтому общая относительная плотность практически не снижалась. При $T = 2000$ °С и времени старения более 20 часов увеличение открытой пористости происходило в большей степени, чем уменьшение закрытой. Это приводило к уменьшению общей плотности керамики [7.31].

Конечно, это далеко не полный перечень причин, вызывающих термическое старение циркониевых керамик, но он вполне приемлемо позволяет прогнозировать изменение их свойств из-за высокотемпературной деградации. При этом по всей совокупности эксплуатационных свойств при высоких температурах наиболее предпочтительными оказываются именно керамики на основе стабилизированного диоксида циркония.

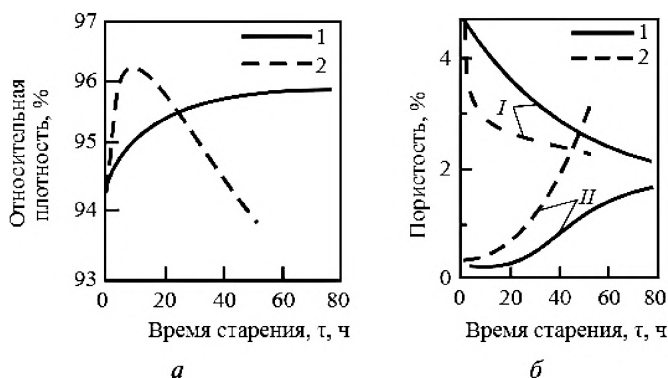


Рис. 7.5. Изменение относительной плотности (а) и пористости (б) керамики из ZrO_2 в зависимости от времени старения при различных температурах: 1 — 1700 °С, 2 — 2000 °С, I — закрытая пористость, II — открытая пористость [7.31]

7.4. Новые подходы и методы термографической диагностики и контроля

Растущие требования к повышению надежности и предсказуемости поведения различных изделий в жестких условиях эксплуатации ставят разнообразные и все более сложные задачи в отношении контроля свойств и состояния объекта [7.32—7.37].

Тепловые методы контроля и определения теплофизических характеристик предоставляют широкие возможности для мультимасштабной диагностики материалов и изделий. Эти методы принято делить на пассивные и активные, контактные и бесконтактные, стационарные и нестационарные, односторонние и двусторонние, локальные и сканирующие, низкотемпературные и пирометрические (рисунок 7.6).

Наименее разработанными, но весьма перспективными представляются динамические термографические методы контроля, которые могут быть многофункциональными, бесконтактными и мультимасштабными [7.38—7.44]. Потенциально они имеют ряд преимуществ перед квазиста-



Рис. 7.6. Классификация основных методов теплового контроля

ционарными методами [7.38, 7.40, 7.45—7.48], обладая в принципе гораздо большей информативностью и пространственным разрешением, более высокой чувствительностью к неоднородностям, чем стационарные или квазистационарные. Однако нестационарные тепловые методы контроля требуют более развитой теории, интенсивных источников тепла и систем регистрации инфракрасного (ИК) излучения с высоким пространственным и временным разрешением. Нестационарные температурные поля в инспектируемом объекте целесообразно создавать путем кратковременного подвода энергии к интересующей области объекта. Для изделий из любых материалов может использоваться поверхностный нагрев, в частности обдувание горячим воздухом, контакт с горячим твердым телом, импульсное облучение видимым светом или ИК излучением.

Методы термографии нестационарных температурных полей, индуцируемых внешними источниками энергии и регистрируемых современными тепловизорами, чувствительными к ИК излучению объекта в ближнем и среднем диапазоне длин электромагнитных волн (0,78—3 и 3—50 мкм соответственно согласно ISO 20473), позволяют решать многие задачи [7.36—7.43]. Однако их потенциал далеко не исчерпан, а непрерывное улучшение пространственного и временного разрешения тепловизоров, совершенствование методов обработки ИК изображения и анализа нестационарных полей позволяют ставить и решать все более широкий и сложный спектр проблем технического контроля и диагностики [7.36—7.48], особенно при использовании нестационарных методов, которые имеют ряд преимуществ перед стационарными [7.1, 7.2, 7.38, 7.45—7.54].

В настоящем разделе представлены разработанные авторами монографии оригинальные методы и портативная аппаратура для определения кинетических теплофизических характеристик широкого класса материалов (керамики, металлы, сплавы, композиты, полимеры, стекла и т.д.) и обнаружения дефектов и неоднородностей различных форм и масштабов в металлических и неметаллических изделиях.

В основе группы описываемых методов лежит регистрация нестационарных температурных полей на наружной поверхности изделия с помощью ИК видеофильмирования, захват цифрового изображения и последующий компьютерный анализ термограмм с применением оригинального программного обеспечения.

7.4.1. Аппаратура и методы

Полный комплект аппаратуры включал высокоразрешающий тепловизор в термозащитном боксе, устройство для локального «точечного» нагрева (лазер или заостренный горячий металлический стержень) и устройство для локального силового нагружения области, подозреваемой в наличии дефектов (рисунок 7.7).

Предлагаемые средства могут быть использованы для определения теплофизических характеристик, в частности эффективных коэффициентов температуро- и теплопроводности, а также для обнаружения трещин, расслоений, нарушений теплового контакта, структурной деградации и уменьшения толщины в конструктивных элементах изделия.

В одной из нескольких разработанных нами групп методов контроля локальный нагрев контролируемого объекта осуществляли сфокусированным лазерным пучком или точечным контактом с предварительно нагретым горячим телом (рисунок 7.8).

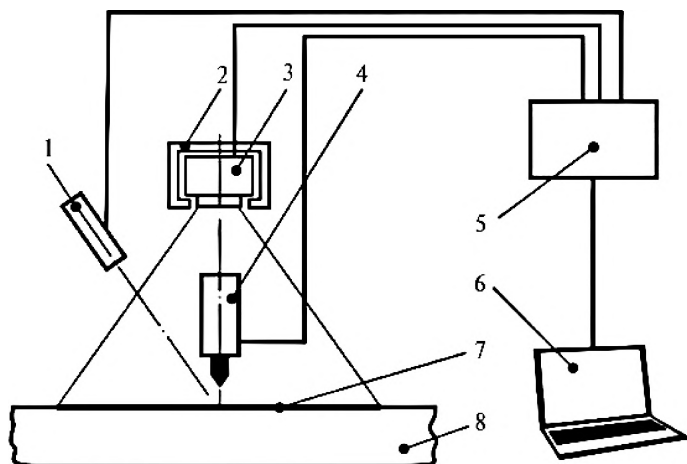


Рис. 7.7. Схема экспериментальной установки: 1 — ИК-лазер; 2 — термостабилизированный или теплоизолирующий бокс; 3 — ИК видеокамера; 4 — устройство для локального силового нагружения (индентирования); 5 — контроллер; 6 — персональный компьютер; 7 — поле зрения ИК видеокамеры; 8 — исследуемый объект

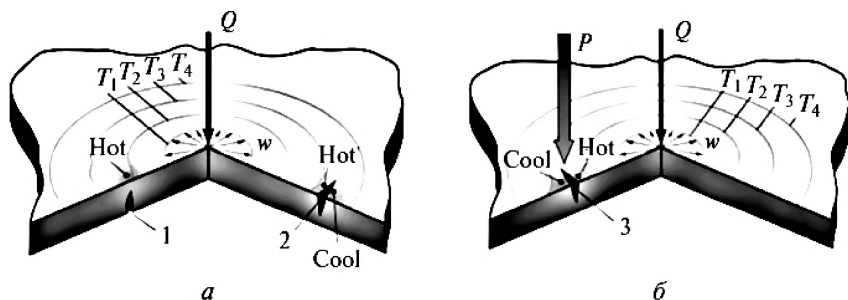


Рис. 7.8. Схемы экспериментов: *a* — локальный «точечный» нагрев; *б* — локальный «точечный» нагрев с инициированием трещины устройством для локального силового нагружения (или индентирования) дефектной зоны; 1 — несквозная трещина на внутренней стороне; 2 — несквозная трещина на наружной стороне; 3 — трещина, стимулируемая локальным силовым нагружением. Q — тепловой поток; w — плотность потока тепла в изделии; Hot — зона повышенной температуры вблизи дефекта; Cool — зона пониженной температуры вблизи дефекта; T_i — температура изотермы (показаны концентрическими линиями)

Цифровое ИК изображение наружной поверхности получали с помощью тепловизора FLIR A35sc на базе неохлаждаемых VO_x микроболометров, обладающих наибольшей чувствительностью в диапазоне длин волн $\lambda = 7,5\text{—}13$ мкм. Камера имела матрицу 320×256 пикселей, угловое разрешение (Instantaneous Field of View, IFOV) 2,78 мрад, порог чувствительности $\approx 0,05$ °C (в диапазоне температур от -20 до $+550$ °C) и частоту выводимых и сохраняемых кадров от 1 до 60 Гц. Описанная система позволяла получать информацию о тепловых свойствах металлических, керамических и многокомпонентных изделий (в частности, многослойных оболочек), наличии и размерах дефектов (как в исходном состоянии, так и после локального нагружения, провоцирующего развитие дефектов [7.55—7.64]).

Для оптически прозрачных материалов с низкими коэффициентами поглощения и испускания света необходимо модифицировать поверхность тестируемого объекта с целью увеличения этих характеристик. В работе использовали три метода модификации поверхности: установ-

ка локальной поглощающей мишени в виде диска диаметром около 0,5 мм и толщиной около 0,1 мм (из свинца или черной краски), осаждение слоя сажи, окраска из аэрозольного баллончика черной краской.

В основе метода и аппаратной реализации лежал компьютерный анализ нестационарной тепловой картины, создаваемой внешним «точечным» источником энергии, локализованным в круге радиусом $R_0 < 1$ мм. В однородном объекте радиально-симметричное нестационарное температурное поле, создаваемое точечным импульсным источником нагрева, регистрируется в виде набора разбегающихся из центра концентрических изотерм (рисунок 7.9). Их положение во времени с высокой точностью может быть установлено путем усреднения информации с большого числа пикселей матрицы тепловизора, лежащих на одном и том же расстоянии от центра пятна нагрева.

Для еще большего подавления шумов в матрице камеры сигнал с каждого пикселя усредняли по нескольким соседним кадрам (от 1 до 60 в зависимости от темпа разогрева). С целью исключения ложных локальных неоднородностей в яркости ИК изображения, обусловленных различиями в излучательной способности отдельных участков контролируемой поверхности, из сигнала, получаемого с каждого пикселя матрицы в процес-

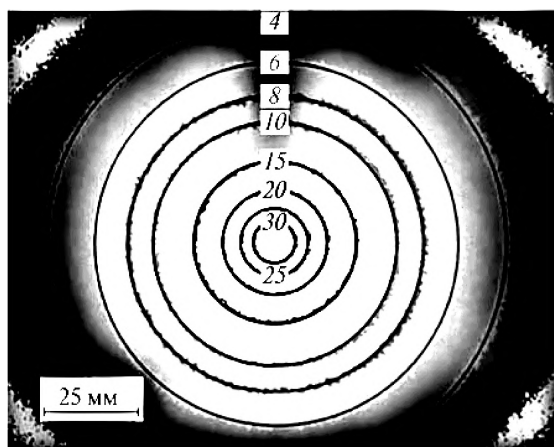


Рис. 7.9. Типичная картина теплового поля с изотермами в окрестности локального нагрева бездефектной области стальной пластины

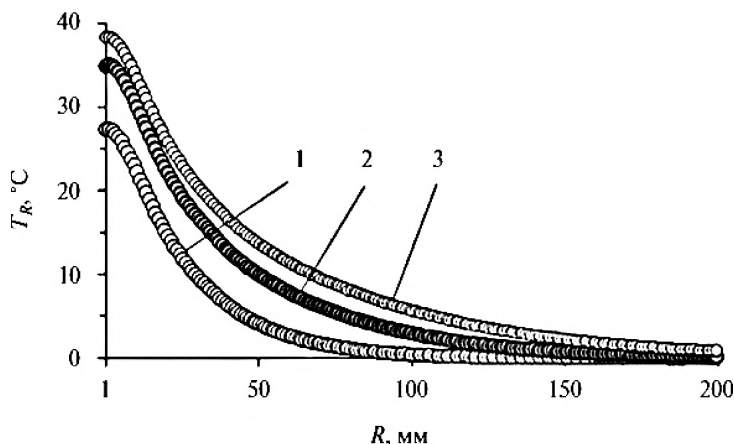


Рис. 7.10. Радиальное распределение температуры T_R в пластине из углеродистой стали через 10 с (1), 30 с (2) и 60 с (3) после начала нагрева в точке с нулевой координатой

се нагрева T_h , вычитали сигнал T_0 до начала нагрева. Полученную таким образом разницу температур $T = T_h - T_0$ и анализировали в дальнейшем.

Разработанные алгоритмы и расчетные схемы позволяют без предварительной пробоподготовки в течение нескольких секунд определять кинетические теплофизические свойства материала как на тонких (квазидвумерных) объектах, так и на массивных трехмерных.

Радиальное распределение температуры T_R в бездефектной области в пластине из углеродистой стали для фиксированного расстояния R , усредненное по углу φ от 0 до 360° , для разных времен нагрева в одном из опытов представлено на рисунке 7.10.

Решения уравнения нестационарной теплопроводности при определенных краевых условиях, необходимые для создания расчетных моделей и алгоритмов, получали либо аналитически (точно или в виде оценок для упрощенных систем), либо численно с последующей аппроксимацией полиномами или экспонентами. Согласование полученных простых функций с экспериментальными зависимостями проводили методом регрессии путем подгонки коэффициентов в расчетных зависимостях до наилучшего совпадения [7.65].

7.4.2. Определение кинетических теплофизических характеристик

Скорость распространения теплового фронта от точки нагрева (в пренебрежении теплообменом с окружающей средой, что оправдано при достаточно быстром нагреве) зависит только от коэффициента температуропроводности материала χ . Обработка данных, подобных приведенным на рисунке 7.10, с учетом соответствующих моделей нестационарной теплопроводности позволяет с хорошей точностью определить величину χ материала стенки.

Тонкий образец. Согласно [7.66, 7.67], зависимость температуры T от времени t и расстояния R при нагреве пластины толщиной δ_m заданным тепловым потоком Q , распространяющимся из пятна радиуса R_0 на бесконечность, может быть оценена как

$$T = 0,25Q(\pi\lambda\delta_m)^{-1} \ln(4\chi t \gamma^{-1} R^{-2}) + O(\chi^{-1} t^{-1}), \quad (7.9)$$

где $\gamma \approx 0,5772$ — постоянная Эйлера, λ — теплопроводность, O — слагаемое, определяемое размером пятна нагрева, коэффициентом температуропроводности материала и временем. На практике при достаточно больших временах вторым членом уравнения можно пренебречь.

Извлечение величины χ непосредственно из данных эксперимента (см. рисунок 7.10) по формуле (7.9) сталкивается как с необходимостью иметь независимую информацию о величинах Q и λ , так и с экспоненциально сильной зависимостью искомой величины от входных данных. Переход от абсолютных к относительным температурам $\beta = T_2(R_2, t_2)/T_1(R_1, t_1)$, взятым как их отношение в двух произвольных точках на расстоянии R_2 и R_1 в моменты времени t_2 и t_1 соответственно, позволяет полностью избежать анализа как экспоненциальных зависимостей, так и зависимостей от Q и λ , поскольку соотношение (7.9) в этом случае сводится к

$$\beta \ln(4\chi t_1 \gamma^{-1}) = \ln(4\chi t_2 \gamma^{-1}),$$

откуда

$$\chi = 0,25\gamma[(R_2^2 t_2^{-1})(R_1^2 t_1^{-1})^{-\beta}]^{1/(1-\beta)}. \quad (7.10)$$

Таким образом, алгоритм определения χ выглядит следующим образом:

1) необходимо определить центр осесимметричного распределения температур и построить зависимость мгновенной температуры T_R от расстояния R до этого центра для каждого выбранного значения времени нагрева t (возможно, с предварительным усреднением по нескольким соседним кадрам);

2) выбрать в качестве референсной точку на максимальном времени нагрева и радиусе R_1 чуть больше, чем радиус пятна нагрева R_0 ;

3) выбрать значение отношения текущей температуры T_2 к референсной T_1 (опыт показал, что оптимальным является значение $\beta \approx 0,5$);

4) при некотором заданном времени t_2 найти расстояние R_2 до точки с температурой T_2 ;

5) по формуле (7.10) вычислить величину χ .

Референсная точка выбирается из соображений максимальной температуры в области, где нагрев обусловлен только теплопроводностью материала. Выбор отношения β определяется следующими соображениями: приближение ее величины к единице приводит к появлению все больших степеней в формуле (7.10). Приближение β к нулю влечет значительное увеличение радиуса R_2 , что нежелательно, так как в удаленных областях температура и в особенности ее градиент сильно уменьшаются, что снижает точность определения искомого радиуса. Выбор времени t_2 лимитируется сверху теми же соображениями об увеличении радиуса, а снизу — увеличением отброшенного члена $O(\chi^{-1}t^{-1})$ в формуле (7.9), зависящего от времени Фурье $\tau = \chi^{-1}$ на радиусе пятна нагрева R_0 .

Как видно из таблицы 7.14, индивидуальные значения χ очень слабо зависят от выбора конкретных заданных величин t_2 и R_2 (как, впрочем, и от выбора значений t_1 и R_1). Среднее значение представленной выборки $\chi_m = (12,54 \pm 0,27)$ мм²/с совпадает с табличным значением для величины χ малоуглеродистых сталей, а среднеквадратичное отклонение составляет всего 2%. Учитывая, что $\lambda = \chi \rho c_m$, а плотность ρ и удельная теплоемкость c_m материала обычно известны или могут быть взяты из справочников, знание величины χ дает возможность определить и вели-

чину λ . Так, для стали Ст3 $\rho = 7870 \text{ кг/м}^3$, а $c_m = 0,486 \text{ кДж/(кг} \cdot \text{К)}$, что при $\chi_m = 12,54 \text{ мм}^2/\text{с}$ дает значение $\lambda = 48 \text{ Вт/(м} \cdot \text{°C)}$, совпадающее с табличным. Таким образом, предложенный простой метод определения χ и λ может с успехом использоваться для экспресс-диагностики состояния различных материалов в форме тонких пластин и пленок и определения их теплофизических свойств.

Таблица 7.14. Зависимость вычисленного значения коэффициента температуропроводности χ в $\text{мм}^2/\text{с}$ от выбора времени и температуры. В качестве референсной выбрана точка ($R_1 = 7 \text{ мм}$, $t_1 = 60 \text{ с}$, $T_1 = 33,57 \text{ °C}$)

Температура $T_2, \text{ °C}$	Время от начала нагрева $t_2, \text{ с}$			Среднее значение $\chi_m, \text{ мм}^2/\text{с}$
	10	20	30	
14	13,06	12,84	12,62	$12,54 \pm 0,27$
16	12,73	12,57	12,22	
18	12,59	12,50	12,09	
20	12,58	12,65	12,14	
22	12,30	12,88	12,29	

Массивный образец. Для определения коэффициента температуропроводности χ объемных материалов точечный нагрев также осуществляли сфокусированным лазерным пучком с последующей регистрацией распространения температурного фронта тепловизором. В отличие от двумерной ситуации с тонкой пластиной, описанной выше, точечный нагрев на поверхности объемного макрооднородного тела порождает сферический тепловой фронт, а не цилиндрический, но на наблюдаемой поверхности он создает также концентрические изотермы. Вследствие этих различий геометрии задачи обработку результатов проводили в рамках трехмерной тепловой модели, а не двумерной, как в случае с тонкой пластиной. Для некоторых граничных условий известны точные решения уравнения Фурье. Так, в случае, когда тепловыделение происхо-

дит внутри полусферы радиусом R с заданным потоком тепла Q на ее границе, в адиабатическом приближении решение имеет вид (7.11) [7.67]

$$T(r, t) = (Q/2\pi\lambda r) \{ \operatorname{erfc}((R - R_0)/2(\chi t)^{1/2}) - \exp[(R - R_0)/R_0 - \chi t/R_0^2] \times \\ \times \operatorname{erfc}[(R - R_0)/2(\chi t)^{1/2} + (\chi t)^{1/2}/R_0] \}, \quad (7.11)$$

где $\operatorname{erfc}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^\infty e^{-y^2} dy$ — дополнительная функция ошибок. Здесь по-

лагают, что ТФХ материала не зависят от температуры и пренебрегают утечками тепла с поверхности тела вследствие конвекции и излучения.

Соотношения, подобные (7.11), сложны для практического применения. Кроме того, любые точные решения типа (7.11) зависят от плохо известного в реальном эксперименте распределения подводимой энергии в пятне нагрева. В частности, это распределение зависит не только от пространственного распределения плотности потока энергии в пучке, но и от оптических свойств приповерхностных слоев материала (коэффициентов поглощения, отражения, испускания, рассеяния). Однако ранее нами было показано, что точное решение можно с достаточной для практики точностью заменить приближенным [7.49, 7.68, 7.69], если выполнить некоторые условия: длительность τ_m процедуры измерения, включающей нагрев и одновременную регистрацию картины изотерм, должна быть примерно на порядок величины больше характерного времени $\tau_F = (R_0)^2/\chi$ для данного типа материала и гауссового радиуса пятна нагрева R_0 . За такое время тепловой фронт успевает распространиться на расстояние $R > (3-5)R_0$ и утратить «память» о конкретном распределении поглощенной энергии в пятне нагрева (аналогично принципу Сен-Венана в теории упругости). При $R_0 \sim 0,1$ мм оптимальная величина τ_m составляет для стекол и монокристаллов единицы секунд, а для полимеров — 10–20 секунд. Таким образом, при соблюдении условия $\tau_m \gg \tau_F$ конкретный вид радиального распределения энергии в падающем пучке становится несущественным уже на расстоянии от центра $R > (2-3)R_0$, а распределение температуры в однородном изотропном полупространстве можно считать сферически симметричным вплоть до времен, ограничиваемых выходом теплового фронта на границы образца или изделия.

Тогда для $R \gg R_0$ и времен наблюдения $t \gg t^* = R_0^2/\chi$ зависимость температуры локального нагрева $T(R, t)$ может быть аппроксимирована с точностью порядка 1 % выражением

$$T(R, t) = CR^{-1} \operatorname{erfc}[0,5(R - R_0)(\chi t)^{-1/2}], \quad (7.12)$$

где C — некоторая константа, зависящая от плотности потока подводимой энергии.

Из структуры формулы (7.12) следует, что температурное распределение выходит на асимптотику $1/R$ за время t , задаваемое величиной χ . Для определения величины χ из экспериментальных данных целесообразно перестроить распределение $T(R, t)$ в координатах $T \cdot R$ (по оси ординат $O-y$) и $(R - R_0)t^{-1/2}$ (по оси абсцисс $O-x$), а затем аппроксимировать его функцией вида $y = D \cdot \operatorname{erfc}(A \cdot x)$, варьируя лишь масштабы по осям. Как следует из (7.12), найденное таким образом оптимальное значение параметра $A = 0,5\chi^{-1/2}$ и определяет величину $\chi = (4A^2)^{-1}$.

Как легко видеть, при описанном алгоритме определения χ его величина не зависит ни от мощности тепловыделения и ее распределения в пятне нагрева, ни от абсолютных температур в области измерений. То есть предлагаемый метод является не зависящим от оптических характеристик приповерхностных слоев материала (коэффициентов поглощения, испускания, рассеяния и др.). Желательно лишь, чтобы контролируемый участок поверхности был оптически однороден, а коэффициент связи между локальной температурой и сигналом с каждого пикселя матрицы тепловизора — неизменным. Попиксельное вычитание сигнала до нагрева из сигналов после начала нагрева значительно снижает влияние оптической неоднородности материала (если таковая имеется), а создание поглощающей мишени или покрытия служит увеличению эффективности поглощения и излучения энергии поверхностью. В дальнейшем будет показано, что способ нанесения и природа достаточно тонкого покрытия значимо не влияют на результаты определения χ .

В условиях реального эксперимента точность определения $T(R, t)$ при больших R уменьшается из-за конечной разрешающей способности тепловизора по температуре и роста роли шумов различной природы, что и определяет разумный диапазон длительности измерения $3\tau_F \leq \tau_m \leq 10\tau_F$.

Таким образом, пошаговый алгоритм обработки первичных экспериментальных данных, содержащихся в полученном фильме, состоял из следующих процедур:

1) преобразование нативного формата хранения данных тепловизора в пок кадровый набор двумерных карт характеристик изображения, пропорциональных температуре;

2) установление точного момента времени начала подвода тепла (в случае отсутствия синхронизации работы тепловизора и лазера);

3) попиксельное усреднение всех кадров до этого момента и получения базового усредненного кадра;

4) попиксельное вычитание этого базового кадра из выбранного последующего кадра/кадров для компенсации локальных неоднородностей оптических свойств поверхности образца;

5) установление координат центра пятна нагрева;

6) усреднение температуры для всех пикселей кадра, лежащих на одинаковом расстоянии от центра нагрева, по углу φ . Для макрооднородных материалов принимали $\varphi = 360^\circ$;

7) усредненные описанным выше образом значения T использовали для получения радиального распределения температуры нагрева $T(r)$ в выделенном кадре;

8) после аналогичной обработки всех кадров фильма получали распределение функции $T(R, t)$, усредненное по всем N кадрам фильма;

9) аппроксимировали полученное экспериментальное радиально-временное распределение температуры функцией вида (7.12) методом Нелдера — Мида. Радиальные и временные границы области, в которой производится такая аппроксимация, определяются принятыми допущениями при построении аппроксимационной функции. Со стороны малых времен и радиусов исключались экспериментальные данные при $t < 3t^*$ и $r < 3R_0$, а со стороны больших — значения T , не превышающие тройного среднеквадратичного уровня шума.

Первичные данные экспериментов в виде типичной последовательности кадров термограммы в массивной керамической детали (диаметром 30 мм и высотой 25 мм) из диоксида циркония, стабилизированного оксидом Mg, и стекле ЛФ5 показаны на рисунках 7.11 и 7.12.

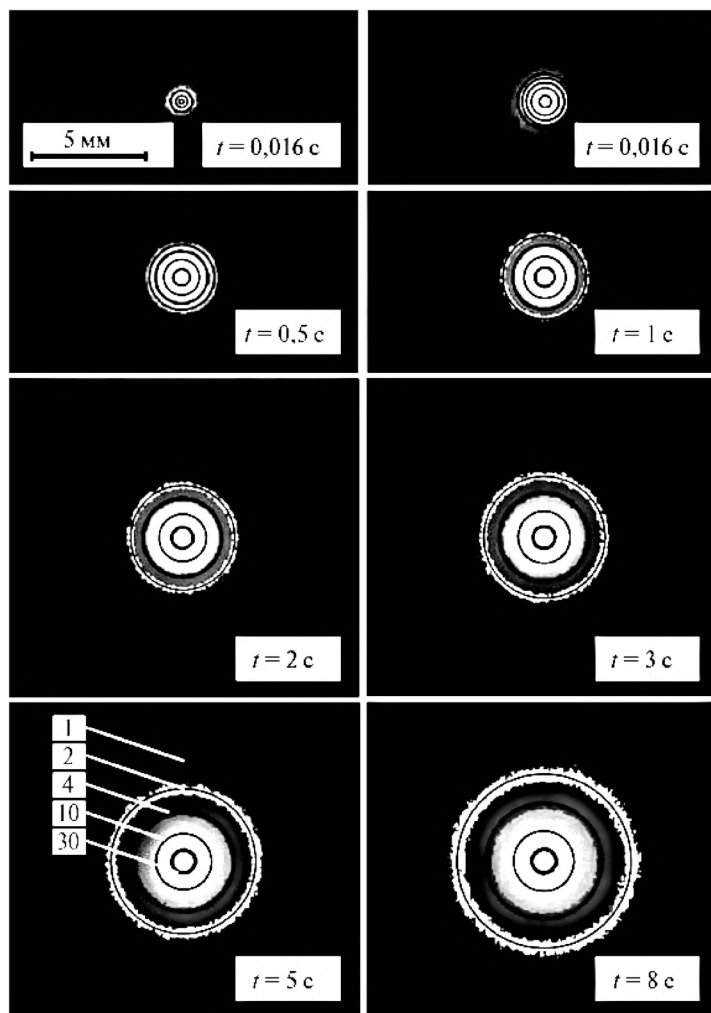


Рис. 7.11. Последовательность отобранных кадров ИК видеофильма нагрева сфокусированным лазерным пучком поверхности массивной детали из циркониевой керамики (стабилизированной оксидом магния ZrO_2). Изотермы показаны в виде колец. Цифры на изотермах отвечают температуре перегрева относительно температуры на бесконечности в $^{\circ}\text{C}$

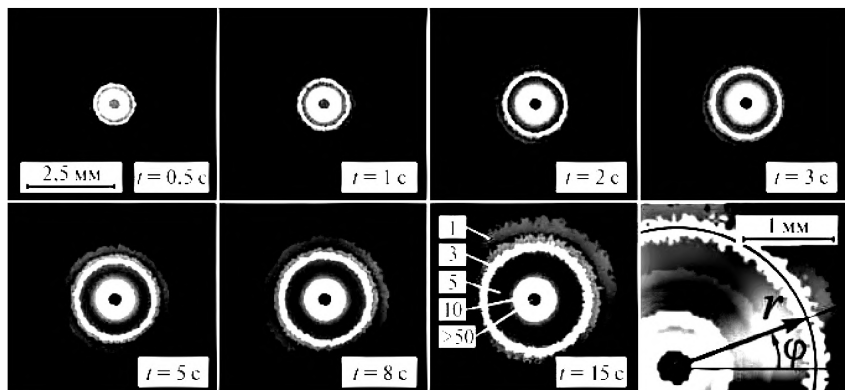


Рис. 7.12. Последовательность отобранных кадров ИК видеофильма нагрева сфокусированным лазерным пучком поверхности массивной детали из стекла ЛФ5. Изотермы показаны в виде колец. Цифры на изотермах отвечают температуре перегрева относительно температуры на бесконечности в °С. На последнем кадре показана схема обработки (усреднения по углу ϕ) данных многих пикселей, относящихся к одной изотерме

После обработки нескольких сотен кадров фильма по описанному выше алгоритму получены экспериментальные зависимости распределения температуры T от времени t и радиуса R в координатах T, R (рисунок 7.13) и $T \cdot r, f[(r - r_c)t^{1/2}]$ (рисунки 7.14 и 7.15).

Результаты расчетов величины χ в каждом отдельном тесте с применением описанного выше метода, а также усредненное по 10 тестам значение χ_{10} для каждого протестированного материала (стабилизированная циркониевая керамика на основе ZrO_2 ; монокристаллы: лейкосапфир Al_2O_3 , фторид кальция CaF_2 , фторид лития LiF , хлорид натрия $NaCl$; аморфные материалы: плавленый кварц FS, стекло ЛФ5) приведены в таблице 7.15. Из таблицы 7.15 следует, что абсолютные значения χ , определенные предложенным нестационарным экспресс-методом, лежат внутри интервалов, определенных независимо с применением стандартных методов (ГОСТ 23630.2—79 [7.70]) или приводимых в справочной литературе [7.14, 7.71, 7.72].

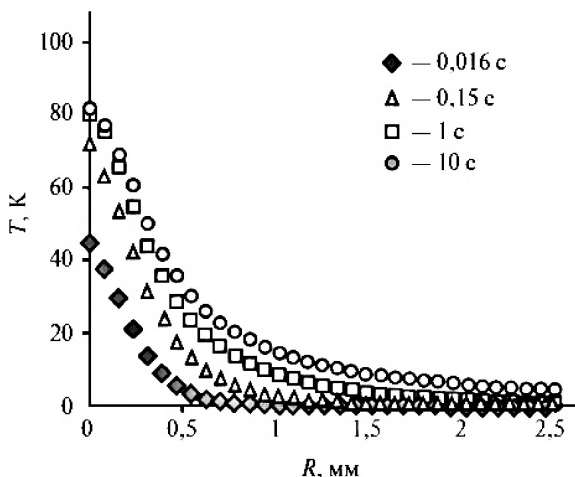


Рис. 7.13. Экспериментальные зависимости радиального распределения локальной температуры T от расстояния R до центра пятна нагрева в массивном керамическом изделии в различные моменты времени от начала нагрева

Так, например, для независимого определения ТФХ циркониевой керамики была применена стандартная методика (ГОСТ 23630.2–79 [7.70]) определения ее коэффициента теплопроводности λ_{sf} посредством измерения теплового сопротивления пластинки исследуемого материала в стационарном режиме при заданном тепловом потоке. После измерения плотности ρ и удельной теплоемкости c была вычислена величина $\chi = \lambda_{sf}/c\rho$. Для исследованного образца циркониевой керамики измеренные значения составили: $\rho = 5,0 \pm 0,1$ г/см³, $c = 480 \pm 5$ Дж/кг/К, $\lambda_{sf} = 2,8 \pm 0,1$ Вт/(м² · К), что дает $\chi_{sf} = 1,15 \pm 0,05$ мм²/с (определение λ_{sf} стандартным методом проведено А.Г. Дивиным).

Таким образом, значение χ , определенное предложенным нестационарным экспресс-методом, совпадает с измеренными по ГОСТ 23630.2–79 [7.70] или приводимыми в справочной литературе [7.14, 7.71, 7.72] в пределах погрешности измерений. Следовательно, предложенный простой способ определения температуропроводности и теплопроводности может с успехом использоваться для экспресс-диагностики состояния раз-

224 Часть III. Свойства циркониевых керамик

224 Часть III. Свойства циркониевых керамик

Материал	Измеренные и справочные значения χ , $\text{м}^2/\text{с}$	Номер теста									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
NaCl	χ	3,47	3,19	3,49	3,26	3,34	3,36	3,45	3,45	3,17	3,27
	$\delta\chi$	0,14	0,10	0,14	0,14	0,11	0,16	0,11	0,10	0,07	0,08
	$\chi_{10} \pm \delta\chi_{10}$	$3,35 \pm 0,11$									
	χ^*	3,58									
FS	χ	0,89	0,94	0,85	0,88	0,88	0,88	0,89	0,88	0,86	-
	$\delta\chi$	0,02	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02	0,03	0,02	0,02	-
	$\chi_9 \pm \delta\chi_9$	$0,88 \pm 0,02$									
	χ^*	0,89									
ДФ5	χ	0,565	0,551	0,563	0,561	0,548	0,546	0,552	0,544	0,572	0,580
	$\delta\chi$	0,005	0,004	0,005	0,004	0,006	0,007	0,005	0,005	0,008	0,010
	$\chi_{10} \pm \delta\chi_{10}$	$0,558 \pm 0,011$									
	χ^*	0,57									

χ^* — референсные значения, полученные по ГОСТ 23630.2–79 [7.70], табличные значения или полученные из соотношения $\chi^* = \lambda / \rho C_p$ на основании данных, взятых из [7.14, 7.71, 7.72].

$\delta\chi$ — среднеквадратическое отклонение по одному тесту (фильму).

$\delta\chi_8$, $\delta\chi_9$ и $\delta\chi_{10}$ — среднеквадратическое отклонение, усредненное по 8, 9 или 10 тестам (фильмам) соответственно.

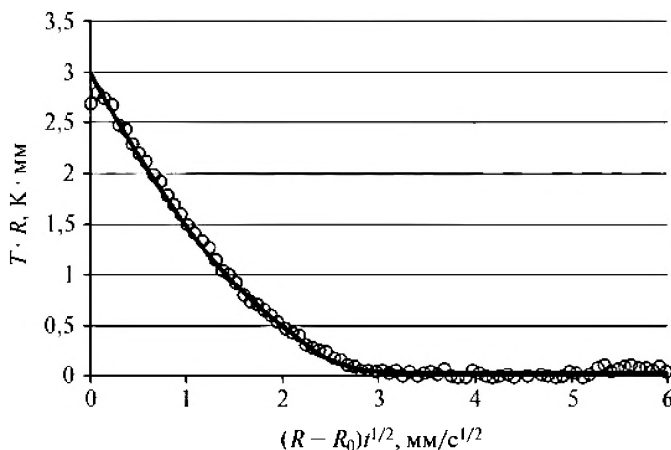


Рис. 7.14. Экспериментальная зависимость величины $T \cdot R = f[(R - R_0)t^{1/2}]$ (показана точками) и результат расчета в рамках разработанной модели (показан сплошной линией) для исследованной керамики на основе ZrO_2

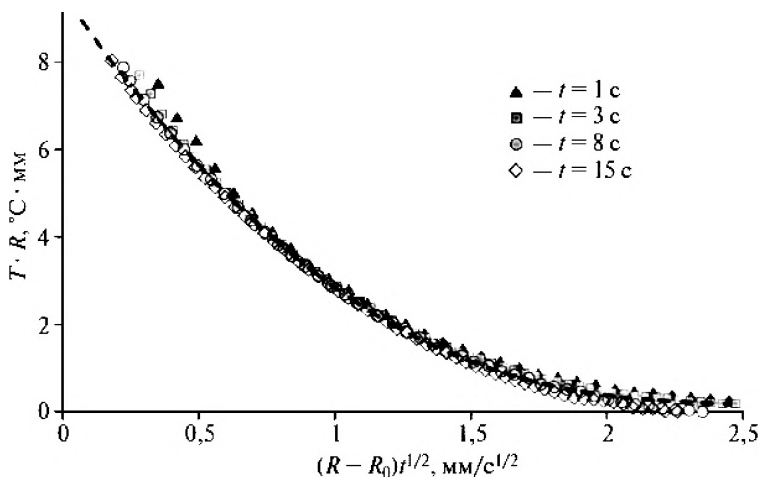


Рис. 7.15. Экспериментальные зависимости температуры T от времени t и радиуса r в координатах $T \cdot R, f[(r - r_0)t^{1/2}]$ (показаны точками) и результат расчета в рамках разработанной модели (показан пунктирной линией) для стекла ЛФ5, с мишенью радиусом 0,25 мм из черной краски

личных материалов (включая керамики, огнеупоры, монокристаллы и другие материалы) и определения их ТФХ в готовом изделии или материале без приготовления специальных образцов.

7.4.3. Контроль оболочек, трубопроводов, сосудов с помощью точечного нагрева

Наличие неоднородностей, дефектов, трещин и т.п. создает локальные искажения в правильных окружностях изотерм при точечном нагреве поверхности, является диагностическим признаком и несет количественную информацию о месте залегания и геометрии неоднородностей.

В качестве примера на рисунке 7.16 показана мгновенная картина изотерм в области, содержащей несквозную поперечную трещину длиной $L = 15$ мм на тыльной (по отношению к расположению тепловизора) поверхности стальной стенки. Искращения concentрических изотерм в окрестности места залегания трещины имеют характерный вид: со стороны точечного источника они выгибаются наружу, а за трещиной —

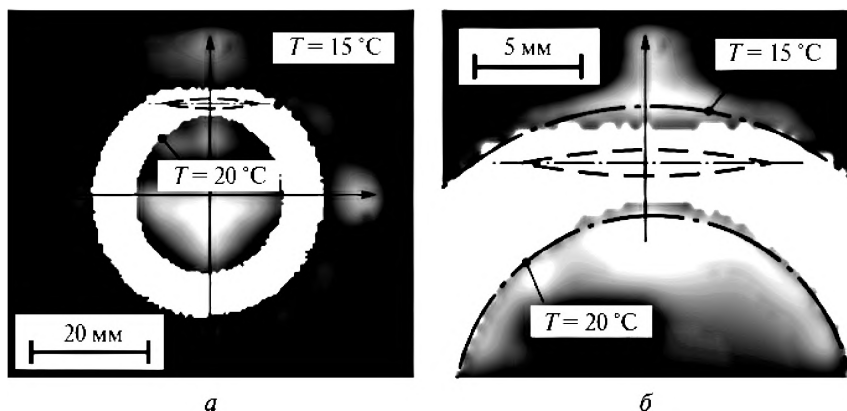


Рис. 7.16. Типичная картина теплового поля с изотермами в окрестности локального нагрева стальной пластины с внутренней несквозной перпендикулярной трещиной (условно показана пунктиром) длиной $L = 15$ мм (а) и в увеличенном масштабе (б). Во всем пространстве изотермы сохраняют вид окружности, за исключением окрестности дефекта

к центру внутрь (рисунок 7.16а и б). Эти отклонения изотерм от окружностей обусловлены тем, что трещина вносит дополнительное термическое сопротивление распространению тепла, в результате ближний к источнику тепла берег трещины приобретает несколько большую температуру относительно бездефектной области на том же расстоянии от источника, а дальний — несколько меньшую.

В эксперименте использовали металлическую емкость, выполненную из малоуглеродистой конструкционной стали Ст3 толщиной 3 мм. Нагрев создавали лазером мощностью 10 Вт с длиной волны 450 нм и регулируемой длительностью импульса или посредством контакта с предварительно разогретым до 100—150 °С заостренным металлическим стержнем. Это позволяло осуществлять локальный перегрев металлической оболочки на несколько единиц или десятков градусов Цельсия.

Разработанный авторами дифференциальный метод анализа динамических изотерм позволяет повысить чувствительность, а также шумо- и помехозащищенность контроля. Вычитание усредненной по углу φ температуры T_R , соответствующей бездефектной области, из матрицы дефектной области T дает возможность обнаруживать вариации температурного поля ΔT_d гораздо меньших дефектов, чем при визуальной инспекции. На рисунке 7.17 показаны распределения локальной дифференциальной температуры ΔT_d в двух взаимно перпендикулярных направлениях относительно длинной оси несквозной трещины длиной $L = 15$ мм на тыльной поверхности стенки. Максимальный перепад температур ΔT_{\max} между наиболее перегретой и наиболее переохлажденной областями в зоне залегания трещины зависит от ее длины, относительной глубины (по отношению к толщине стенки), а также угла φ между ее длинной осью и направлением на точечный источник тепла (рисунок 7.18а) и расстоянием до него (рисунок 7.18б). В наиболее благоприятных условиях при отношении максимального перепада локальных температур в зоне расположения трещины к шуму, равном трем, таким методом удастся обнаружить и охарактеризовать трещины длиной порядка 1 мм, с раскрытием несколько десятков микрометров.

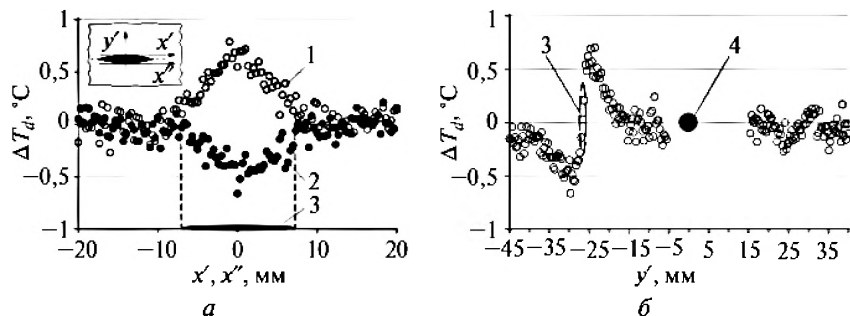


Рис. 7.17. Температурные профили нагрева, построенные вдоль осей x' и x'' (а) и вдоль оси y' (б) после разогрева локальным источником тепла металлической оболочки с несквозной трещиной на внутренней стороне. 1 — перед трещиной, 2 — после трещины, 3 — положение трещины, 4 — положение пятна локального нагрева. ΔT_d — температура перегрева, обусловленная наличием дефекта

Если нагревательный стержень снабдить острым наконечником (например, алмазным индентором) и механическим приводом (рисунок 7.86) [7.55—7.57, 7.60], то с их помощью можно локально нагружать

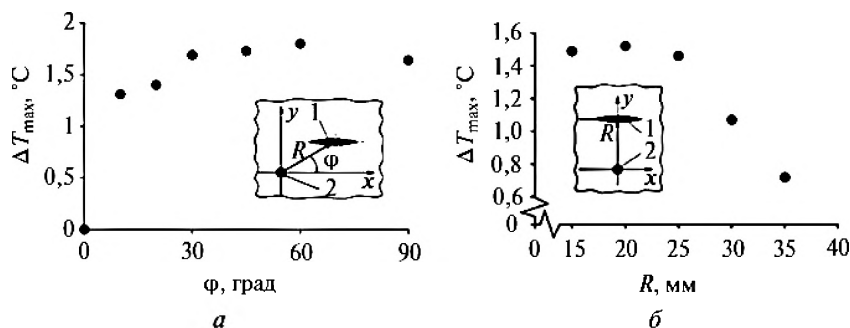


Рис. 7.18. Экспериментальная зависимость температуры перегрева ΔT_{\max} наружной стороны металлической стенки (показаны точками) в окрестности трещины в функции от угла ϕ между направлением длинной оси трещины и радиус-вектором (схематически показано на врезках), проведенным к ее центру из центра пятна локального нагрева (а) и в функции от R (б). 1 — трещина, 2 — пятно локального нагрева

дефектную область и стимулировать развитие трещины. Рост длины или глубины трещины обнаруживается по увеличению максимального перепада локальных температур в ее окрестности при повторном тепловом контроле, а сила P , необходимая для провоцирования ее роста, является мерой опасности разрушения и остаточного ресурса конструкции.

Примененный дифференциальный метод обработки термограмм (оперирующий разностью температур на concentрических окружностях изотерм в бездефектной области и искажениях в области залегания неоднородности), а также дифференцирование температурных полей по взаимно перпендикулярным направлениям в области залегания дефектов дает возможность сильно подавлять шумы и другие помехи и обнаруживать мелкие дефекты даже на тыльной стороне оболочек.

Аналогичные методы термографического контроля разработаны для выявления отслоений наружных и внутренних покрытий, их локальной деградации, отложения различных осадков и других неоднородностей в многослойных конструкциях, сосудах, трубопроводах [7.45—7.49].

7.5. Электрические свойства

Керамика на основе диоксида циркония, известная в основном благодаря своим механическим и огнеупорным свойствам, довольно широко применяется также и благодаря своим электрическим характеристикам. В зависимости от особенностей химического состава и микроструктуры она может демонстрировать высокую ионную проводимость или, напротив, выступать в качестве надежного изолятора. В первом случае керамика используется в твердооксидных топливных элементах (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC), во втором — как изолирующая прослойка.

Электролит SOFC должен обладать рядом свойств: обеспечивать достаточную ионную проводимость для O^{2-} , иметь незначительную электронную проводимость и быть термодинамически устойчивым в широком интервале температур и парциальных давлений кислорода. Кроме



того, этот материал должен иметь коэффициент температурного расширения, близкий к таковому у электродов, быть химически инертным по отношению к электродам и топливу и обладать значительной механической прочностью. Кубическая модификация диоксида циркония (решетка флюоритового типа) удовлетворяет этим требованиям и поэтому применяется в качестве электролита SOFC с 1960—1970-х годов [7.73—7.77].

Максимальная ионная проводимость диоксида циркония — свойство, желательное для электролита SOFC, — наблюдается, когда концентрация стабилизирующего оксида близка к минимуму, необходимому для стабилизации c-ZrO_2 [7.78, 7.79]. Эта концентрация и, соответственно, проводимость в некоторой степени зависят от способа приготовления керамики и микроструктурных особенностей, таких как возможная сегрегация стабилизатора, наличие примесей и формирование микродоменов внутри кристаллитов.

Тем не менее, несмотря на некоторые расхождения в литературе относительно желательной концентрации стабилизатора для обеспечения высокой проводимости, в наиболее часто применяемых твердых электролитах на основе ZrO_2 оптимальный диапазон концентраций установлен довольно точно. Например, максимальная ионная проводимость в керамиках $\text{Zr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2x/2}$ и $\text{Zr}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{2x/2}$ наблюдаются при $x = 0,08$ — $0,11$ и $x = 0,09$ — $0,11$ соответственно [7.80]. Дальнейшее добавление стабилизатора сопровождается ростом сопротивления из-за ассоциации кислородных вакансий и катионов стабилизатора в комплексы с низкой подвижностью. Эта тенденция проявляется тем сильнее, чем больше разница радиусов катиона легирующего оксида и Zr^{4+} [7.81].

Из трехвалентных допантов наиболее эффективны для достижения высокой ионной проводимости Sc^{3+} и Ln^{3+} , затем в порядке уменьшения эффективности располагаются Yb^{3+} и Y^{3+} , как показано на рисунке 7.19. Так, при легировании ZrO_2 9,3 мол.% оксида скандия можно получить материал с ионной проводимостью около 0,08 См/см при 1000 °C и 0,35 См/см при 1250 °C. При тех же температурах проводимость ZrO_2 , легированного 8 мол.% Y_2O_3 , составляет 0,025 и 0,2 См/см соответственно.

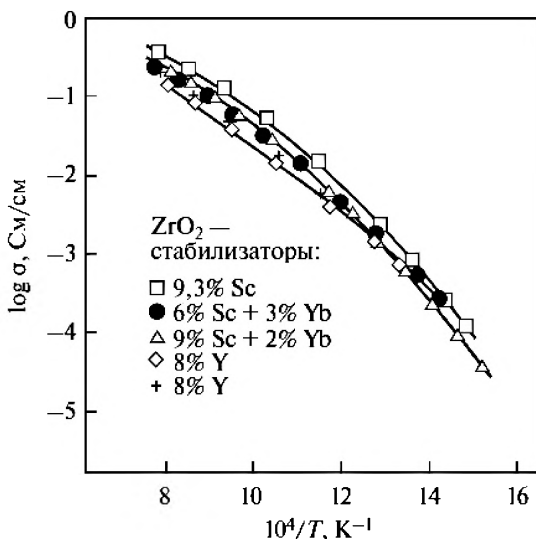


Рис. 7.19. Сравнение ионной проводимости ZrO_2 электролитов, допированных Sc_2O_3 , Yb_2O_3 и Y_2O_3 при разных температурах. Адаптировано из [7.81]

Несмотря на то что стабилизация оксидами скандия и лантана позволяет добиться более высокой проводимости, чем иттрий-стабилизированная керамика, именно последняя применяется чаще всего в качестве электролита в SOFC. Это связано с тем, что скандий-стабилизированная керамика при температуре выше 1000°C быстро деградирует, теряя свои свойства [7.82]. Использование оксида лантана ограничено его высокой стоимостью, делающей применение SOFC малорентабельным.

Поднять ионную проводимость $\text{ZrO}_2\text{—Y}_2\text{O}_3$ электролитов пытаются путем применения двойных и тройных комбинаций стабилизаторов [7.74]. В этих комплексных сочетаниях нередко используют оксиды щелочноземельных металлов, которые при однокомпонентном легировании заметно уступают по эффективности оксидам трехвалентных редкоземельных металлов. В основе сочетания стабилизаторов лежит идея снижения склонности дефектов к образованию малоподвижных комплексов за счет комбинации локальных деформаций решетки, создавае-



мых допантами разной валентности и с разными ионными радиусами [7.74].

Важная особенность твердых электролитов на основе ZrO_2 — их низкая электронная проводимость, которая составляет менее 1% от величины ионной проводимости в широком диапазоне парциальных давлений кислорода (от 10^{-20} до 10^2 бар) и температур (от 750 до 1250 °C) [7.81].

В заключение отметим, что, несмотря на свои привлекательные свойства, стабилизированный диоксид циркония постепенно отходит на второй план по отношению к $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ и $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_3$. Это связано с тенденцией к переходу на SOFC, работающие при температурах 500—700 °C [7.83], позволяющей значительно повысить экономическую привлекательность SOFC.

7.6. Коррозионно-химические свойства диоксида циркония

Как уже упоминалось, керамику на основе диоксида циркония широко используют в самых разных приложениях. Часто это требует от керамики не только высоких механических или огнеупорных свойств, но и химической или коррозионной стойкости. При температуре до 100—200 °C стабилизированный диоксид циркония устойчив в среде большинства органических кислот (уксусной, бензойной, муравьиной): он не демонстрирует признаков коррозии после 100 часов выдержки при температуре кипения любой из этих кислот. Диоксид циркония также слабо подвержен воздействию сильных минеральных кислот: соляной, азотной и серной, однако он быстро деградирует в среде HF из-за образования тетрафторида циркония. ZrO_2 инертен в растворе большинства солей и сильных оснований, например NaOH [7.84]. Так, например, скорость коррозии ZrO_2 в 95% серной кислоте при кипячении составляет 0,04 мг/(см² · сут), а в 30% NaOH — 0,08 мг/(см² · сут) [7.85].

Однако большинство применений, в которых наиболее остро стоит проблема коррозии диоксида циркония, связано с контактом между

поверхностью ZrO_2 и расплавленным веществом при температуре выше $1000^\circ C$. Такая ситуация наблюдается в циркониевых тиглях для производства суперсплавов, в стаканах-дозаторах для непрерывной разливки стали и в стеклоплавильных печах с футеровкой из диоксида циркония.

Общий механизм коррозии во всех вышеописанных случаях примерно одинаков. На начальной стадии компоненты агрессивной среды вступают в химическую реакцию со стабилизатором $t-ZrO_2$ и $c-ZrO_2$, и они переходят в расплав. Локальное уменьшение концентрации стабилизатора вызывает спонтанное образование $m-ZrO_2$, которое сопровождается растрескиванием и раскрашиванием керамики. Мелкие частицы затем вымываются потоком агрессивной среды, и процесс повторяется [7.86].

Наиболее нежелательна коррозия ZrO_2 в тиглях для работы с суперсплавами и металлами платиновой группы, это связано с высокими требованиями к чистоте конечного продукта [7.87, 7.88]. Более всего уязвима огнеупорная циркониевая керамика, стабилизированная оксидами кальция и магния, которые легче вступают в реакцию с компонентами сплавов, чем оксид иттрия. В случае неагрессивных металлов платиновой группы коррозия почти не наблюдается, возникают лишь незначительные эрозионные явления на участках, где расплав движется с наибольшей относительно керамики скоростью.

Стакан-дозатор для непрерывной разливки стали подвергается комбинированному коррозионному и эрозионному воздействию. Первое происходит за счет реакции между стабилизатором и легирующими металлами стали, в первую очередь Ni, Co и Cr. Второе — благодаря трению расплава о поверхность огнеупора и локальным перепадам температур.

Огнеупоры на основе диоксида циркония, используемые в сталеплавильных печах, могут корродировать при реакции с металлургическими шлаками, содержащими $CaO-SiO_2-MgO$ и зачастую CaF_2 [7.89]. В этом случае возникает дополнительный механизм коррозии — образование эвтектики на границе раздела огнеупор-шлак, уходящей в расплав и обедняющей огнеупор стабилизирующим оксидом.



В стеклоплавильной индустрии используют огнеупорную футеровку смешанного состава, а не из чистого диоксида циркония. В основе футеровки лежат Al_2O_3 (45–60%), ZrO_2 (30–45%) и SiO_2 (10–15%) [7.90]. В этой системе наиболее уязвим к коррозионному воздействию стекла диоксид кремния, образующий легкоплавкие эвтектики с оксидами щелочных и щелочноземельных металлов, входящих в состав расплавов.

Один из редких случаев, когда коррозия диоксида циркония не связана с прямым контактом между ZrO_2 и химически агрессивным расплавом, — твердооксидные топливные элементы. В них происходит контакт между газообразным топливом и диоксидом циркония (твердым электролитом топливного элемента) при температуре 700–1000 °С. При таких условиях возможно химическое взаимодействие ZrO_2 и стабилизаторов с примесями в топливе. Однако в большинстве случаев эффект от такой коррозии на протяжении срока службы топливного элемента невелик.

В заключение отметим, что в подавляющем большинстве случаев наиболее уязвимым к коррозии компонентом в циркониевых керамиках является стабилизатор, а не собственно ZrO_2 . Поэтому при выборе оптимальной композиции (типа и концентрации стабилизатора) для конкретного применения необходимо принимать во внимание потенциальные реакции между выбранным стабилизатором и средой, в которой будет функционировать керамика.

Заключение

В настоящей главе рассмотрен ряд физико-химических свойств циркониевых керамик и изложены основные традиционные подходы к методам их определения. Кроме того, описана оригинальная группа инновационных методов, разработанных авторами монографии, и портативный аппаратно-программный комплекс неразрушающего динамического термографического и силового контроля состояния оболочечных и листовых изделий, сосудов, трубопроводов, реакторов, элементов фюзеляжа летательных аппаратов и т.д., как с покрытиями, так и без них. Они

дают возможность обнаружения дефектов покрытий и основного материала стенки не только на наружной стороне оболочечных изделий, но и на внутренней, недоступной для прямого визуального контроля. Разработанные методики и аппаратура позволяют проводить мультимасштабную инспекцию, регистрировать и характеризовать дефекты с размерами от десятков микрометров до сотен миллиметров. Помимо этого, они дают возможность различать статические и склонные к развитию дефекты. Приложение локальной силовой нагрузки с повторной термографией дефектной зоны позволяет выделить опасные дефекты и определять степень опасности их последующего развития, а также оценивать остаточный ресурс и возможность дальнейшей эксплуатации изделия. Комплекс позволяет также определять кинетические теплофизические характеристики различных материалов, в том числе керамических, безобразцовым экспресс-методом, непосредственно в детали или изделии.

Список литературы к главе 7

- 7.1. ГОСТ Р 53698—2009. Контроль неразрушающий. Методы тепловые. Термины и определения.
- 7.2. ГОСТ Р 56511—2015. Контроль неразрушающий. Методы теплового вида. Общие требования.
- 7.3. ГОСТ Р 57743—2017 (ИСО 17139: 2014). Композиты керамические. Определение теплового расширения.
- 7.4. ГОСТ 473.5—81. Изделия химически стойкие и термостойкие керамические. Метод определения термической стойкости.
- 7.5. ГОСТ Р 52918—2008. Огнеупоры. Термины и определения.
- 7.6. ГОСТ 28874—2004. Огнеупоры. Классификация.
- 7.7. ГОСТ 4070—2014. Изделия огнеупорные. Метод определения температуры деформации под нагрузкой.
- 7.8. ГОСТ 7875—56. Огнеупорные изделия. Метод определения термической стойкости.
- 7.9. ГОСТ 8179—98 (ИСО 5022—79). Изделия огнеупорные. Отбор образцов и приемочные испытания.
- 7.10. ГОСТ Р 53788—2010. Огнеупоры и огнеупорное сырье. Методы определения огнеупорности.



- 7.11. ГОСТ Р ИСО 1146—2009. Конусы пирометрические контрольные для лабораторного применения. Технические условия.
- 7.12. ISO 1146: 1988. Pyrometric reference cones for laboratory use — Specification.
- 7.13. ГОСТ Р ИСО 528—2009. Огнеупоры. Определение эквивалентного пирометрического конуса (огнеупорности).
- 7.14. Физические величины: Справочник / А.П. Бабичев, Н.А. Бабушкина, А.М. Братковский и др.; Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. — М.: Энергоатомиздат, 1991. — 1232 с.
- 7.15. *Кржижановский Р.Е., Штерн З.Ю.* Теплофизические свойства неметаллических материалов (Окислы): Справочная книга. — Л.: Энергия, 1973. — 336 с.
- 7.16. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочное издание / Под ред. В.П. Глушко. — 3-е изд. — М.: Наука, 1977—1982. Т. 1—4.
- 7.17. Таблицы физических величин: Справочник / Под ред. И.К. Кикоина. — М.: Атомиздат, 1976. — 1008 с.
- 7.18. *Чиркин В.С.* Теплофизические свойства материалов ядерной техники: Справочник. — М.: Атомиздат, 1968. — 484 с.
- 7.19. Промышленные печи. Справочное руководство для расчетов и проектирования / Е.И. Казанцев. — 2-е изд., доп. и перераб. — М.: Metallurgy, 1975. — 368 с.
- 7.20. Физико-химические свойства окислов: Справочник / Под ред. Г.В. Самсонова. — М.: Metallurgy, 1978. — 472 с.
- 7.21. Химическая технология керамики и огнеупоров / Под ред. П.П. Будникова, Д.Н. Полубояринова. — М.: Стройиздат, 1972. — 552 с.
- 7.22. *Кашеев И.Д., Стрелов К.К., Мамкин П.С.* Химическая технология огнеупоров. — М.: Интермент Инжиниринг, 2007. — 752 с.
- 7.23. *Рутман Д.С., Торопов Ю.С., Плинер С.Ю., Неуймин А.Д., Полежаев Ю.М.* Высокоогнеупорные материалы из диоксида циркония. — М.: Metallurgy, 1985. — 136 с.
- 7.24. *Бакунов В.С., Балкевич В.П., Власов А.С. и др.* Керамика из высокоуглеродных окислов / Под ред. Д.Н. Полубояринова и Р.Я. Попильского. — М.: Metallurgy, 1977. — 304 с.
- 7.25. *Горлов Ю.П., Меркин А.П., Устенко А.А.* Технология теплоизоляционных материалов. — М.: Стройиздат, 1980. — 399 с.
- 7.26. *Даукнис В.И., Казакавичус К.А., Пранцклявичус Г.А. и др.* Исследование термической стойкости огнеупорной керамики. — Вильнюс: Минтис, 1971. — 150 с.

- 7.27. *Перас А.Я., Даукнис В.И.* Прочность огнеупорной керамики и методы ее исследования. — Вильнюс: Мокслас, 1977. — 183 с.
- 7.28. *Абрамов Н.В.* Высокотемпературные материалы и покрытия для газовых турбин. — М.: Машиностроение, 1993. — 336 с.
- 7.29. Химическая технология керамики / Под ред. И.Я. Гузман. — М.: ООО РИФ «Стройматериалы», 2012. — 496 с.
- 7.30. *Матренин С.В., Слосман А.И.* Техническая керамика. — Томск: Изд-во ТПУ, 2004. — 75 с.
- 7.31. *Андрианов Т.Н., Лукин Е.С.* Термическое старение керамики. — М.: Металлургия, 1979. — 100 с.
- 7.32. *Клюев В.В., Артемов Б.В., Матвеев В.И.* Состояние и развитие методов технической диагностики // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 4. С. 73—78.
- 7.33. *Клюев В.В., Артемьев Б.В.* О развитии неразрушающего контроля и технической диагностики в России // Контроль. Диагностика. 2014. № 3. С. 45—60.
- 7.34. *Труханов В.М., Клюев В.В.* Надежность, испытания, прогнозирование ресурса на этапе создания сложной техники. — М.: ИД «Спектр», 2014. — 312 с.
- 7.35. *Махутов Н.А.* Базовые характеристики конструкционных материалов при комплексной оценке прочности, ресурса и живучести опасных объектов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1. С. 62—70.
- 7.36. *Ibarra-Castaneda C., Maldague X.P.* Infrared Thermography / In Handbook of Technical Diagnostics: Fundamentals and Application to Structures and Systems / Ed. H. Czichos. — Berlin: Springer-Verlag, 2013. — P. 175—220.
- 7.37. Неразрушающий контроль: справочник: в 8 т. / под ред. В.В. Клюева. — 2-е изд., перераб. и испр. — М.: Машиностроение, 2006.
- 7.38. *Вавилов В.П.* Инфракрасная термография и тепловой контроль. — М.: ИД «Спектр», 2009. — 544 с.
- 7.39. *Oswald-Tranta B.* Thermo-inductive crack detection // Nondestructive Testing and Evaluation. 2007. V. 22. No. 2—3. P. 137—153.
- 7.40. *Vavilov V.P., Burleigh D.D.* Review of pulsed thermal NDT: Physical principles, theory and data processing // NDT & E International. 2015. V. 73. P. 28—52.
- 7.41. *Balageas D., Maldague X., Burleigh D., Vavilov V.P., Oswald-Tranta B., Roche J.-M., Pradere C., Carlomagno G.M.* Thermal (IR) and other NDT techniques for improved material inspection // Journal of nondestructive evaluation. 2016. V. 35. P. 18 (17 p.).



- 7.42. Gao B., Woo W.L., Tian G.Y. Electromagnetic thermography nondestructive evaluation: Physics-based modeling and pattern mining // Scientific Reports. 2016. V. 6. P. 25480 (12 p.).
- 7.43. Yang R., He Y. Eddy current pulsed phase thermography considering volumetric induction heating for delamination evaluation in carbon fiber reinforced polymers // Applied Physics Letters. 2015. V. 106. P. 234103—1.
- 7.44. Абрамова Е.В. Тепловой контроль в экспертизе промышленной безопасности // Контроль. Диагностика. 2014. № 3. С. 93—95.
- 7.45. Golovin Yu.I., Tyurin A.I., Golovin D.Yu., Samodurov A.A. Electric Thermal Inspection of Metal Sheets // Technical Physics Letters. 2017. V. 43. No. 10. P. 899—901.
- 7.46. Golovin Yu.I., Tyurin A.I., Golovin D.Yu., Samodurov A.A. Non-stationary thermal flaw detection of coatings of the outer and inner surfaces of metal shells // Technical Physics Letters. 2017. V. 43. No. 12. P. 1128—1131.
- 7.47. Golovin Yu.I., Tyurin A.I., Golovin D.Yu., Samodurov A.A. Characterization of metal shells with backside coating using non-stationary thermography // Russian Physics Journal. 2017. V. 60. No. 12. P. 180—181.
- 7.48. Головин Ю.И., Тюрин А.И., Головин Д.Ю., Самодуров А.А. Новые средства выявления трещин, расслоев и других дефектов в материалах и изделиях методами высокоскоростной термографии // Известия РАН. Серия физическая. 2018. Т. 82. № 9. С. 134—145.
- 7.49. Головин Ю.И., Тюрин А.И., Головин Д.Ю., Самодуров А.А. Термографический контроль изделий новыми методами мультимасштабного анализа нестационарных тепловых полей // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2018. Т. 84. № 6. С. 23—33.
- 7.50. Синев А.И., Морозов А.К., Братчиков Д.Ю. Дефектоскопия магистральных трубопроводов в реальном времени // Территория. Нефтегаз. 2010. № 11. С. 34—35.
- 7.51. Гумеров А.Г., Медведев А.П., Худякова Л.П., Фаритов А.Т., Рождественский Ю.Г. Концепция развития системы технического диагностирования промысловых трубопроводов // Нефтяное хозяйство. 2005. № 1. С. 78—83.
- 7.52. Неразрушающий контроль и диагностика: Справочник / В.В. Клюев, Ф.Р. Соснин, А.В. Ковалев и др.; Под ред. В.В. Клюева. — 3-е изд. — М.: Машиностроение, 2005. — 656 с.
- 7.53. Приборы для неразрушающего контроля материалов и изделий: в 2 кн. / Под ред. В.В. Клюева. — 2-е изд. — М.: Машиностроение, 1986. — 488 с.

- 7.54. *Потапов А.И., Сясько В.А.* Неразрушающие методы и средства контроля толщины покрытий и изделий: Науч.-метод. справ. пособие. — СПб.: Гуманистика, 2009. — 904 с.
- 7.55. *Головин Ю.И.* Наноиндентирование и его возможности. — М.: Машиностроение, 2009. — 312 с.
- 7.56. *Golovin Yu.I.* Nanoindentation and mechanical properties of solids in submicrovolumes, thin near-surface layers, and films: a review // *Physics of the Solid State*. 2008. V. 50. No. 12. P. 2205—2236.
- 7.57. *Головин Ю.И.* Наноиндентирование как средство комплексной оценки физико-механических свойств материалов в субмикрообъемах (обзор) // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2009. Т. 75. № 1. С. 45—59.
- 7.58. *Golovin Yu.I., Tyurin A.I., Aslanyan E.G., Pirozhkova T.S., Vasyukov V.M.* The physical and mechanical properties and local deformation micromechanisms in materials with different dependence of hardness on the depth of print // *Physics of the Solid State*. 2017. V. 59. No. 9. P. 1803—1811.
- 7.59. *Головин Ю.И., Тюрин А.И., Асланян Э.Г., Пирожкова Т.С., Воробьев М.О.* Локальные физико-механические свойства материалов для проведения калибровки наноиндентометров // *Измерительная техника*. 2016. № 9. С. 7—10.
- 7.60. *Viktorov S.D., Kochanov A.N., Golovin Y.I., Tyurin A.I., Shuklinov A.V., Shuvarin I.A., Pirozhkova T.S.* Micro- and nano-indentation approach to strength and deformation characteristics of minerals // *Journal of Mining Science*. 2014. V. 50. No. 4. P. 652—659.
- 7.61. *Головин Ю.И., Тюрин А.И., Викторов С.Д., Кочанов А.Н., Самодуров А.А., Пирожкова Т.С.* Физико-механические свойства и микромеханизмы локального деформирования тонких приповерхностных слоев сложных многофазных материалов // *Известия РАН. Серия физическая*. 2017. Т. 81. № 3. С. 389—393.
- 7.62. *Golovin Yu.I., Tyurin A.I.* Dynamics and micromechanisms of the deformation of ionic crystals in pulsed microindentation // *Physics of the Solid State*. 1996. V. 38. No. 6. P. 1000—1003.
- 7.63. *Головин Ю.И., Иупин Ю.Л., Тюрин А.И.* Скоростная чувствительность твердости кристаллических материалов в условиях динамического наноиндентирования // *ДАН*. 2003. Т. 392. № 3. С. 336—339.
- 7.64. *Головин Ю.И., Иволгин В.И., Коренков В.В., Тюрин А.И.* Динамическое наноиндентирование как метод исследования и характеристики механиче-



- ских свойств материалов в наноразмерном диапазоне // Нанотехника. 2004. № 1. С. 76—78.
- 7.65. Шубочкин А.Е. К вопросу о формализации образов дефектов посредством регрессионной фильтрации // Контроль. Диагностика. 2014. № 9. С. 25—30.
- 7.66. Михеев М.А., Михеева И.М. Основы теплопередачи. — 2-е изд., стереотип. — М.: Энергия, 1977. — 344 с.
- 7.67. Carslaw H.C., Jaeger J.C. Conduction of Heat in Solids. — Oxford University Press, 1959. — 510 p.
- 7.68. Golovin D.Yu. et al. Failure Analysis Eds. Huang Z.-M., Hemeda S. — L., UK: InTechOpen, 2019. P. 125.
- 7.69. Динамические термографические методы неразрушающего экспресс-контроля / Головин Д.Ю., Тюрин А.И., Самодуров А.А., Дивин А.Г., Головин Ю.И.; Под общ. ред. Ю.И. Головина. — М.: ТЕХНОСФЕРА, 2019. — 214 с.
- 7.70. ГОСТ 23630.2—79. Пластмассы. Метод определения теплопроводности. Аппаратура, материалы и реактивы.
- 7.71. Теплофизические характеристики: <http://alkor.net/Products.html>.
- 7.72. ГОСТ 13659—78. Стекло оптическое бесцветное. Физико-химические характеристики. Основные параметры.
- 7.73. Etsell T.H., Flengas S.N. Electrical properties of solid oxide electrolytes // Chem. Rev. 1970. V. 70. No. 3. P. 339—376.
- 7.74. Kharton V.V., Naumovich E.N., Vechev A.A. Research on the electrochemistry of oxygen ion conductors in the former Soviet Union. I. ZrO_2 -based ceramic materials // J. Solid State Electrochem. 1999. V. 3. No. 2. P. 61—81.
- 7.75. Fergus J.W., Hui R., Li X., Wilkinson D.P., Zhang J. (Eds.). Solid oxide Fuel Cells: Materials Properties and Performance. CRC Press. 2016.
- 7.76. Turner M.R., Schuler J.A., Mai A., Penner D. On the conductivity degradation and phase stability of solid oxide fuel cell (SOFC) zirconia electrolytes analysed via XRD // Solid State Ionics. 2014. V. 263. No. 1. P. 180—189.
- 7.77. Kumar A., Jaiswal A., Sanbui M., Omar S. Scandia stabilized zirconia-ceria solid electrolyte ($\text{xSc}_{1-x}\text{CeSZ}$, $5 < x < 11$) for IT-SOFCs: Structure and conductivity studies // Scripta Mater. 2016. V. 121. P. 10—13.
- 7.78. Yamamoto O., Arachi Y., Sakai H., Takeda Y., Imanishi N., Mizutani Y., Kawai M., Nakamura Y. Zirconia based oxide ion conductors for solid oxide fuel cells // Ionics. 1998. V. 4. No. 5—6. P. 403—408.
- 7.79. Badwal S.P.S. Zircoina-based solid electrolytes: microstructure, stability and ionic conductivity // Solid State Ionics. 1992. V. 52. No. 1—3. P. 23—32.

- 7.80. *Kharton V.V., Marques F.M.B., Atkinson A.* Transport properties of solid oxide electrolyte ceramics: a brief review // *Solid State Ionics*. 2004. V. 174. No. 1—4. P. 135—149.
- 7.81. *Gupta M., Shirbhate S., Ojha P., Acharya S.* Processing and conductivity behavior of La, Sm, Fe singly and doubly doped ceria: as electrolytes for IT-SOFCs // *Solid State Ionics*. 2018. V. 320. P. 199—209.
- 7.82. *Badwal S.P.S., Ciacchi F.T., Milosevic D.* Scandia-zirconia electrolytes for intermediate temperature solid oxide fuel cell operation // *Solid State Ionics*. 2000. V. 136. P. 91—99.
- 7.83. *Molenda J., Swierczek K., Zajac W.* Functional materials for the IT-SOFC // *J. Power Sources*. 2007. V. 173. No. 2. P. 657—670.
- 7.84. <https://www.syalons.com/materials/zirconia/> (дата обращения: 21.06.2018).
- 7.85. <https://global.kyocera.com/prdct/fc/list/material/zirconia/zirconia.html> (дата обращения: 21.06.2018).
- 7.86. *Lee W.E., Zhang S.* Melt corrosion oxide and oxide-carbon refractories // *Int. Mater. Rev.* 1999. V. 44. No. 3. P. 77—104.
- 7.87. *Kontis P., Yusof H.A.M., Pedrazzini S., Danaie M., Moore K.L., Bagot P.A.J., Moody M.P., Grovenor C.R.M., Reed R.C.* On the effect of boron on grain boundary character in a new polycrystalline superalloy // *Acta Mater.* 2016. V. 103. P. 688—699.
- 7.88. *Potter A., Sumner J., Simms N.J.* The role of superalloy precipitates on the early stages of oxidation and type II hot corrosion // *Mater. High Temp.* 2018. V. 35. No. 1—3. P. 236—242.
- 7.89. *Suk M.O., Park J.H.* Corrosion behaviors of zirconia refractory by CaO—SiO₂—MgO—CaF₂ slag // *J. Am. Ceram. Soc.* 2009. V. 92. No. 3. P. 717—723.
- 7.90. http://www.rsrefractory.com/refractory_brick/zirconium-brick/zirconia-corundum-brick.html (дата обращения: 21.06.2018).

ГЛАВА 8

СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРО- И НАНОМЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

8.1. Введение

Переход в наноструктурную область в силу специфики исследуемых объектов требует либо адаптации к нанометровому масштабу характерных размеров объектов испытаний, либо разработки принципиально новых, не похожих на традиционно используемые подходов [8.1]. Не в последнюю очередь это относится к механическим свойствам.

Все механические свойства можно весьма условно разделить на макро-, микро- и наномасштабные, ориентируясь в основном на характерные размеры R^* образца, области испытания или внутренней микроструктуры (рисунок 8.1). Помимо чисто формального деления на эти три группы (нано- < 100 нм, микро- ~ 1 мкм и макро- $\gg 1$ мкм), можно провести и более физически обоснованную классификацию. В наноразмерной области естественными пределами роста прочности являются теоретические пределы на растяжение σ_{th} или на сдвиг τ_{th} . Их величины определяются природой и энергией химической связи атомов в данном материале. Классические и квантовые подходы к определению теоретического предела прочности дают схожие результаты: $\sigma_{th} \approx 0,1E$ и $\tau_{th} \approx 0,1G$, где E и G — модули упругости на растяжение и на сдвиг соответственно. По мере приближения к этим пределам со стороны больших размеров (при $R^* < 20\text{—}50$ нм) механические характеристики становятся все менее предсказуемыми. Прочность может асимптотически приближаться к теоретическому пределу, а может и падать с уменьшением характерного размера R^* , достигнув экстремума при некотором оптимальном его

значении. Это наименее исследованная и наиболее интересная область. В хорошо изученном интервале R^* от десятых долей микрометра (субмикрометровая область) до десятков микрометров (микрометровая область) падающую зависимость прочности σ_b (предела текучести σ_y) от R^* хорошо описывает эмпирический закон Холла — Петча: $\sigma_y = \sigma_0 + k(R^*)^{-n}$, где σ_0 и k — материальные константы, $n \approx 0,5$ [8.2]. Под R^* здесь может подразумеваться как характерный размер микроструктуры (например, размер зерен), так и внешний размер образца (диаметр волокна, толщина пленки и т.п.). Закономерности Холла — Петча хорошо описывают поведение микрокристаллических твердых тел, но практически не работают в аморфах и стеклах, поскольку в них отсутствует кристаллическая структура. В макрошкале обычно наблюдается относительно слабая зависимость механических свойств от размерного фактора. Она удовлетворительно описывается теорией Вейбула [8.3], учитывающей нарастание вероятности появления крупных дефектов в образце с увеличением его размеров. В аморфных твердых телах эта зависимость простирается в сторону малых размеров вплоть до нанобласти (см. рисунок 8.1).

В настоящее время отсутствуют универсальные методы и средства для мультимасштабных механических испытаний, покрывающие весь широчайший диапазон размеров от нано- до макро- (8—9 порядков величины). Для определения механических свойств в макро- и микрошкале существует ряд стандартизованных методик и аппаратных средств, которые с успехом применяются и для характеристики керамических материалов (испытательные машины, ударные копры, индентометры и др.). Эти методы рутинно используются в исследовательских и производственных лабораториях многие десятки лет, они хорошо описаны в литературе, и мы не будем на них останавливаться здесь.

Для субмикро- и наношкалы в конце прошлого века были разработаны методики и приборы, во многом повторяющие традиционные принципы и подходы. Как и в макроиспытаниях, они непрерывно регистрируют деформацию образца под действием приложенной силы, но способны делать это с очень высоким разрешением (доли нанометров и наноьютонов соответственно). Поскольку первоначально они были применены для испытаний методом локального нагружения — инденти-

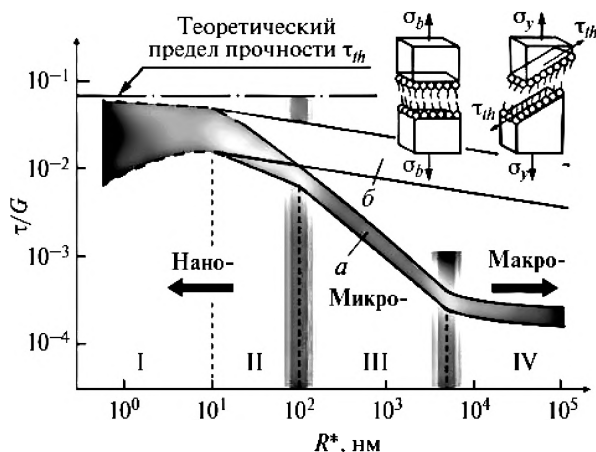


Рис. 8.1. Схематическое изображение зависимости механических характеристик твердых тел от определяющего размера объекта: a — кристаллические материалы. Верхние значения соответствуют зависимости твердости, предела прочности от поперечных размеров образца или области локального деформирования монокристаллических материалов, нижние — отвечают зависимости предела текучести от размеров зерна или образца; b — аморфные материалы. I — плохо исследованная область с $R^* \leq 10$ нм; I + II — наномасштабная область; III — микромасштабная область действия закона Холла — Петча в поликристаллах; IV — область проявления статистических масштабных эффектов, согласующаяся с теорией Вейбула (для аморфных материалов сливающаяся с областью III); G — модуль сдвига; τ — сдвиговые напряжения. На врезке показаны схемы определения теоретических пределов прочности на растяжение σ_{th} и на сдвиг τ_{th} . Адаптировано из [8.4]

рования, то получили обобщенное название «наноиндентирование», хотя в настоящее время это разросшееся семейство методов не ограничивается только локальным нагружением. Сам термин «наноиндентирование» появился в научных публикациях в середине 80-х годов прошлого века [8.5]. Во второй трети XX века ее теоретически обосновали и развили специалисты из СССР [8.6—8.9], а затем компьютеризировали и придали современный вид инженеры из США и Великобритании [8.10, 8.11]. К настоящему времени эти методы и аппаратура приобрели большую по-

пулярность и продолжают развиваться. Достаточно сказать, что в мировой литературе имеется несколько десятков тысяч публикаций, использующих или развивающих технику наноиндентирования, а некоторые ключевые статьи и обзоры имеют по много тысяч ссылок. К преимуществам обычного индентирования (неразрушающий метод, позволяющий набирать большую статистику на одном образце, возможность испытывать образцы малых размеров, низкие затраты на пробоподготовку или полное их отсутствие, локальность, экспрессность и др.) наноиндентирование добавляет способность определять механические свойства в nanoшкале и исследовать размерные эффекты в них. Ниже рассмотрены особенности и возможности этого семейства методов наномеханических испытаний и наиболее распространенные направления их приложения.

8.2. Локальные методы силового тестирования

Международные стандарты ISO 14577 [8.12] и ASTM E140—07 [8.13], как и их отечественный аналог [8.14], принятые несколько лет назад, формально выделяют в подобных испытаниях три диапазона: макро- ($2 \text{ Н} \leq P \leq 30\,000 \text{ Н}$), микро- ($P < 2 \text{ Н}$, $h > 20 \text{ нм}$) и нано- ($h \leq 20 \text{ нм}$), где P — сила вдавливания индентора, h — глубина отпечатка. Кроме того, по скорости приложения нагрузки и продолжительности испытания t^* методы индентирования обычно считают квазистатическими, если $t^* \gg 1 \text{ с}$, или динамическими, если $t^* \ll 1 \text{ с}$.

Конечно, данные критерии отнесения ситуации к макро-, микро- или наномасштабу, статическим или динамическим испытаниям весьма формальны, так как не содержат каких-либо принципиальных оснований. Более физически обоснованной ситуация становится, если принять во внимание характер изменения твердости в зависимости от приложенной к индентору силы P (или глубины отпечатка h), долю пластической деформации в общей (с учетом вклада упругой) и, что важнее всего, ее доминирующие микромеханизмы (рисунок 8.2).

Как следует из рисунка 8.2, отклик на локальную нагрузку на первой стадии обусловлен чисто упругой деформацией. По мере дальнейшего

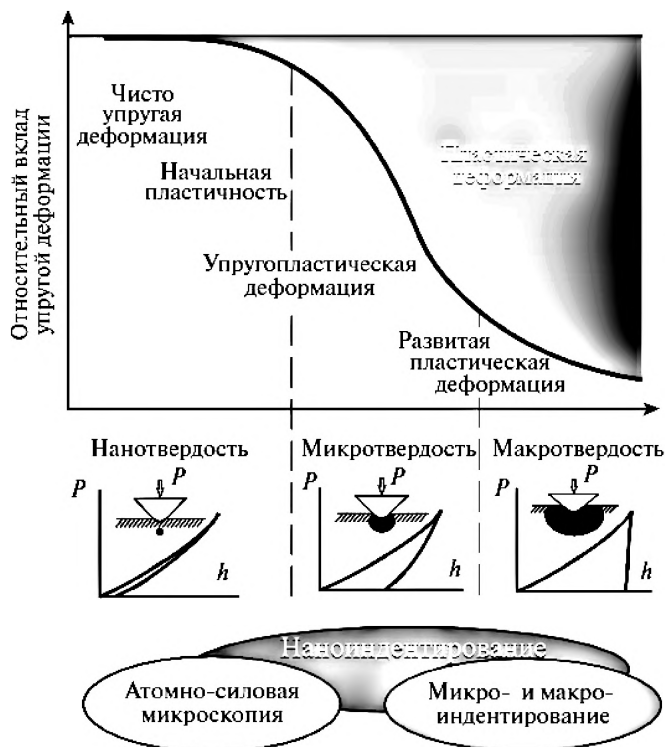


Рис. 8.2. Схематическое изображение изменения твердости и относительного вклада пластической деформации в формирование отпечатка по мере роста силы вдавливания P и смены соответствующих стадий процесса погружения индентора в материал. Заливка в нижнем ряду рисунков означает пластически сформированную область. Адаптировано из [8.4]

роста P на второй стадии развивается начальная пластическая деформация, постепенно или скачками увеличивающая свою долю в общей. Растущая пластическая деформация существенно искажает поле упругих напряжений под индентором. Реализация режима развитой пластической деформации при испытаниях острым индентором обычно требует силы от десятков до тысяч миллиньютон, чему отвечает глубина погру-

жения индентора $\sim 0,1 \dots 10$ мкм. Наконец, при $P \gg 1$ Н и $h \gg 10$ мкм возникает макроотпечаток с поперечником около 1 мм, который носит преимущественно необратимый пластический характер. Его анализируют традиционными методами оптических измерений. В макрообласти, которую можно считать размерно независимой (или слабо размернозависимой в духе статистической теории Вейбула [8.3]), роль пластической деформации является определяющей.

Можно заметить, что с уменьшением масштаба деформации для ее регистрации требуются все более чувствительные методы измерения. Для измерения нанотвердости используют приборы, имеющие разрешающую способность по перемещению порядка 0,1 нм, а по нагрузке — десятков нано뉴тонов [8.15]. Высокая чувствительность таит в себе как множество новых возможностей, так и ряд подводных камней. В совокупности это позволяет определить цель настоящей главы — описать теоретические и экспериментальные основы для определения локальных механических характеристик керамик, керамических покрытий и других материалов в нано- и субмикрометровой шкале.

С общей точки зрения тест на твердость заключается в нанесении на поверхности материала отпечатка жестким и твердым индентором правильной геометрической формы и его погружении в материал силой заданного профиля. Индентор может иметь разные геометрические формы, такие как сфера, конус или правильная пирамида (Виккерса, Берковича, Бирбаума, Кнуппа) [8.4, 8.15—8.20]. Нагрузка на зонд-индентор может быть выбрана в диапазонах нано-, микро- или макроиндетирования, что позволяет изучать локальные или глобальные механические свойства материала [8.21].

Первый легко реализуемый технически количественный метод определения твердости был предложен в начале XX века шведским инженером И. Бринеллем. Много десятков лет этот метод был весьма популярным средством экспресс-анализа механических свойств [8.22—8.24]. Твердость находили по соотношению, предложенному Бринеллем:

$$H_B = P/A, \quad (8.1)$$

где $A = \pi D(D - \sqrt{D^2 - d^2})/2$ — площадь поверхности отпечатка, D — диаметр шара-индентора, d — диаметр отпечатка.

Эмпирически установлено, что для пластичных металлов предел текучести σ_y составляет $\sim H_B/3$. Позднее Мейер предложил более осмысленное определение твердости H_M как среднее давление в контакте при испытании, в соответствии с чем

$$H_M = P/A_c, \quad (8.2)$$

где A_c — площадь проекции отпечатка на плоскость, нормальную к усилию вдавливания. В частности, для сферического отпечатка $A_c = \pi d^2/4$. Для измерения твердости по Бринеллю обычно приходится прикладывать силу вдавливания в диапазоне от 300 Н до 30 кН. Для керамики это неприемлемо. Нагрузку вблизи нижнего края этого интервала широко используют лишь при измерении вязкости разрушения K_{Ic} керамик методом индентирования посредством алмазной пирамиды Виккерса. На рисунке 8.3 в качестве примера показан отпечаток пирамиды Виккерса в керамике состава 5,5 мол.% CeO_2 —2 мол.% Y_2O_3 — ZrO_2 с рекордным значением $K_{Ic} > 25 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ [8.25].

Для измерения микротвердости H_u нагрузку уменьшают до величины $\sim 1 \text{ Н}$, а шарик заменяют алмазной пирамидкой, позволяющей локализовать нагружение в области порядка нескольких кубических микрометров [8.26]. Во второй половине прошлого века в различных инду-

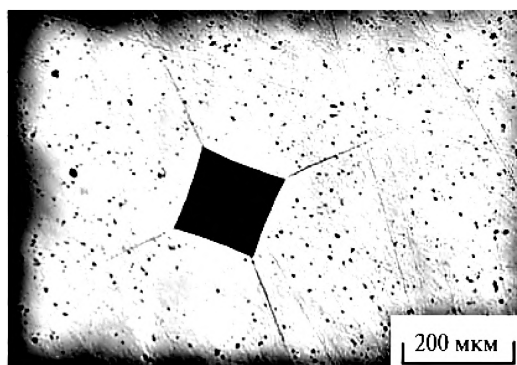


Рис. 8.3. Отпечаток индентора Виккерса, полученный под нагрузкой $P = 294 \text{ Н}$ в керамике 5,5 мол.% CeO_2 —2 мол.% Y_2O_3 — ZrO_2 с рекордным значением вязкости разрушения $K_{Ic} = 25 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$. Адаптировано из [8.25]

стриальных странах было разработано и изготовлено несколько десятков тысяч приборов для измерения микротвердости. В нашей стране большой популярностью пользовался микротвердомер ПМТ-3 [8.27, 8.28]. С помощью подобных приборов величину H_μ определяют по диагонали d восстановленного отпечатка, получаемого после вдавливания четырехгранной алмазной пирамидки Виккерса известной нагрузкой P . После разгрузки отпечатка его размер измеряют в микроскопе и затем определяют твердость по формуле

$$H_\mu = 1,8544P/d^2. \quad (8.3)$$

Если для определения микротвердости использованы индентор Виккерса и формула (8.3), то полученную величину называют твердостью по Виккерсу и обозначают H_V .

Следует иметь в виду, что твердость не является физической константой материала, а представляет собой сложное свойство, зависящее как от его прочности и пластичности, так и от метода и средств измерения. Для испытаний на твердость требуются специальные зонды — инденторы, которым стараются придать правильную геометрическую форму. Использование инденторов, аттестованных по геометрии с высокой точностью, — залог успеха методов тестирования на твердость. Методы испытаний на твердость регламентированы рядом международных [8.12, 8.13] и российских [8.14, 8.29—8.31] стандартов для инденторов различной формы (трехгранной пирамиды Берковича, четырехгранной пирамиды Виккерса, угла куба, ромба Кнуппа, конуса, сферы и т.д.) при допустимых масштабах локальной деформации от макро- до наноразмеров.

8.3. Инструментальное индентирование — метод Оливера — Фарра

Рассмотренные выше методы позволяют определить твердость по линейным размерам остаточного отпечатка. Однако такая методология оказывается сильно зависимой от человеческого фактора. Для исправления этого недостатка еще в 1953 году П. Гродзинским был предложен метод вдавливания алмазного индентора с одновременной непрерывной



регистрацией электронными средствами величины нагрузки $P(t)$ и глубины отпечатка $h(t)$ [8.32]. Как уже отмечалось, до 80-х годов прошлого столетия основной вклад в развитие этого метода был внесен усилиями отечественных материаловедов (В. Алехин, С. Булычев, Г. Калей, Ю. Мильман, А. Терновский, М. Шоршоров и др.) [8.6—8.9]. Первоначально он получил название метод кинетической твердости. В зарубежной литературе для аналогичных методов использовали целый набор наименований-синонимов: *depth-sensing indentation*, *depth-sensing testing*, *instrumented indentation*, *mechanical properties microprobe*, *ultra-low-load indentation* [8.10, 8.11, 8.33]. Несмотря на то что идея метода непрерывной регистрации силы и глубины внедрения была предложена и развивалась сначала в СССР, первые полноценные приборы, реализующие его, были построены в Оксфорде (Великобритания) [8.10] и Окридже (США) [8.11].

С начала 1990-х годов в США, Японии, Великобритании, Германии, Швейцарии, Австралии наноиндентометры серийно выпускаются ведущими фирмами, специализирующимися в области создания прецизионной измерительной техники (рисунок 8.4). В те же сроки рядом авторов [8.35—8.37] предлагались различные методы обработки P - h -диаграмм с целью корректного извлечения величин твердости H и модуля Юнга E . В итоге многочисленных проверок и сопоставлений материаловедческое сообщество признало наиболее универсальным и удобным для индентирования пирамидальными инденторами метод У. Оливера и Дж. Фарра (МОФ) [8.38, 8.39]. Он дает возможность корректно определять величины H , E и другие характеристики материала с учетом реального притупления в вершине пирамидального индентора, упругого прогиба поверхности в области контакта, жесткости силового контура прибора, дрейфов и др. [8.40].

На рисунке 8.5 представлена схема определения параметров отпечатка индентора Берковича для общего случая упругопластического контакта согласно МОФ.

Измеряемое в эксперименте смещение индентора складывается из истинной глубины отпечатка h_p при максимальной нагрузке на индентор и величины упругого прогиба поверхности образца по контуру отпечат-



Рис. 8.4. Внешний вид наноиндентометров: *а* — NanoIndenter® G200, производимый фирмой Agilent (США); *б* — Hysitron TI-950. Адаптировано из [8.34]

ка h_e , то есть $h_{\max} = h_p + h_e$. Соответственно, величина h_e , необходимая для вычисления A_c и последующего определения H , находится из выражения

$$h_e = h_{\max} - \eta P_{\max}/S, \quad (8.4)$$

где коэффициент $\eta = 0,72$ (для поршня с плоским торцом $\eta = 1$, для параболоида вращения $\eta = 0,75$) [8.41], а жесткость контакта $S = dP/dh$ определяется непосредственно из P - h -диаграммы. Это дает возможность рассчитать истинную глубину отпечатка h_p .

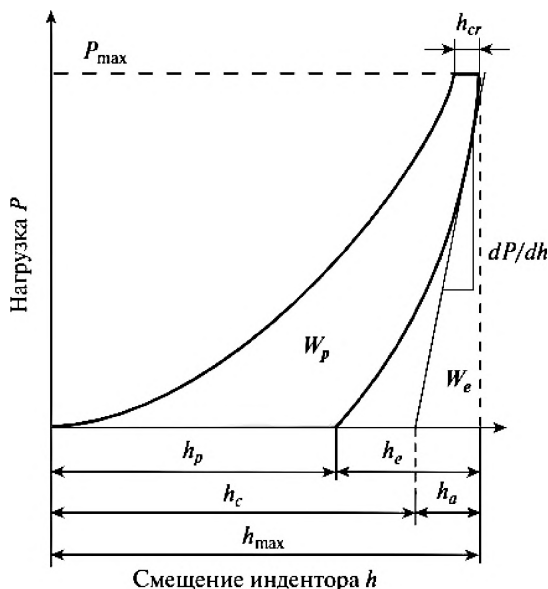


Рис. 8.5. Анализ диаграммы нагружения по методу Оливера — Фарра. Здесь h_e — упругое восстановление, h_p — глубина остаточного отпечатка при максимальной нагрузке на индентор, h_a — упругий прогиб поверхности образца, h_{\max} — максимальная глубина отпечатка при максимальной нагрузке P_{\max} , h_{cr} — деформация ползучести при $P = \text{const}$, W_p — работа пластической деформации при формировании отпечатка, W_e — работа упругой деформации, $dP/dh = S$ — жесткость в контакте индентор-образец. Адаптировано из [8.4]

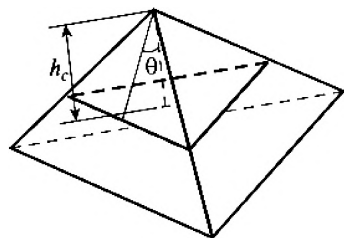
Из геометрических соотношений для идеального индентора Берковича следует:

$$A_c = 3\sqrt{3}h_p^2 \tan^2 \theta = 24,5h_p^2, \quad (8.5)$$

где $\theta = 65,3^\circ$ — половинный угол при вершине индентора. Это дает возможность рассчитать твердость непосредственно по формуле Мейера (8.2) из P - h -диаграммы с учетом всех особенностей процесса формирования отпечатка. Внешний вид и геометрия индентора Берковича представлены на рисунке 8.6.



а



б

Рис. 8.6. СЭМ-сканирование с высоким увеличением кончика алмазного индентора Берковича (а) и схема геометрии индентора (б). Площадь проецируемого контакта (A_c), показан серым, θ — половинный угол при вершине, h_c — глубина периметра контакта, измеренная от вершины индентора. Адаптировано из [8.42]

Упругий модуль материала может быть получен из выражения для жесткости контакта $S = dP/dh$ в любой точке разгрузочной кривой:

$$E_r = \frac{0,5(dP/dh)}{(A_c/\pi)^{0,5}} = \frac{dP/dh}{2h_p\beta\sqrt{\pi/24,56}}, \quad (8.6)$$

где $\beta = 1,034$ — поправочный коэффициент Кинга для индентора Берковича [8.41], E_r — приведенный модуль Юнга.

Приведенный модуль Юнга E_r для пары материал — индентор должен быть известен:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu_s^2}{E_s} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i}, \quad (8.7)$$

где ν — коэффициент Пуассона, индексы s и i относятся к исследуемому материалу и материалу индентора соответственно.

Необходимо отметить, что простое графическое дифференцирование разгрузочной ветви P - h -диаграммы для определения S пригодно

лишь для узкого круга материалов, так как при этом декларируется чисто упругий характер процесса разгрузки индентора, а закон Гука при этом практически не выполняется [8.43]. Степень отклонения кривой разгрузки от линейности определяется характером материала: для большинства мягких и пластичных металлов она обычно не превосходит 2—5%, тогда как для стекол, керамик, ковалентных кристаллов, аморфных металлических сплавов и квазикристаллов нелинейность может достигать 75%. По этой причине линейная аппроксимация верхней части разгрузочной кривой весьма неточна.

В МОФ [8.38, 8.39] предложено определять величину S по аппроксимирующей степенной функции вида

$$P = k_i(h_{\max} - h_r)^m, \quad (8.8)$$

где k_i и m — материалыные константы.

Откуда следует, что

$$S = mB(h_{\max} - h_r)^{m-1}. \quad (8.9)$$

Весьма полезным для анализа P - h -диаграммы оказывается и отношение P к S^2 , которое не зависит от глубины отпечатка, контактной площади, наличия навалов («pile up») и провалов («sink in») материала (рисунок 8.7):

$$\frac{P}{S^2} = \frac{\pi}{(2\beta)^2} \frac{H}{E_r^2}. \quad (8.10)$$

Из него можно вычислить величину H или E_r , если одна из них известна [8.44]. Из-за более сильной зависимости P/S^2 от E , чем от H , целесообразно использовать (8.10) для определения E по известному H .

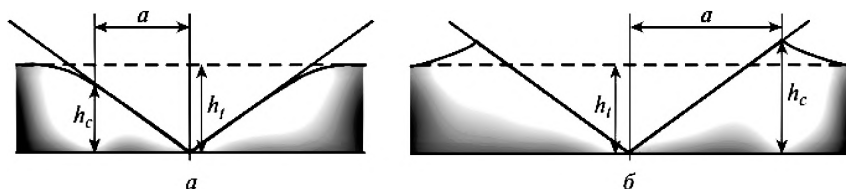


Рис. 8.7. Схема формирования «sinking-in» (a) и «pilling-up» (b) по периметру отпечатка индентора. Адаптировано из [8.45]

Существенная составляющая МОФ — способ учета реальной геометрии кончика индентора. В наноиндентировании площадь контакта A_c , соответствующая глубине отпечатка h_p , вычисляется из геометрических соображений. Определение твердости по глубине отпечатка без учета того обстоятельства, что любой реальный пирамидальный индентор имеет в вершине некоторое притупление, приводит к сильному завышению величины H при малых h . Это и являлось главной причиной ошибочной интерпретации данных на начальном этапе развития метода непрерывного вдавливания. Для устранения подобных артефактов необходимо учесть притупление кончика индентора и его влияние на реальную площадь контакта с испытуемым образцом. Обычно это осуществляют с помощью экспериментально определяемой индивидуальной функции площади контакта от глубины погружения для данного индентора.

Разработано несколько способов расчета функции площади для конкретного индентора. Рассмотрим процедуру калибровки по пробным отпечаткам, предлагаемую в МОФ [8.38, 8.39]. Она осуществляется по результатам нескольких десятков измерений нанотвердости на эталонных материалах (наиболее распространенный изотропный материал — плавленый кварц) во всем диапазоне рабочих нагрузок [8.46, 8.47].

Так как приведенный модуль Юнга определяется согласно (8.7), то площадь контакта равна

$$A_c = \frac{\pi S^2}{4E_r^2} \quad (8.11)$$

для каждого значения нагрузки. Далее строится график зависимости $A_c = f(h_p)$. Если бы индентор был идеальным, эта зависимость была бы квадратичной:

$$A_c = 24,5h_p^2. \quad (8.12)$$

Для реального индентора получаемая экспериментально зависимость $A_c = f(h_p)$ аппроксимируется кривой вида

$$A_c = C_0 h_p^2 + \sum_{i=1}^n C_i h_p^{1/m}, \quad (8.13)$$

где $m = 1, 2, 4, 8, 16, 32$. Коэффициент $C_0 = 24,5$ (для идеального индентора Берковича), а остальные коэффициенты C_i подбираются из условия наилучшего соответствия получаемой зависимости экспериментальной кривой.

Периодически необходимо проводить перекалибровку индентора, так как он постепенно притупляется, особенно при массовых испытаниях твердых и сверхтвердых материалов.

Таким образом, можно утверждать, что МОФ получил широкое распространение, хотя он и не свободен от очевидных недостатков и погрешностей, нарастающих по мере роста пластичности материала. Они обусловлены тем, что при расчете H и E используют данные, полученные не прямыми измерениями, а откорректированные в соответствии с принятой моделью поведения материала при локальном нагружении. В частности, контактная площадь A_c в формулах (8.2) и (8.11), которая играет ключевую роль во всех последующих вычислениях, находится путем обработки кривой разгрузки на P - h -диаграмме по тому или иному алгоритму. Ее наклон зависит от отношения σ_y/E , при уменьшении которого точность определения A_c падает. Большую роль при этом играют навалы материала вокруг отпечатка, что приводит к увеличению реальной величины A_c по сравнению с расчетной, а следовательно, к завышению H и E , тем более сильному, чем меньше коэффициент деформационного упрочнения [8.45]. Тем не менее МОФ и ее модификации обычно дают вполне приемлемые результаты, особенно при испытании жестких материалов, таких как керамики [8.48—8.50].

8.4. Масштабный эффект в твердости

Одна из проблем, с которой сталкиваются специалисты при испытании керамик на твердость, — масштабный эффект. Феноменологически масштабный эффект при индентировании (Indentation Size Effect, ISE) проявляется в зависимости числа твердости от размеров (или глубины) отпечатка. В подавляющем большинстве однородных материалов твердость растет с уменьшением глубины отпечатка, хотя в наномасштабе воз-

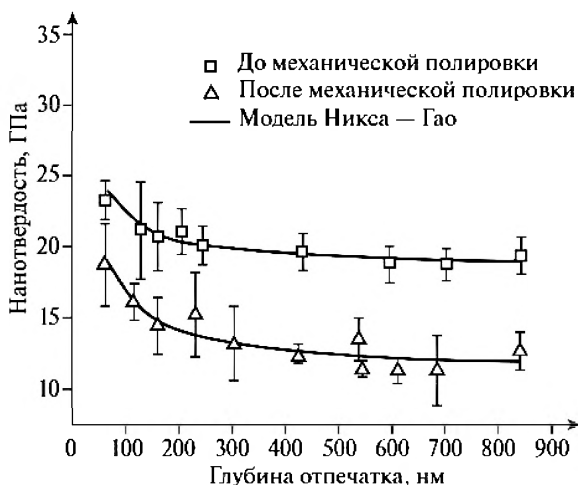


Рис. 8.8. Масштабный эффект в твердости керамики Al_2O_3 до и после механической обработки. Сплошная линия соответствует модели ISE Никса — Гао [8.53]

можно и обратное явление. Зависимость $H(h)$ для градиентных материалов, однослойных и многослойных приповерхностных структур, пористых сред и т.п. не может сама по себе рассматриваться как ISE, поскольку она включает изменение свойств материала по глубине. В вопросе о природе и механизмах ISE полной ясности и согласия нет до сих пор — в литературе обсуждается более десятка возможных причин его проявления.

Его связывают, в частности, с такими причинами, как деформационное упрочнение, влияние шероховатости поверхности (рисунок 8.8), образование навалов и провалов материала вокруг отпечатка, влияние формы индентора и анизотропии кристаллов и т.д. [8.51]. Основные соотношения ISE, собранные в таблице 8.1 [8.52], датируемые с 1885 года по настоящее время, были предложены для описания зависимости H от P в двух случаях: а) как функция диагонали отпечатка индентора d ; б) как функция глубины отпечатка h .

Следует различать две принципиально отличные группы причин ISE, наблюдаемые при наноиндентировании. Первая обусловлена объектив-

Таблица 8.1. Зависимости для масштабного эффекта в твердости

Полиномиальный закон, формула	Год	Градиент пластической деформации, формула	Год
$P = A_0 \cdot d^2$	1885	$\frac{H}{H_0} = \sqrt{1 + \frac{h^*}{h}}$	1998
$P = A_1 \cdot d^n$	1908	$\frac{H}{H_0} = 1 + \sqrt{\frac{h^*}{h}}$	1999
$P - W = A_2 \cdot d^2$	1973	$H = H_0 \sqrt{1 + \frac{h^*}{h}} + H_1$ $H = H_0 \left(1 + \sqrt{\frac{h^*}{h}} \right) + H_1$	2001
$P = c_0 + c_1 \cdot d + c_2 \cdot d^2 + \dots + c_n \cdot d^n$	1973		
$P = A_3 \cdot (d + d_0)^2$	1989		
$P = A_4 \cdot d + B_4 \cdot d^2$	1993		
$P \cdot d = w_1 \cdot d^2 + w_2 \cdot d^3$	1999	$H_1 = g \cdot \frac{f}{h}$	2001
$P = c_0 + c_1 \cdot d + c_2 \cdot d^2$	2002	$\left(\frac{H}{H_0} \right)^\beta = 1 + \left(\frac{h^*}{h} \right)^{\beta/2}$	2004

но происходящими изменениями физической природы деформации при уменьшении размеров отпечатка. Она представляет собой интересное поле для исследования и является ценным источником информации о влиянии размеров на механизмы пластической деформации. Эта группа особенно актуальна для нано- и субмикроразмерной области с привлечением концепции геометрически необходимых дислокаций, введенных Наем [8.54]. Развивая и углубляя представления Ная, Никс и Гао [8.53] установили важное соотношение между микротвердостью и глубиной отпечатка в кристаллических твердых телах. Но оно не всегда работает в наноразмерной области, поскольку было выведено для инденторов идеализированной формы с острой вершиной. Вторая группа причин имеет чисто методическое происхождение и скорее относится

к артефактам. Искусство экспериментатора состоит в способности свести их к минимуму. Обычно для этого достаточно учесть несовершенство формы индентора и влияние *pile-up* и *sink in*. Это имеет особую актуальность для керамических материалов [8.55—8.57].

Поскольку обобщенной структурной теории твердости до настоящего времени не существует, то отсутствует и ясное понимание механизмов ISE. К тому же, вероятно, в разных материалах и условиях испытания, в сильно отличающихся интервалах h доминируют различные физические причины масштабной зависимости твердости, хотя многие из них приводят к похожим зависимостям $H(h)$ типа $H = H_0(1 + a_1/\sqrt{h})$ или $H_0(1 + a_2/h)$, которые одинаково хорошо аппроксимируют экспериментальные данные. В интервале $0,1 \text{ мкм} \leq h \leq 10 \text{ мкм}$ градиентная теория пластичности не противоречит большинству квалифицированно полученных экспериментальных данных. В области $h \geq 100 \text{ мкм}$, где практически отсутствует ISE, адекватное описание дает обычная дислокационная теория пластичности. При $h \leq 100 \text{ нм}$ имеются существенные противоречия и расхождения с любой моделью, что отражает современное состояние теории механических свойств твердых тел в наномасштабе [8.58].

8.5. Динамическое наноиндентирование — метод CSM

Еще один интересный аспект в механических свойствах керамик — динамический отклик на совместное действие квазистатической нагрузки и малоамплитудных гармонических осцилляций (рисунок 8.9). В этом методе задаваемый профиль силы $P(t)$ модулируют малоамплитудным гармоническим возмущением

$$P(t) = P_a \sin \omega_{\text{csm}} t, \quad (8.14)$$

где $P_a \ll P_{\text{max}}$ — амплитуда, ω_{csm} — частота вынужденных осцилляций нагрузки соответственно [8.38, 8.39, 8.59]. С помощью синхронного детектора на частоте возбуждения регистрируют деформационный отклик

$$\Delta h = \Delta h_a \sin(\omega_{\text{csm}} t - \theta), \quad (8.15)$$

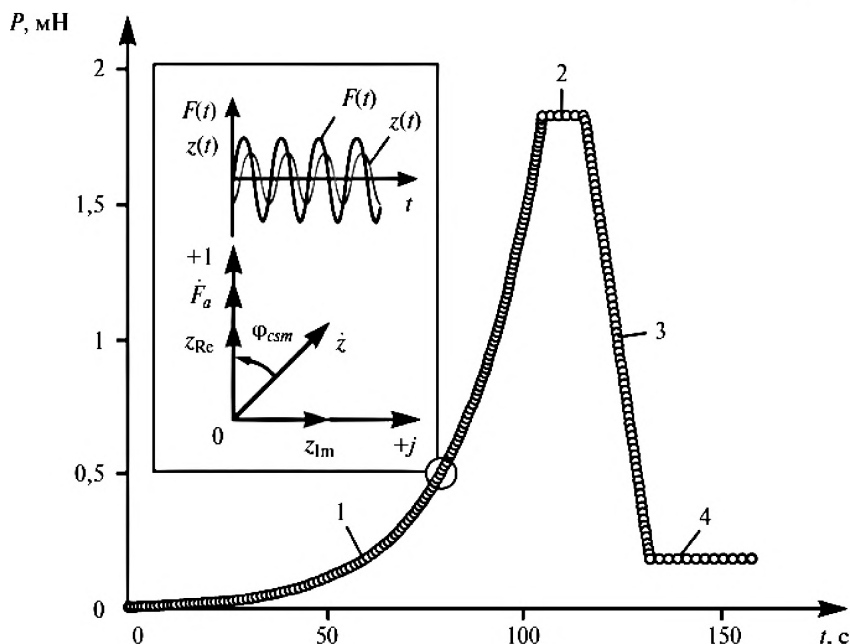


Рис. 8.9. Типичный профиль нагружения при динамическом наноиндентировании: 1 — кривая активного нагружения, 2 — выдержка при постоянной нагрузке, 3 — кривая разгрузки, 4 — стадия определения температурного дрейфа. На вставке — принцип действия CSM моды. Здесь z_{Re} и z_{Im} — действительная и мнимая части осцилляций смещения. Адаптировано из [8.62]

где Δh_a — амплитуда вынужденных колебаний (рекомендуемое значение — не больше 1 нм [8.60]), θ — угол сдвига фазы колебаний деформации по отношению к осцилляциям вынуждающей силы. Отношение комплексных амплитуд и дает комплексное значение гармонической контактной жесткости S_g^* , которая регистрируется непрерывно по мере погружения и подъема индентора. По этой причине подобные методы получили в англоязычной литературе название Continuous Stiffness Measurement (CSM), т.е. непрерывное измерение жесткости [8.61].

Действительная часть S комплексной жесткости S^* соответствует чисто упругому отклику и содержит информацию о модуле Юнга:

$$S = \left[\frac{1}{\frac{P_a}{\Delta h_a} \cos \theta - (S_s - m\omega_0^2)} - \frac{1}{S_f} \right]^{-1}, \quad (8.16)$$

а мнимая часть D определяется диссипативными процессами под индентором

$$D = \frac{P_a}{\Delta h_a \omega_0} \sin \theta - D_s, \quad (8.17)$$

главным образом динамикой дефектов микроструктуры в зоне деформации [8.63—8.66]. Здесь m — масса подвижных частей прибора, ω_0 — собственная частота колебаний подвески, S_f — жесткость силовой рамы прибора, S_s — жесткость подвеса, D — коэффициент демпфирования в нагруженной области образца, D_s — коэффициент демпфирования собственных колебаний подвески. За счет возможности варьирования ω_{CSM} метод позволяет оценить времязависимые свойства материала вдоль всей P - h -диаграммы. При этом открывается возможность определять упругие и демпфирующие константы материала в функции от скорости деформирования, толщины исследуемого слоя [8.67—8.70].

С момента, когда У. Оливер и Дж. Песика запатентовали метод CSM [8.71], и до наших дней продолжается дискуссия о том, в какой мере этот метод соответствует международным стандартам наноиндентирования [8.12—8.14]. У разных авторов значение твердости, измеренной методом CSM, может оказаться как выше [8.72], так и ниже [8.73] твердости по МОФ для одного и того же материала. Это противоречие разрешается как для сферических [8.18, 8.74—8.76], так и для пирамидальных [8.60, 8.62] инденторов, если считать, что гармонические осцилляции с амплитудой $z \leq 1$ нм не оказывают измеряемого воздействия на твердость в пятне контакта. В большинстве материалов результатом воздействия осцилляций CSM на материал является его разупрочнение в зоне наноконтакта [8.62, 8.77—8.82], величина которого критически зависит от

амплитуды и частоты как в мягких металлах [8.83], так и в жестких керамиках [8.84].

Дальнейший анализ данных CSM совместно с изучением микроструктуры позволяет пролить свет на механизмы локальной деформации [8.85]. Для этого привлекают различные реологические модели среды, теории взаимодействия и движения структурных дефектов — точечных, дислокаций, их комплексов и т.п. [8.86].

8.6. Одноосное деформирование микростолбиков

В последнее время все большую популярность приобретают работы по одноосному деформированию микростолбиков (в том числе и керамических) *in situ* в колонне электронного микроскопа [8.87—8.90]. Вообще, нитевидные кристаллы, висеры в форме иголок и волокон, имеющие диаметр от долей до нескольких десятков микрометров и большое отношение длины к диаметру (обычно более 100), впервые начали тестировать на механические свойства более 50 лет назад. В таких образцах обычно регистрировали повышенную прочность [8.91]. Это были одни из первых демонстраций размерных эффектов в прочности в субмикро- и микрошкале, являющиеся идеологическими предшественниками современных испытаний микро- и наностолбиков, сформированных в объемном образце с помощью сфокусированного ионного пучка (FIB).

Интерес к их свойствам обусловлен не в последнюю очередь различной природой дефектов в микро- и макрообразцах. За счет этого, например, прочность на сжатие для микростолбиков из 3Y-TZP керамики (6,5—9,3 ГПа) значительно превосходит прочность для макро-столбиков (3,5—4,3 ГПа) при изменении диаметра на порядок величины (с 0,3 до 3,3 мкм) [8.87]. Благодаря столь высоким напряжениям активируются дислокационные механизмы пластической деформации, что приводит к явным изменениям формы и деформациям разрушения ~7%, что в 4 раза больше, чем в макроскопических тестах для тех же 3Y-TZP керамик. В то время как предел текучести для пластической де-

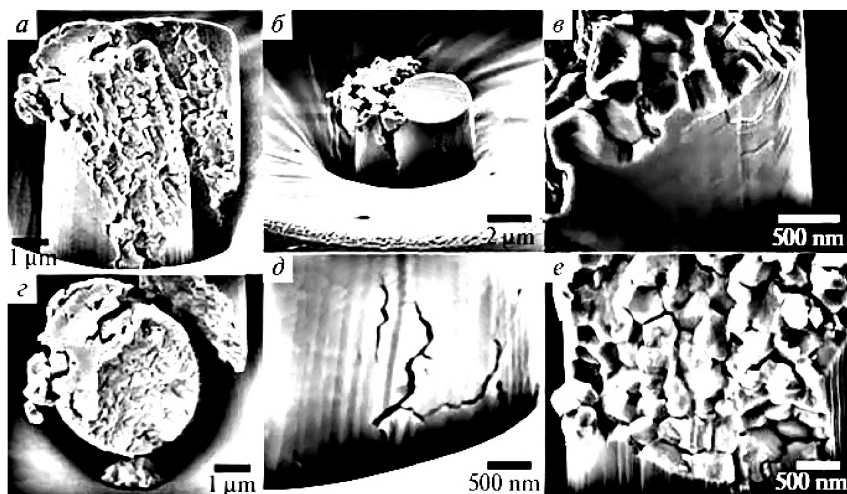


Рис. 8.10. Внешний вид керамических 3Y-TZP микростолбиков диаметром 3,3 мкм после их разрушения: *а* и *с* — поверхность разлома микростолбика при наличии растущих межзеренных микротрещин; *б* и *д* — внешняя поверхность второго столбика, свидетельствующая о скрещивании трещин и образовании крыльев трещин; *е* и *е* — данные о поверхности трещины из других двух столбиков, где в некоторых областях наблюдается пилообразный контур, индуцированный полосами трансформации. Адаптировано из [8.87]

формации в среднем составляет ~ 3 ГПа, в микростолбиках скачки деформации обнаруживаются значительно ниже этого уровня при уменьшении диаметра столбика. Трансформационно-индуцируемая пластичность является основным механизмом пластической деформации, который не вызывает значительных повреждений вплоть до напряжений порядка 90% от предела прочности. Кроме того, циклические испытания типа «нагрузка — разгрузка» на микростолбиках демонстрируют существование циклического упрочнения в течение первых циклов и разупрочнения вблизи зоны разрушения [8.88]. Типичная картина разрушения керамических микростолбиков диаметром 3,3 мкм показана на рисунке 8.10.

8.7. Наноструктурная керамика

Механическое поведение керамики в нанокристаллическом состоянии за последнее время стало предметом более 500 публикаций и нескольких крупных обзорных статей [8.2, 8.92—8.95]. Большинство авторов этих публикаций сходятся во мнении, что предел текучести (τ) и микротвердость (H_V) нанокристаллических материалов могут быть в 2—10 раз выше, чем у соответствующих крупнозернистых поликристаллических материалов с тем же химическим составом. Такое поведение описывается эмпирическими соотношениями Холла — Петча:

$$\tau = \tau_0 + k_1 \cdot d^{-n}, \quad (8.18)$$

$$H_V = H_0 + k_2 \cdot d^{-n}, \quad (8.19)$$

где H_0 — внутренняя твердость, определяющая фрикционное сопротивление решетки движению дислокаций, τ_0 — материальная константа, k_1 и k_2 — коэффициент упрочнения материала, d — средний размер зерна.

Экспериментально установленные зависимости (8.18) и (8.19) в дальнейшем получили теоретическое обоснование, дающее значение $n \approx 0,5$.

Тем не менее до сих пор в отдельных экспериментах получают значения n в диапазоне 0,2—0,6 [8.96]. В последнее время было доказано, что меньшие зерна сильнее ограничивают размер и количество дислокаций в скоплении, что влияет на то, как легко дислокации могут пересекать границы зерен и перемещаться из одного зерна в другое соседнее зерно. Поэтому для передачи дислокационного скольжения от зерна к зерну и реализации прогрессирующей пластической деформации в более мелкозернистом материале требуется приложить более высокое напряжение, в результате чего увеличиваются предел текучести и твердость [8.95].

Как следует из рисунка 8.11а, твердость в зависимости от среднего размера зерна d в трех разных областях (I, II, III) имеет разные значения. Область I представляет собой обычное соотношение Холла — Петча, где твердость увеличивается с уменьшением размера зерна. Существует предел твердости по традиционному соотношению Холла — Петча при критическом размере зерна 18,4 нм (вставка). Ниже этого предела твердость уменьшалась с уменьшением размера зерна (область II). При $d < 5$ нм

твердость становилась нечувствительной к размеру зерна (область III). Модуль упругости E на рисунке 8.11б демонстрирует некоторое падение с уменьшением d . Подобно твердости, модуль упругости становится нечувствительным к размеру зерна ниже $d_{pl} \approx 5$ нм. На вставке к рисунку 8.11б можно видеть типичные кривые нагрузка — глубина отпечатка на пределе обычного отношения Холла — Петча (образец размера зерна 18 нм) в пределах области II (образец размера зерна 10,5 нм) и в области III (образец размера зерна 3,6 нм).

При дальнейшем уменьшении размера зерна может происходить снижение предела текучести. Некоторые материалы демонстрируют «обратный» эффект Холла — Петча, когда происходит снижение твердости с последующим уменьшением размера зерна [8.99]. Это явление достаточно широко изучено в нанокристаллических металлических материалах, однако сравнительно мало данных относится к нанокристаллической керамике, что, по-видимому, объясняется сложностями изготовления высококачественных плотных наноструктурированных керамических материалов с регулируемым размером зерен в нано- и субмикромасштабе. Несмотря на это, недавняя статья [8.100] показала, что твердость шпинели из алюмината магния, используемая в качестве модельного твердого керамического материала, строго следовала соотношению Холла — Петча вплоть до размеров зерен 28 нм. Аналогичный результат недавно получен для $MgAl_2O_4$ в [8.101] для статических (рисунки 8.11), а в [8.102] — для динамических свойств керамики.

В качестве примера сильного отклонения от соотношения Холла — Петча на рисунке 8.12 показаны различные микроструктуры алюмино-иттриевого граната $Y_3Al_5O_{12}$, изготовленные при различных температурах искрового плазменного спекания (SPS) в интервале от 1325 до 1400 °C, достигая полной плотности [8.97]. Средний размер зерна и твердость по Виккерсу были определены для всего упомянутого интервала температур. Как видно из рисунка 8.12, при уменьшении размера зерна в 30 раз твердость увеличилась всего на 70% [8.98]. Отметим, что такое отступление от закона Холла — Петча характерно для многих видов мелкозернистой керамики. Если бы он выполнялся, то снижение H с ростом d было бы намного более значительным — примерно в 5,5 раза.

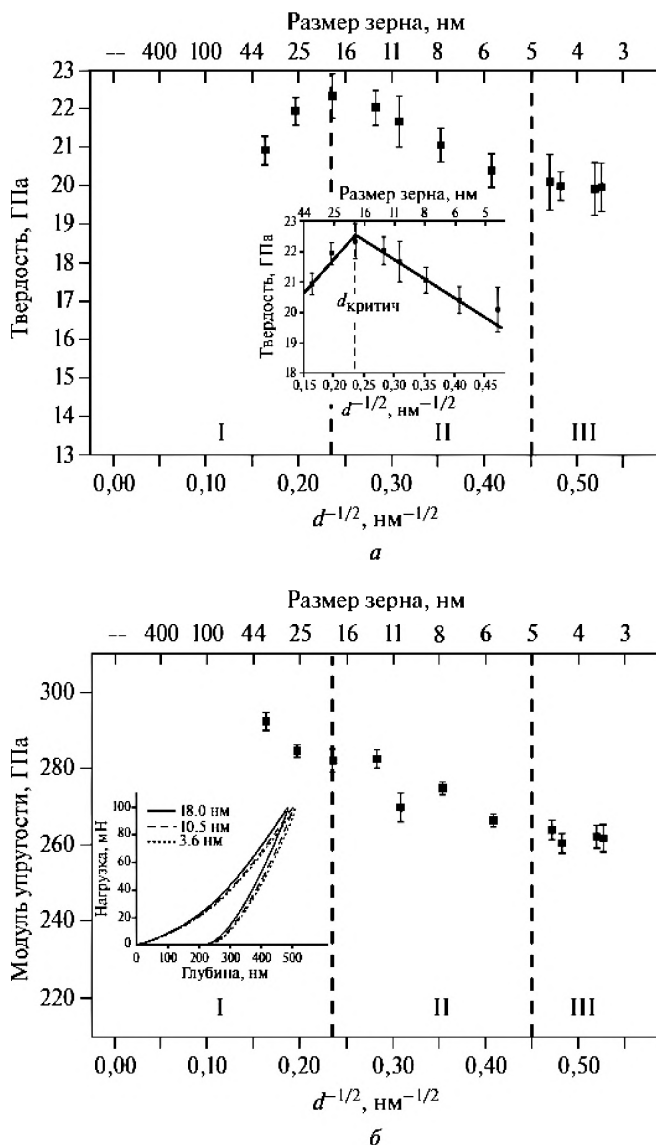


Рис. 8.11. Механические свойства нанокристаллических образцов керамики MgAl_2O_4 под действием нагрузки $P = 100$ мН. Адаптировано из [8.101]

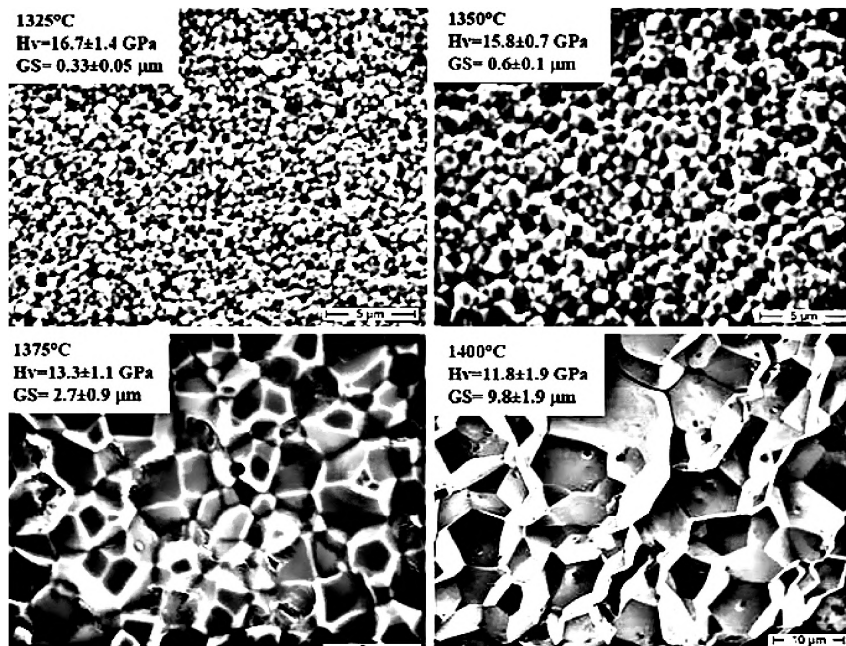


Рис. 8.12. Микрофотография сканирующей электронной микроскопии алюмино-иттриевого граната $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG), спеченного методом SPS при различных температурах (здесь H_V — средняя твердость по Виккерсу, GS — средний размер зерна) Адаптировано из [8.97]

8.8. Краткая теория хрупкого разрушения. Трещинообразование в хрупких материалах

Для характеристики разрушения и оценки трещиностойкости разработано множество теорий и подходов, составляющих механику хрупкого разрушения.

Основы одного из первых подходов были разработаны А.А. Гриффитсом (1893—1963) [8.103] и развиты в работах Дж.И. Тейлора, Е.О. Орована [8.104], Дж. Р. Ирвина [8.105] и др. [8.106].

В основе теории хрупкого разрушения лежат два эквивалентных критерия, сформулированные А.А. Гриффитсом [8.103] и Дж.Р. Ирвином [8.105], основанные на силовом и энергетическом подходах. Исторически сложилось так, что сначала А.А. Гриффитсом в 1920 году был предложен энергетический критерий разрушения, а силовой критерий был сформулирован Дж.Р. Ирвином лишь в 1957 году. Дж.Р. Ирвин также показал эквивалентность этих двух критериев. Последовательная реализация силового подхода привела к созданию достаточно строгой и завершенной теории линейной механики разрушения, которая позволяет проводить анализ хрупких разрушений материалов и инженерных конструкций. В основе теории лежит рассмотрение распределения напряжений и деформаций, возникающих под действием приложенных нагрузок.

Детальное изучение процесса разрушения показало, что оно происходит в результате развития содержащихся в теле реальных дефектов. Это сделало необходимым при оценке прочности рассматривать материал с имеющимися в нем трещинами, расслоениями, порами и определять характер их влияния на процессы деформирования и разрушения. В рамках линейной механики разрушения такое рассмотрение обычно сводят к краевой задаче теории упругости, исходящей из модели идеально упругого тела и представляющей трещину в виде разреза нулевой толщины, поверхности которого свободны от напряжений. В самом общем случае распределение деформаций в окрестности произвольной точки контура трещины [8.106—8.112] обычно представляют в виде суперпозиции трех частных видов деформации (рисунок 8.13), соответствующих

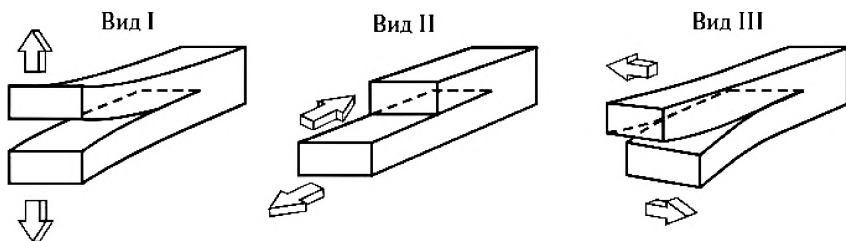


Рис. 8.13. Основные виды смещений поверхности трещины: I — нормальный отрыв; II — поперечный сдвиг; III — продольный сдвиг

трем основным видам смещения поверхностей трещины: нормального отрыва (I), поперечного (II) и продольного (III) сдвигов. Первый тип связан с нормальным смещением поверхностей трещины во взаимно противоположных направлениях; второй соответствует перемещениям, при которых поверхности трещины скользят друг по другу в направлении, перпендикулярном ее фронту (ось z); третий связан со скольжением одной поверхности трещины по другой параллельно фронту трещины (оси z).

При рассмотрении сквозных трещин типа I длиной $2l$ в бесконечной пластине, как показано на рисунке 8.14 [8.113], пластина находится под действием растягивающего напряжения σ , которое создают приложенные на бесконечности силы. Элемент $dx dy$ пластины, расположенный на расстоянии r от вершины трещины и составляющий с плоскостью трещины угол θ , находится под действием нормальных напряжений σ_x и σ_y , действующих в направлениях x и y , и касательного напряжения τ_{xy} . Эти напряжения обычно описывают системой уравнений [8.113]:

$$\begin{aligned}\sigma_x &= \sigma \sqrt{\frac{l}{2r}} \cos \frac{\theta}{2} \left(1 - \sin \frac{\theta}{2} \sin \frac{3\theta}{2} \right), \\ \sigma_y &= \sigma \sqrt{\frac{l}{2r}} \cos \frac{\theta}{2} \left(1 + \sin \frac{\theta}{2} \sin \frac{3\theta}{2} \right), \\ \tau_{xy} &= \sigma \sqrt{\frac{l}{2r}} \sin \frac{\theta}{2} \cos \frac{\theta}{2} \cos \frac{3\theta}{2}, \\ \sigma_z &= 0 \text{ (ПНС)}, \\ \sigma_z &= \nu(\sigma_x + \sigma_y) \text{ (ПНС)}.\end{aligned}\tag{8.20}$$

С учетом типов разрушения (I, II и III, см. рисунок 8.13) выражения вида (8.20) обычно записывают в виде (8.21)—(8.23) [8.113], где K_I , K_{II} , K_{III} — коэффициенты интенсивности напряжений типа I, II и III. Они служат мерой сингулярности напряжений около вершины трещины, то есть области предразрушения, и играют для этой области такую же роль, как коэффициенты концентрации напряжений в сопротивлении материалов для макрообъемов тела. Этими коэффициентами определяется также то, что происходит внутри зоны пластичности, то есть они высту-

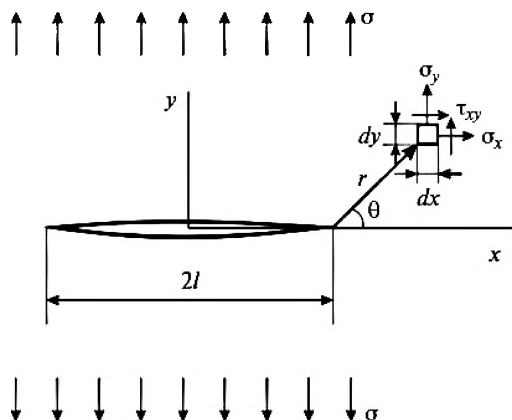


Рис. 8.14. Трещина в бесконечной пластине. Адаптировано из [8.113]

пают в качестве меры всех напряжений и деформаций. Считается, что когда известен коэффициент K , поле напряжений при вершине трещины полностью определено. Когда напряжения и деформации при вершине трещины достигают критических значений, происходит расширение трещины. Силовой критерий Дж.Р. Ирвина начала роста трещины имеет вид $K = K_C$. Это означает, что разрушение произойдет при достижении K критического значения K_C . Так, например, для разрушения типа I (см. рисунок 8.13) разрушение произойдет при выполнении силового критерия $K_C = K_{IC}$.

Учитывая тип разрушения (I, II или III на рисунке 8.13), можно записать:

а) для трещин первого типа:

$$\begin{aligned}\sigma_x &= \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} \cos \frac{\theta}{2} \left(1 - \sin \frac{\theta}{2} \sin \frac{3\theta}{2} \right), \\ \sigma_y &= \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} \cos \frac{\theta}{2} \left(1 + \sin \frac{\theta}{2} \sin \frac{3\theta}{2} \right), \\ \tau_{xy} &= \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} \sin \frac{\theta}{2} \cos \frac{\theta}{2} \cos \frac{3\theta}{2}, \\ \sigma_z &= \nu(\sigma_x + \sigma_y);\end{aligned}\tag{8.21}$$

б) для трещин второго типа:

$$\begin{aligned}\sigma_x &= \frac{K_{II}}{\sqrt{2\pi r}} \sin \frac{\theta}{2} \left(2 + \cos \frac{\theta}{2} \sin \frac{3\theta}{2} \right), \\ \sigma_y &= \frac{K_{II}}{\sqrt{2\pi r}} \cos \frac{\theta}{2} \sin \frac{\theta}{2} \cos \frac{3\theta}{2}, \\ \tau_{xy} &= \frac{K_{II}}{\sqrt{2\pi r}} \cos \frac{\theta}{2} \left(1 - \sin \frac{\theta}{2} \sin \frac{3\theta}{2} \right), \\ \sigma_z &= \nu(\sigma_x + \sigma_y).\end{aligned}\tag{8.22}$$

в) для трещин третьего типа:

$$\begin{aligned}\sigma_x &= \sigma_y = \sigma_z = \tau_{xy} = 0, \\ \tau_{xz} &= \frac{K_{III}}{\sqrt{2\pi r}} \sin \frac{\theta}{2}, \\ \tau_{yz} &= \frac{K_{III}}{\sqrt{2\pi r}} \cos \frac{\theta}{2}.\end{aligned}\tag{8.23}$$

Обычно полагают, что K_{IC} есть константа материала. В таком случае для бесконечной пластины получают значение $K_{IC} = \sigma_c \sqrt{\pi a}$, а для пластины конечных размеров — значение $K_{IC} = \sigma_c \sqrt{l k_f}$, где σ_c — величина критического напряжения, соответствующая страгиванию зародышевой трещины длиной l ; k_f — безразмерный коэффициент, зависящий от геометрии образца и схемы нагружения.

Величина K_{IC} есть мера трещиностойкости материала, и ее называют вязкостью разрушения. Кроме коэффициентов трещиностойкости в теории хрупкого разрушения прочность материала характеризуют большим набором величин [8.114, 8.115], ряд из которых приведен в таблице 8.2.

Однако к наиболее часто используемым на практике относят именно коэффициенты интенсивности напряжений, среди которых особый акцент делают на критическом коэффициенте интенсивности напряжений при нормальном отрыве K_{IC} .

Для экспериментального определения этих характеристик образцов стандартизованных размеров и формы с заранее введенной трещиной

Таблица 8.2. Обозначение величин, характеризующих прочность материала

Название величины	Обозначение величины	Единицы измерения
Коэффициент интенсивности напряжений	K	$\text{МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$
Критический коэффициент интенсивности напряжений при максимальной нагрузке	K_C	$\text{МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$
Статический критический коэффициент интенсивности напряжений	K_I	$\text{МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$
Условный критический коэффициент интенсивности напряжений	K_C^*	$\text{МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$
Текущие значения коэффициентов интенсивности напряжений при поэтапном равновесном нагружении образцов	K_{ij}	$\text{МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$
Удельные энергозатраты	G	МДж/м^2
Удельные энергозатраты на статическое разрушение до момента начала движения магистральной трещины	G_I	МДж/м^2
Удельные эффективные энергозатраты на статическое разрушение	G_F	МДж/м^2
Полные удельные упругие энергозатраты на статическое деформирование образцов до разделения на части	G_{se}	МДж/м^2
Джей-интеграл	J	МДж/м^2
Статический джей-интеграл	J_I	МДж/м^2
Критерий хрупкости	X_F^C	м
Энергозатраты	W	МДж
Энергозатраты на процессы развития и слияния микротрещин до формирования магистральной трещины статического разрушения	W_m	МДж
Энергозатраты на упругое деформирование до начала движения магистральной трещины статического разрушения	W_e	МДж
Энергозатраты на локальное статическое деформирование в зоне магистральной трещины	W_I	МДж

Таблица 8.2. (Окончание)

Название величины	Обозначение величины	Единицы измерения
Расчетные энергозатраты на упругое деформирование сплошного образца	W_{ii}^C	МДж
Полные упругие энергозатраты на статическое деформирование до деления на части	W_{ce}	МДж
Нагрузка, соответствующая статическому началу движения магистральной трещины при равновесных испытаниях	F_C	МН
Нагрузка, соответствующая динамическому началу движения магистральной трещины при неравновесных испытаниях	F_c	МН
Прочность на осевое растяжение	R_{bt}	МПа
Прочность на растяжение при изгибе	R_{bif}	МПа

известной длины испытывают различными методами, чаще всего на одноосное растяжение или изгиб, доводя его до полного разрушения. Методы и средства испытаний, а также требования, предъявляемые к геометрии испытываемого образца, описаны в отечественных и зарубежных стандартах (см., например, [8.113, 8.114]), а получаемые результаты многократно описаны в литературе (применительно к тестированию керамик см., например, [8.115, 8.116]).

Следует отметить, что реализация испытаний в соответствии с действующими стандартами является одноразовым экспериментом и требует большого числа специально подготовленных образцов с наведенной трещиной. Это делает такие методы достаточно высоко материало- и трудоемкими. Поэтому в ряде случаев (малое количество материала, которое недостаточно для подготовки образцов необходимого количества, требуемой формы и размеров и в соответствии с действующими стандартами; трудность обработки материала для придания необходимой формы и предварительного введения трещины заданных размеров и т.д.) такие способы становятся малопригодными для практического применения. Это вызывает необходимость замены стандартных методов



более простыми, менее материало- и трудоемкими способами характеристики прочностных свойств, желательны многоразовыми.

Один из возможных путей — использование методов индентирования с приложением силы, доводящей материал до локального разрушения. Само трещинообразование вблизи отпечатка при внедрении индентора изначально рассматривалось как нежелательное явление, снижающее точность определения твердости. Однако в конце 50-х годов XX века Палмквист предложил использовать разрушение при испытаниях сосредоточенной нагрузкой для оценки трещиностойкости и ввел несколько критериев для количественной характеристики этого свойства хрупких материалов [8.117]. Изначально Палмквист получил расчетную формулу (8.24) [8.118] для расчета критической работы A по созданию трещины около отпечатка индентора Виккерса, полагая, что работа производится под действием нагрузки P :

$$A = 0,0649(P_k)(P_k/H_V)^{1/2}, \quad (8.24)$$

где P_k — критическая нагрузка на индентор, приводящая к возникновению трещин, H_V — твердость по Виккерсу.

Однако трудность ее применения заключалась в отсутствии на тот момент экспериментальных возможностей корректно и точно определять величину P_k . Проблема была решена, когда С. Палмквист [8.119] установил, а У. Дэвил и Г. Альмаек [8.120] подтвердили линейную зависимость графика отношения суммарной длины трещин Σl , появляющихся от индентора Виккерса, к нагрузке P , прикладываемой к индентору ($\Sigma l = a_1 P - a_2$, где a_1 — наклон линейной зависимости, a_2 — значение, отсекаемое прямой при $P = 0$).

В 70-е годы XX века Эванс, Анстис, Лаун, Маршалл, Свейн, Понтон и др. [8.121—8.123] развили этот метод для количественного определения вязкости разрушения с помощью индентирования пирамидой Виккерса. В нем величина K_c находится по длине трещин C , образующихся в углах отпечатка при известной нагрузке P .

В общем случае локальное нагружение хрупких материалов может вызвать появление трещин нескольких разновидностей. Для оценки трещиностойкости при индентировании индентором Виккерса обычно используют два вида трещин: радиальные (палмквистовские) и полу-

дисковые («полупенсовые»). Расчетные формулы обычно связывают K_c с критической нагрузкой P_c , необходимой для образования трещины около отпечатка, и ее длиной C .

Определение трещиностойкости таким способом отличается простотой, экспрессностью, низкой стоимостью и не требует специально подготовленных образцов. При этом на одном образце или реальной детали можно провести множественные испытания и выявить статистические закономерности разрушения [8.122—8.127]. При этом различают тестирование «тупыми» (сферическими, сильно притупленными коническими или пирамидальными) и «острыми» (пирамиды Виккерса, Берковича, Кнупа, «угол куба») инденторами. На практике чаще всего применяют острые пирамидальные инденторы (Виккерса, Берковича и Бирбаума), которые инициируют разрушение при гораздо меньших нагрузках [8.120—8.125].

Величина K_c имеет более ясный смысл в терминах механики разрушения, чем критерии Палмквиста. Ее размерность и физический смысл совпадают с K_{IC} . Однако, в отличие от K_{IC} , она не имеет достаточно строгой теоретической интерпретации. Это обусловлено тем, что при индентировании напряженное состояние в вершине трещины гораздо сложнее, чем при растяжении или изгибе, в связи с чем невозможно указать, какой именно тип трещины (первый, второй или третий по стандартной классификации) при этом образуется. Отсутствие такой определенности и приводит к отсутствию цифры 1 в нижнем индексе и делает весьма затруднительной запись расчетной теоретической формулы для количественного определения величины K_c . Поэтому для упрощения записи в расчетные формулы обычно вводят полуэмпирические коэффициенты, учитывающие специфику проводимого эксперимента (тип и геометрию используемого индентора; вид трещин, образующихся около отпечатка; тип исследуемого материала и т.д.). Это позволяет количественно определять вязкость разрушения, однако приводит к неоднозначности записи и большому числу расчетных формул для определения вязкости разрушения даже при использовании одного типа индентора. Так, в настоящее время получено более трех десятков полуэмпирических формул для определения K_c методом индентирования, далеко не полный список которых приведен в таблице 8.3.

Таблица 8.3. Расчетные формулы для определения K_c методом индентирования

Уравнения для определения K_c	Тип индентора/ вид трещин	Ссылка
$K_c = 0,016(E/H)^{1/2}(P/C^{3/2})$	Индентор Виккерса/ радиально-медиан- ные (полупенсовые) трещины	[8.124], [8.126], [8.128], [8.129], [8.130]
$K_c = 0,015(c/a^{-1})^{-1/2}(E/H)^{2/3}(P/C^{3/2})$		[8.129], [8.131]
$K_c = 0,0101P/(aC^{1/2})$		[8.132], [8.133], [8.134]
$K_c = 0,0515P/(C^{3/2})$		[8.123], [8.133], [8.134]
$K_c = 0,079(P/a^{3/2})\log(4,5a/C)$		[8.125], [8.123]
$K_c = 0,0824P/(C^{3/2})$		[8.123], [8.133]
$K_c = 0,4636(P/a^{3/2})(E/H)^{2/5}(10^F)$		[8.125], [8.133]
$K_c = 0,0141(P/a^{3/2})(E/H)^{2/5}\log(8,4a/C)$		[8.135], [8.125]
$K_c = 0,0134(E/H)^{1/2}(P/C^{3/2})$		[8.126], [8.133]
$K_c = 0,0154(E/H)^{1/2}(P/C^{3/2})$		[8.133], [8.134], [8.126]
$K_c = 0,033(E/H)^{2/5}(P/C^{3/2})$		[8.128], [8.130]
$K_c = 0,0363(E/H)^{2/5}(P/a^{3/2})(a/C)^{1,56}$		[8.130], [8.133], [8.134]
$K_c = 0,0232[\tilde{\nu}(E/H)]P/(aC^{1/2})$		[8.131], [8.133]
$K_c = 0,0417[\tilde{\nu}(E/H)]P/(a^{0,42}C^{1,08})$		[8.131]
$K_c = 0,0092(E/H)^{2/3}(P/C^{3/2})$		[8.132]
$K_c = 0,022(E/H)^{2/5}(P/C^{3/2})$		[8.136]
$K_c = 0,035(E/H)^{1/4}(P/C^{3/2})$		[8.135]
$K_c = 0,0089(E/H)^{2/5}P/(a\beta^{1/2})$	Индентор Виккерса/ трещины Палмквиста	[8.128]
$K_c = 0,0122(E/H)^{2/5}P/(a\beta^{1/2})$		[8.130]
$K_c = 0,0319P/(a\beta^{1/2})$		[8.133]
$K_c = 0,0143(E/H)^{2/3}(a/l)^{1/2}(P/C^{3/2})$		[8.134]

Таблица 8.3. (Окончание)

Уравнения для определения K_c	Тип индентора/ вид трещин	Ссылка
$K_c = 0,015(a/l)^{1/2}(E/H)^{2/3}(P/C^{3/2})$	Индентор Виккерса	[8.135]
$K_c = 0,022(E/H)^{1/2}(P/C^{3/2})$	Индентор Кнуппа	[8.4]
$K_c = 0,00143a^{4/5}(P^{3/5}/C^{1/2})$	Индентор Берковича	[8.4]
$K_c = 0,036(E/H)^{1/2}(P/C^{3/2})$	Индентор Бирбаума	[8.4]

Простота и доступность обеспечили этим методам большое распространение в инженерной практике. С их помощью исследован большой круг материалов, имеется несколько обстоятельных монографий [8.4, 8.137, 8.138] и большое количество оригинальных статей, обобщающих итоги применения этих методов и эмпирических расчетных формул для оценки трещиностойкости керамик, стекол, высокопрочных сплавов и других материалов, а также выявления статистических и размерных закономерностей разрушения [8.139—8.151]. Последние в целом согласуются со статистической теорией разрушения Вейбула [8.152].

При этом для корректного применения расчетных моделей разрушения и определения прочностных параметров методами индентирования выработан ряд рекомендаций по проведению таких тестов. Наиболее существенные из них сводятся к следующему [8.133, 8.135, 8.153].

1. Тестируемая поверхность должна быть свободна от физико-химической модификации приповерхностного слоя и вызываемых этим факторов (внутренних напряжений, измельчения зерна, окисления, аморфизации, образования микротрещин, насыщения влагой и т.д.). Для этого следует устранить модифицированный приповерхностный слой. Обычно это осуществляют с помощью аккуратной химической или механико-химической полировки.

2. При измерении длины трещин оптическими методами для обеспечения приемлемой точности целесообразно использовать нагрузку, которая должна обеспечивать гарантируемое появление трещин строго в углах отпечатка, а сами трещины иметь размер, легко измеряемый оптическими методами. Для высокопрочных керамик на основе диоксида циркония это, как правило, нагрузки от 50 до 100 Н.

3. Для уменьшения влияния области пластической деформации под индентором и связанных с ней напряжений на размер трещин в углах отпечатка целесообразно иметь отношение длины трещины s к половине диагонали отпечатка a не менее 2,3...2,5.

4. Толщина образца должна превышать длину трещины не менее чем в 20 раз.

5. Для уменьшения погрешности, связанной с замедленным ростом длины трещины после индентирования, необходимо измерять s как можно быстрее после разгрузки.

6. Для более точной оценки K_c внутри одного класса материалов целесообразно принимать в качестве расчетного то соотношение из большого количества опубликованных, которое было получено именно для этого класса материалов. При необходимости еще более точного определения K_c желательно провести коррекцию эмпирических коэффициентов, входящих в расчетное соотношение, используя эталонный образец, трещиностойкость которого определена независимым методом.

Исследования адекватности и точности методик определения трещиностойкости методами локального нагружения показали [8.133, 8.135, 8.153], что при соблюдении этих условий различие между величиной K_c и K_{Ic} , определенной традиционными стандартизованными методами, обычно не превышает 30%, а внутри одного класса материалов — 15%. Возможно, такая точность недостаточна для абсолютных измерений, но она позволяет ранжировать материалы по трещиностойкости и, как правило, обеспечивает тот же порядок следования материалов, что и традиционные методы. Тем более индентирование дает легкую возможность проводить относительные измерения вариаций трещиностойкости при изменении режимов получения и обработки одного и того же или родственных материалов.

В качестве примера в таблицах 8.4 [8.138] и 8.5 [8.139] приведены значения величины K_{Ic} для ряда материалов, а на рисунке 8.16 показана взаимосвязь величины K_c , полученной методом индентирования (индентор — «угол куба», P варьировали в диапазоне от 1 до 100 мН), и K_{Ic} , измеренной традиционным методом — разрушением призматических образцов с надрезом по схеме трехточечного изгиба. Из данных, изобра-

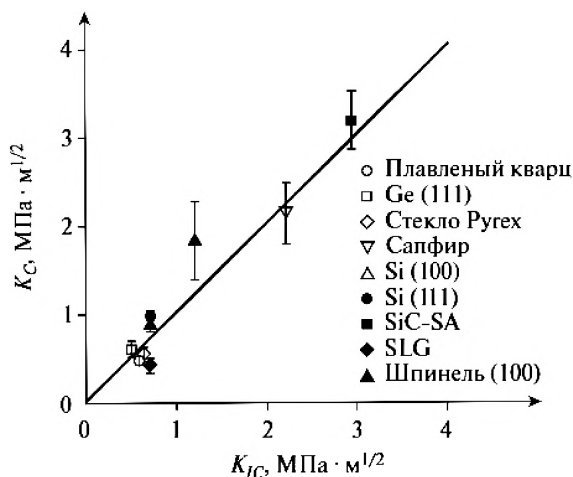


Рис. 8.15. Взаимосвязь вязкости разрушения, измеренной традиционным методом трехточечного изгиба надрезанных призматических образцов (K_{IC}) и индентированием углом куба (K_C), для ряда материалов. Адаптировано из [8.165]

Таблица 8.4. Механические свойства материалов, протестированных на вязкость разрушения. Адаптировано из [8.138]

Материал	E , ГПа	H_0 , ГПа	K_{IC} , МПа · м ^{0,5}
Натрий-щелочное стекло	70	4,5	0,75
Керамика на основе Al_2O_3 (горячее прессование, размер зерна 1,2 мкм)	390	19,7	3,66
Керамика на основе Al_2O_3 (спеченная)	272	9,3	3,8
SiC керамика (спеченная)	410	22,2	2,2
Si_3N_4 керамика (спеченная)	314	14,1	6,1
ZrO_2 керамика (TZP, стабилизирована иттрием)	210	12,5	5,5
Керамика SCF-5	120	6,8	2,02
WC-5 об.% Со (твердосплавная керамика)	640	19,1	8,8

Таблица 8.5. Механические свойства некоторых материалов, тестируемых в [8.139, 8.154—8.156]

Материал	P_C для угла куба, мН	P_C для инден- тора Виккерса, мН	E , ГПа	H , ГПа	K_{IC} , МПа · м ^{1/2}
Натрий-щелочное стекло	0,5...1,5	250...500	76,1	6,1	0,70
Плавленый кварц	0,5...1,5	1000...1500	69,3	8,3	0,58
Стекло Рухе	1,5...4,4	500...1000	60,5	6,3	0,63
Кремний (100)	0,5...1,5	20...50	185,6	11,5	0,7
Кремний (111)	0,5...1,5	50...100	205,8	11,2	0,7
Германий (111)	0,5...1,5	<10	133,6	10,1	0,5
Сапфир (111)	4,4...13,3	50...100	433,1	25,9	2,2
Шпинель (100)	4,4...13,3	100...150	286,2	18,4	1,2
Si ₃ N ₄	40...120	1000	319,9	21,6	4,7
SiC	4,4...13,3	100...150	454,7	30,8	2,9
Примечания:					
<ul style="list-style-type: none"> • E и H измеряли с помощью индентора Берковича. • K_{IC} измеряли трехточечным изгибом надрезанной балки. • P_C — критическая сила, приводившая к образованию радиальных трещин. 					

женных на этом рисунке, следует, что с точностью до нескольких десятков процентов величины K_c и K_{Ic} совпадают.

Кроме того, было показано, что в керамиках и других материалах при соблюдении всех критериев, обозначенных выше, вязкость разрушения остается постоянной величиной только в некотором интервале нагрузок и глубин отпечатка, при которых строго выполняются необходимые критерии.

Так, например, при индентировании наноструктурированной керамики на основе бадделита индентором Виккерса (см. рисунок 8.16) величина K_c остается постоянной только в случае строгого выполнения необходимых критериев (область II на рисунке 8.16), а в случае, когда эти критерии перестают выполняться (области I и III на рисунке 8.16), K_c начинает зависеть от размера отпечатка и принимает неверные значения.

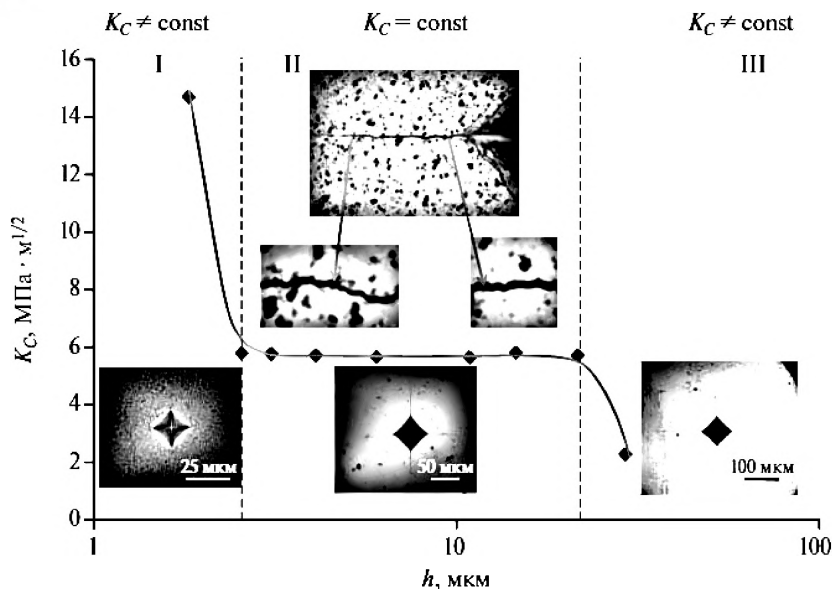


Рис. 8.16. Зависимость K_c от глубины отпечатка при индентировании наноструктурированной керамики на основе бадделлита. Здесь I и III — области, где не выполняются и II — область, где выполняются критерии разрушения, необходимые для корректного определения K_c методом индентирования. I — область, в которой отсутствуют трещины или их длина меньше необходимой, II — область, в которой строго выполняются необходимые критерии, III — область, в которой происходят множественные разрушения или длина трещин больше необходимой

В области I это связано с отсутствием трещин во всех четырех углах отпечатка или тем, что их длина меньше необходимой, а в области III — с образованием множественных разрушений или тем, что длина трещин больше необходимой.

Использование инденторов других типов также показывает, что при выполнении необходимых критериев вязкость разрушения материала остается постоянной и соответствует величине K_{IC} , измеренной по стандартной методике в соответствии с действующими стандартами. Для примера на рисунке 8.17 показано определение величины K_c для моно-

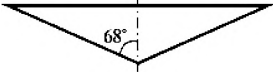
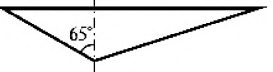
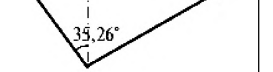
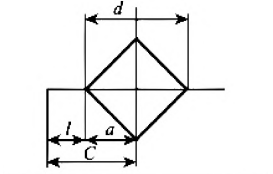
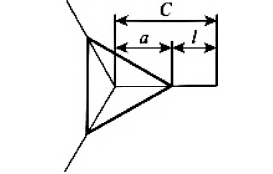
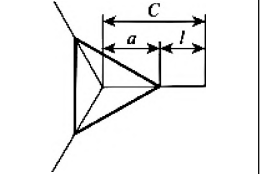
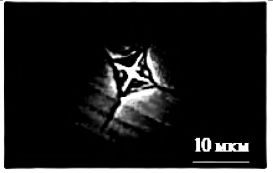

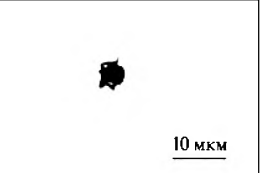
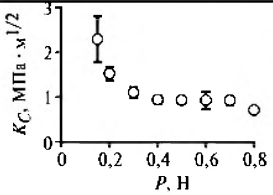
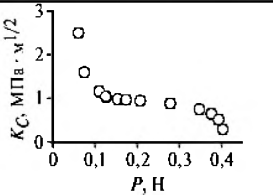
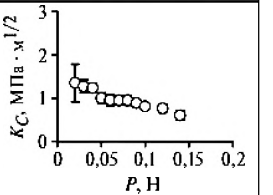
Индентор Виккерса	Индентор Берковича	Индентор Бирбаума
		
		
		
$K_C = 0,015(a/l)^{1/2}(E/H)^{2/3}P/C^{3/2}$	$K_C = 0,016(a/l)^{1/2}(E/H)^{2/3}P/C^{3/2}$	$K_C = 0,036(E/H)^{1/2}P/C^{3/2}$
		
<i>a</i>	<i>б</i>	<i>в</i>

Рис. 8.17. Зависимость коэффициента вязкости разрушения K_C монокристаллов кремния от величины приложенной нагрузки P при использовании различных инденторов: *a* — Виккерса; *б* — Берковича; *в* — Бирбаума (угол куба). Дополнительно показана геометрия используемых инденторов, соответствующие расчетные формулы, схемы и реальные фотографии радиальных трещин, появляющихся в материале при внедрении индентора

кристаллического кремния с использованием трех типов инденторов (инденторы Виккерса, Берковича и Бирбаума). Из рисунка хорошо видно, что при выполнении всех необходимых критериев величина K_C имеет постоянное для всех типов используемых инденторов значение, и они соответствуют величине K_{IC} при макроиспытаниях.

При этом необходимо отметить, что увеличение остроты индентора (в ряду инденторы Виккерса, Берковича и Бирбаума) приводит к смещению начала третинообразования, интервала выполнения необходимых критериев разрушения и корректного определения вязкости разрушения в область меньших нагрузок и меньших глубин отпечатка.

Несмотря на очевидные преимущества и успехи описанных методов, а также удобство использования индентирования для определения вязкости разрушения, нельзя не упомянуть и о критическом отношении к этому подходу, отмечаемом рядом авторов [8.156]. Их наиболее принципиальные контраргументы сводятся к следующему.

1. Механика разрушения вводит для оценки вязкости разрушения критический коэффициент интенсивности K_{Ic} для уже существующей, специально введенной одиночной трещины, стартовой в поле однородных приложенных напряжений в образце оговоренной формы и размеров. Трещина начинает движение в момент достижения критического состояния и быстро распространяется через весь образец. Для этого критического состояния и рассчитывается K_{Ic} . При индентировании трещине сначала необходимо зародиться. Затем она начинает расти в высокоградиентном трехмерном поле напряжений, создаваемом острым индентором и искаженном близко расположенной зоной интенсивной пластической деформации. При этом она не пересекает образец, а останавливается на некотором расстоянии от центра отпечатка. И именно длина заторможенной, а не стартовой трещины, как при определении K_{Ic} , и является определяющей при вычислении K_c по результатам индентирования.

2. Внутренние напряжения сформированной зоны продолжают действовать и после разгрузки индентора, что вызывает замедленный рост трещины в течение длительного времени после проведения теста.

3. Трещина в окрестности отпечатка практически никогда не бывает одиночной. Напротив, обычно возникает система взаимодействующих между собой трещин, часть из которых (например, латеральные) остаются скрытыми от наблюдателя, как и форма фронтов трещин, наблюдаемых с поверхности. Все это, вместе взятое, не позволяет построить строгую теорию определения критического коэффициента интенсивности напряжений для трещин, генерируемых локальным нагружением.



4. Обилие предложенных эмпирических формул для определения K_c как некоторого аналога K_{Ic} создает почву для произвола в их выборе. Получаемые значения K_c , будучи вычисленными по различным соотношениям, могут отличаться для одного и того же материала на десятки процентов, а в редких случаях и в несколько раз. Обычно хорошее согласие K_c и K_{Ic} получают только в том случае, когда используют для вычисления K_c то соотношение, которое было получено при испытании именно данного класса материалов. Коррекция коэффициентов, проведенная по данным, полученным на одном из материалов группы, как правило, улучшает положение для всей группы родственных материалов, но не гарантирует этого.

Признавая эти аргументы вполне обоснованными, необходимо отметить, что в ряде случаев определение K_c методом индентирования может быть весьма полезным, а в некоторых случаях (малое количество исследуемого материала, малый размер исследуемой детали/конструкции, тонкие пленки и покрытия, исследование прочностных свойств без разрушения всего материала или конструкции и т.д.) и единственно возможным. Как минимум, оно позволяет проводить сравнительные оценки вязкости разрушения образцов родственных материалов в процессе разработки и оптимизации их состава и технологии получения. Этим методом возможно также ранжировать материалы по склонности к хрупкому разрушению (подобно шкале Мооса, которая ранжирует материалы по твердости).

Применительно к керамическим материалам этот метод становится особенно актуальным, а порой даже единственно возможным. Это обусловлено тем, что высокопрочные керамики достаточно сложно поддаются обработке и из них очень трудоемко и долго, а порой и просто невозможно (из-за малого количества материала, необходимости тестирования уже готового изделия и т.д.) готовить образцы для стандартных испытаний на K_{Ic} согласно требованиям действующих стандартов. Метод индентирования позволяет быстро и практически без дополнительной подготовки определять вязкость разрушения керамики. При этом на одном образце можно провести большое количество испытаний без разрушения всего образца.

8.9. Трение и износ в керамиках

Описанные выше физические величины H , E , K_c являются довольно надежными характеристиками циркониевой керамики, поскольку они измеряются стандартизированными методами, которые мало меняются от статьи к статье. Другие два важных механических свойства керамики: коэффициент трения и износостойкость — заметно тяжелее сравнивать, основываясь на работах разных исследователей. Во-первых, большинство из них зависит от метода измерения и методики обработки первичных данных. Во-вторых, разные авторы могут применять различные расчетные формулы для одних и тех же исходных данных. Наконец, одна и та же величина может определяться, казалось бы, совершенно разными факторами. Вязкость разрушения K_c весьма чувствительна к радиусу кривизны вершины распространяющейся трещины, но от кривизны в вершине трещины также зависит и изгибная прочность [8.157].

Трение связано с механизмами диссипации энергии при относительном движении двух тел. Когда две поверхности приводятся в соприкосновение, этот контакт происходит в вершинах шероховатостей, и нагрузка поддерживается дискретными контактными пятнами, которые при этом образуются. Поэтому в условиях без смазки сила трения будет общей суммой всех тангенциальных сил трения, генерируемых во всех этих пятнах. Условия в вершинах микровыступов могут меняться, что будет влиять на механизмы трения (и износа) в их окрестности. Как правило, несколько механизмов могут действовать одновременно, но вполне вероятно, что один механизм будет доминировать, внося большую часть в общее трение. Поэтому задача исследователя состоит в том, чтобы выявить доминирующий механизм трения, который и необходимо контролировать в определенных условиях контакта.

И здесь возможны варианты, как показано на рисунке 8.19.

Как правило, после некоторого начального периода сила трения стабилизируется в так называемом скользящем состоянии. В зависимости от различных параметров возможны несколько сценариев развития процесса, что приводит к низкому (I) или высокому (II) трению. Часто, после скольжения в течение определенного периода времени в устойчивом

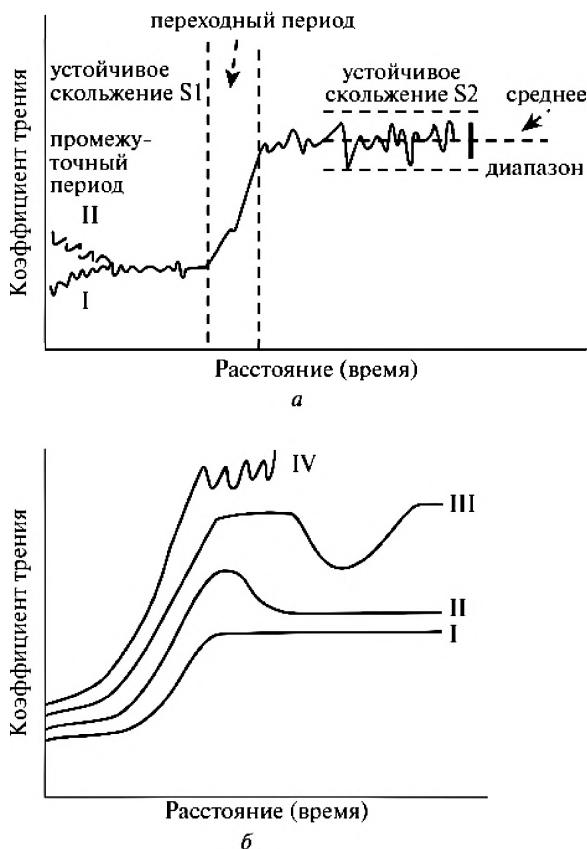


Рис. 8.18. Коэффициент трения как функция дистанции скольжения с типичной S-образной кривой периода запуска скольжения (а) и четыре возможных гипотетических случая этого (б). Адаптировано из [8.158]. Здесь I — уровень низкого трения, II — уровень высокого трения, III — временное падение трения в пластичных контактах, IV — рост трения в плохо подобранной паре

состоянии, трение снова увеличивается и достигает другого плато, как показано — S-образной кривой (рисунок 8.18а). На рисунке 8.18б падение коэффициента трения в случае II связано со сглаживанием двух твердых поверхностей, испытывающих пластическую деформацию. Для

упругих контактов, где преобладает адгезионный компонент, шероховатые и/или захваченные частицы износа уменьшают реальную площадь контакта, что, в свою очередь, уменьшает адгезионную составляющую трения. Падение трения в случае III в пластичных контактах может быть связано с выбросом изнашиваемых частиц, а последующее увеличение связано с образованием и улавливанием частиц износа. Значительное увеличение трения до неприемлемо высокого значения за короткий период в случае IV связано с плохо подобранной парой трения, в которой сразу несколько механизмов диссипации энергии способствуют интенсивному трению.

Механическое поведение керамики отличается от механического поведения металлов и сплавов ввиду разной природы межатомных сил: ковалентной или ионной связи в керамике по сравнению с металлической связью в металлах и сплавах. Керамические материалы обоих типов демонстрируют очень ограниченную пластичность при комнатной температуре и гораздо меньшую податливость, ковкость и вязкость разрушения, чем металлы и сплавы. Хотя адгезионные силы ковалентного, ионного или ван-дер-ваальсового происхождения присутствуют между находящимися в контакте керамическими материалами, низкая реальная площадь контакта приводит к относительно низким значениям адгезионного компонента трения по сравнению с металлическими парами. Более того, в чистых средах коэффициент трения для керамических пар не достигает слишком высоких значений, наблюдаемых в случае чистых металлов, особенно в сверхвысоком вакууме или в отсутствие кислорода [8.159].

Тем не менее в керамических парах трения может возникать высокое трение из-за «механических» компонентов трения, обусловленных высокой шероховатостью поверхностей и их взаимным сцеплением [8.160]. Подготовка поверхности и ее финишная обработка необходимы для получения подходящих условий для достижения низкого трения. Кроме того, известно, что влажность окружающей среды также имеет критическое значение для трения и износа керамических поверхностей [8.160—8.163]. В некоторых случаях это может привести к образованию очень гладких трибохимических слоев с низким трением, тогда как в других



случаях это может вызвать низкотемпературную гидротермальную деградацию (Low Temperature Degradation, LTD) с медленным разрушением поверхностного слоя и высоким трением [8.164—8.166]. Пример такого поведения, наблюдаемый в случае стабилизированной тетрагональной керамики ZrO_2 , обсуждается в следующей главе этой книги.

По сравнению с металлами и некоторыми керамиками большинство полимеров имеют более низкий стационарный коэффициент трения. Несмотря на то что с использованием полимеров достигается очень низкий коэффициент трения, в основном высокая степень износа и низкая температура плавления или температуры стеклования ($\sim 300\text{—}400\text{ }^\circ\text{C}$) ограничивают их более широкое применение. В этом контексте полимер-керамические композиты с улучшенными физическими свойствами могут демонстрировать гораздо лучшую износостойкость, о чем будет сказано ниже.

Вообще, трансформационно-упрочненная Y-TZP керамика с превосходным сочетанием механических свойств (высокая вязкость разрушения и прочность с умеренной твердостью) всегда считалась перспективным кандидатом в материалы для трибологических применений [8.168]. Однако экспериментальные результаты изучения трибологического поведения самосогласованной керамики TZP в условиях сухого трения неутешительны [8.169]. Это связано с весьма низкой теплопроводностью тетрагональной циркониевой керамики ($\approx 2\text{ Вт}/(\text{м} \cdot ^\circ\text{C})$), которая вызывает высокое трение и износ на воздухе и в вакууме, существенно ограничивая возможности их использования в практических целях. Однако циркониевая керамика демонстрирует более низкое трение и улучшенную износостойкость при наличии смазки. Коэффициент трения такой керамики доходит до $\mu \sim 0,1$ в смазочной среде с гексадеканом, в гексадекане со стеариновой кислотой и в *n*-тридекане со стеариновой кислотой [8.170].

Снижение трения обычно сопровождается и снижением износа. В настоящее время многие технологические применения (например, клапаны насосов, подшипники, биомедицинские имплантаты) связаны с длительным контактом с водой и/или водосодержащими растворами, поэтому исследования износа ZrO_2 керамик в условиях смазки водой

также проводятся регулярно [8.171—8.173]. При этом нельзя не отметить, что получаемые результаты довольно противоречивы в том смысле, что износ ТЗР керамики в воде, как установлено в [8.174], увеличивается, а как установлено в [8.175] — уменьшается по сравнению с износом в воздухе. Трудно сравнить опубликованные результаты из-за различных условий трения, комбинаций материалов и тестовых конфигураций, участвующих в экспериментах.

Необходимо также отметить, что высокая износостойкость керамики достигается, как правило, только при оптимальном сочетании твердости H и вязкости разрушения K_{IC} [8.176—8.178]. Высокая вязкость при низкой твердости, как и наоборот, не обеспечивают приемлемой для практики износостойкости [8.179, 8.180].

В заключение этой главы подчеркнем, что описанные выше традиционные способы механических испытаний — это хорошо проверенное и работающее наследие прошлого века. Нынешний век нанотехнологий поставил новые задачи, которые решаются новыми методами.

Список литературы к главе 8

- 8.1. Encyclopedia of Nanotechnology / B. Bhushan (ed.). — Dordrecht: Springer, 2012. — 2868 p.
- 8.2. Meyers M.A., Mishra A., Benson D.J. Mechanical properties of nanocrystalline materials // Progr. Mater. Sci. 2006. V. 51. P. 427—556.
- 8.3. Bazant Z.P., Planas J. // Fracture and Size Effect in Concrete and Other Quasi-brittle Materials. — Boca Raton: CRC Press, 1998. — 576 p.
- 8.4. Головин Ю.И. Наноиндентирование и его возможности. — М.: Машиностроение, 2009. — 312 с.
- 8.5. Broitman E. Indentation Hardness Measurements at Macro-, Micro-, and Nanoscale: A Critical Overview // Tribology Letters. 2017. V. 65. No. 23. P. 1—18.
- 8.6. Терновский А.П., Алехин В.П., Шоршоров М.Х. и др. О микромеханических испытаниях материалов путем вдавливания // Заводская лаборатория. 1973. Т. 39. № 10. С. 1242—1247.
- 8.7. Булычев С.И., Алехин В.П. Испытание материалов непрерывным вдавливанием индентора. — М.: Машиностроение, 1990. — 224 с.
- 8.8. Булычев С.И. Достижения и перспективы испытания материалов непрерывным вдавливанием индентора // Заводская лаборатория. 1992. № 3. С. 29—36.

- 8.9. Григорьев О.Н., Мильман Ю.В., Скворцов В.Н. и др. Сопротивление ковалентных кристаллов микровдавливанию // Порошковая металлургия. 1977. № 8. С. 72—80.
- 8.10. Newey D., Wilkins M.A., Pollock H.M. An Ultra-Low Penetration Hardness Tester // J. Phys. E: Sci. Instr. 1982. V. 15. No. 1. P. 119—122.
- 8.11. Pethica J.B., Hutchings R., Oliver W.C. Hardness Measurement at Penetration Depth as Small as 20 nm // Phil. Mag. A. 1983. V. 48. No. 4. P. 593—606.
- 8.12. ISO 14577—1 to 3 (2002), ISO 14577—4 (2007): Metallic materials — Instrumented indentation test for hardness and materials parameters — Part 1: Test method; Part 2: Verifications and calibration of testing machines; Part 3: Calibration of reference blocks; Part 4: Test method for metallic and non-metallic coatings. Switzerland. Geneva.
- 8.13. ASTM E140—07 Standard Hardness Conversion Tables for Metals Relationship Among Brinell Hardness, Vickers Hardness, Rockwell Hardness, Superficial Hardness, Knoop Hardness, and Scleroscope Hardness. — Olin College. US. 2007. 21 p.
- 8.14. ГОСТ Р 8.748—2011 (ISO 14577—1:2002). ГСИ. Металлы и сплавы. Измерение твердости и других характеристик материалов при инструментальном индентировании. Часть 1. Метод испытаний. — М.: Стандартинформ, 2013.
- 8.15. Wei J., Pećanac G., Malzbender J. Review of mechanical characterization methods for ceramics used in energy technologies // Ceramic International. 2014. V. 40. No. 10. Part A. P. 15371—15380.
- 8.16. Fischer-Cripps A.C. Nanoindentation. — New York: Springer, 2011. — 279 p.
- 8.17. Nanoindentation in Materials Science / J. Nemecek (ed.) — Rijeka: InTech, 2012. — 308 p.
- 8.18. Kralik V., Nemecek J. Comparison of nanoindentation techniques for local mechanical quantification of aluminium alloy // Mater. Sci. Engin. 2014. V. A618. P. 118—128.
- 8.19. Patel D.K., Kalidindi S.R. Correlation of spherical nanoindentation stress-strain curves to simple compression stress-strain curves for elastic-plastic isotropic materials using finite element models // Acta Mater. 2016. V. 112. P. 295—302.
- 8.20. Clausner A., Richter F. Determination of yield stress from nano-indentation experiments // Eur. J. Mech. A / Solids. 2015. V. 51. P. 11—20.
- 8.21. Heimann R.B. Classic and Advanced Ceramics. From Fundamentals to Applications. — Weinheim: WILEY-VCH Verlag, 2010. — 553 p.
- 8.22. Tabor D. The Hardness of Metals. — Oxford: Clarendon Press, 1951. — 130 p.

- 8.23. Григорович В.К. Твердость и микротвердость металлов. — М.: Наука, 1976. — 230 с.
- 8.24. Марковец М.П. Определение механических свойств металлов по твердости. — М.: Машиностроение, 1979. — 192 с.
- 8.25. Duh J.G., Wan J.U. Developments in highly toughened $\text{CeO}_2\text{—Y}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2$ ceramic system // J. Mater. Sci. 1992. V. 27. P. 6197—6203.
- 8.26. Mukhopadhyay N.K., Paufler P. Micro- and nanoindentation techniques for mechanical characterization of materials // Inter. Mater. Rev. 2006. V. 51. No. 4. P. 209—245.
- 8.27. Бикбаева З.Г., Полисадова В.В., Папина А.А. Микротвердость керамических материалов. — Томск: Издательство ТПУ, 2011. — 23 с.
- 8.28. Хрущев М.М., Беркович Е.С. Приборы ПМТ-2 и ПМТ-3 для испытания на микротвердость. — М.: Изд-во АН СССР, 1950. — 63 с.
- 8.29. ГОСТ Р 8.695—2009. ГСИ. Металлы и сплавы. Измерения твердости по Виккерсу. Часть 2. Поверка и калибровка твердомеров. — М.: Стандартинформ, 2011.
- 8.30. ГОСТ Р ИСО 6507—1—2007. Металлы и сплавы. Измерение твердости по Виккерсу. Часть 1. Метод измерения. — М.: Стандартинформ, 2008.
- 8.31. ГОСТ 9450—76 (СТ СЭВ 1195—78). Измерение микротвердости вдавливанием алмазных наконечников. С изм. — М.: Изд-во стандартов, 1993.
- 8.32. Grodzinski P. Apparatus for the Indentation Data Continuous Recording // Plastics. 1953. V. 18. P. 312—314.
- 8.33. Challacoop N., Dao M., Suresh S. Depth-sensing instrumented indentation with dual sharp indenters // Acta Mater. 2003. V. 51. P. 3713—3729.
- 8.34. User Guide NanoIndenter® G200. The market's most powerful, flexible tool for exploring nanomechanics. MTS Systems Corporation. 2007.
- 8.35. Pharr G.M., Oliver W.C., Brotzen F.R. On the generality of the relationship among contact stiffness, contact area and elastic modulus during indentation // J. Mater. Res. 1992. V. 7. No. 3. P. 613—617.
- 8.36. Doerner M.F., Nix W.D. A method for interpreting the data from depth-sensing indentation instruments // J. Mater. Res. 1986. V. 1. No. 4. P. 601—609.
- 8.37. Joslin D.L., Oliver W.C. A new method for analyzing data from continuous depth-sensing microindentation tests // J. Mater. Res. 1990. V. 5. No. 1. P. 123—126.
- 8.38. Oliver W.C., Pharr G.M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments // J. Mater. Res. 1992. V. 7. No. 6. P. 1564—1583.

- 8.39. *Oliver W.C., Pharr G.M.* Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology // *J. Mater. Res.* 2004. V. 19. No. 1. P. 3—20.
- 8.40. *Mencik J., Swain M.V.* Errors associated with depth-sensing microindentation tests // *J. Mater. Res.* 1995. V. 10. No. 6. P. 1491—1500.
- 8.41. *King R.B.* Elastic Analysis of some punch problems for a layered medium // *Int. J. Solids Struct.* 1987. V. 23. No. 12. P. 1657—1664.
- 8.42. *Troyon M., Huang L.* Correction factor for contact area in nanoindentation measurements // *J. Mater. Res.* 2005. V. 20. P. 610—617.
- 8.43. *Marx V., Balke H.* A critical investigation of the unloading behavior of sharp indentation // *Acta Mater.* 1997. V. 45. No. 9. P. 3791—3800.
- 8.44. *Hainsworth S.V., Chandler H.W., Page T.F.* Analysis of nanoindentation load-displacement loading curves // *J. Mater. Res.* 1996. V. 11. No. 8. P. 1987—1995.
- 8.45. *Yetna N'jock M., Chicot D., Ndjaka J.M. et al.* A criterion to identify sinking-in and piling-up in indentation of materials // *Int. J. Mech. Sci.* 2015. V. 90. P. 145—150.
- 8.46. *Головин Ю.И., Тюрин А.И., Аслаян Э.Г. и др.* Локальные физико-механические свойства материалов для проведения калибровки наноиндентометров // *Измерительная техника.* 2016. № 9. С. 7—10.
- 8.47. *Головин Ю.И., Тюрин А.И., Аслаян Э.Г. и др.* Физико-механические свойства и микромеханизмы локального деформирования материалов с различной зависимостью твердости от глубины отпечатка // *Физика твердого тела.* 2017. Т. 59. № 9. С. 1778—1786.
- 8.48. *Camposilvan E., Torrents O., Anglada M.* Small-scale mechanical behavior of zirconia // *Acta Mater.* 2014. V. 80. P. 239—249.
- 8.49. *Zhang Y., Malzbender J., Mack D.E. et al.* Mechanical properties of zirconia composite ceramics // *Ceram. Inter.* 2013. V. 39. No. 7. P. 7595—7603.
- 8.50. *Calambás Pulgarin H.L., Albano M.P.* Three different alumina—zirconia composites: Sintering, microstructure and mechanical properties // *Mater. Sci.&Eng. A.* 2015. V. 639. P. 136—144.
- 8.51. *Cheng Y.T., Cheng C.M.* Scaling, dimensional analysis, and indentation measurements // *Mater. Sci.&Engin.: R.* 2004. V. 44. No. 4—5. P. 91—149.
- 8.52. *Chicot D., Roudet F., Soom A. et al.* Interpretation of instrumented hardness measurements on stainless steel with different surface preparations // *Surface Engineering.* 2007. V. 23. No. 1. P. 32—39.
- 8.53. *Nix W.D., Gao H.* Indentation size effects in crystalline materials: a law for strain gradient plasticity // *J. Mech. Phys. Solids.* 1998. V. 46. No. 3. P. 411—425.

- 8.54. *Nye J.F.* Some geometrical relations in dislocated crystals // *Acta Metall.* 1953. V. 1. No. 2. P. 153—162.
- 8.55. *Chicot D., Tricoteaux A.* Mechanical Properties of Ceramics by Indentation: Principle and Applications. Rijeka: Sciyo. 2010. P. 115—153.
- 8.56. *Palmero P.* Structural Ceramic Nanocomposites: A Review of Properties and Powders' Synthesis Methods // *Nanomaterials.* 2015. V. 5. P. 656—696.
- 8.57. *Thurn J., Morris D.J., Cook R.F.* Depth-sensing indentation at macroscopic dimensions // *J. Mater. Res.* 2002. V. 17. No. 10. P. 2679—2690.
- 8.58. *Palacio M.L.B., Bhushan B.* Depth-sensing indentation of nanomaterials and nanostructures // *Mater. Characterization.* 2013. V. 78. P. 1—20.
- 8.59. *Hay J., Agee P., Herbert E.* Continuous stiffness measurement during instrumented indentation testing // *Experim. Tech.* 2010. V. 5—6. P. 86—94.
- 8.60. *Pharr G.M., Strader J.H., Oliver W.C.* Critical Issues in Making Small-Depth Mechanical Property Measurements by Nanoindentation with Continuous Stiffness Measurement // *J. Mater. Res.* 2009. V. 24. P. 653—666.
- 8.61. *Lucas B.N., Oliver W.C., Swindeman J.E.* The dynamics of frequency-specific, depth-sensing indentation testing // *Mat. Res. Soc. Proc.* 1998. V. 522. P. 3—14.
- 8.62. *Головин Ю.И., Коренков В.В., Разливалова С.С.* Влияние малоамплитудных осцилляций нагрузки на наноконтактные характеристики материалов в процессе наноиндентирования // *Физика твердого тела.* 2017. Т. 59. № 6. С. 1106—1117.
- 8.63. *Herbert E.G., Oliver W.C., Pharr G.M.* Nanoindentation and the dynamic characterization of viscoelastic solids // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2008. V. 41. 074021 (9pp).
- 8.64. *Giro-Paloma J., Roa J.J., Diez-Pascual A.M., Rayon E., Flores A., Martinez M., Chimenos J.M., Fernandez A.I.* Depth-sensing indentation applied to polymers: A comparison between standard methods of analysis in relation to the nature of the materials // *Eur. Polym. Journal.* 2013. V. 49. No. 12. P. 4047—4053.
- 8.65. *Mazera P.-E., Beyaoui M., Bigerelle M., Guigon M.* Determination of mechanical properties by nanoindentation in the case of viscous materials // *Int. J. Mat. Res.* 2012. V. 103. No. 6. P. 715—722.
- 8.66. *Herbert E.G., Johanns K.E., Singleton R.S., Pharr G.M.* On the measurement of energy dissipation using nanoindentation and the continuous stiffness measurement technique // *J. Mater. Res.* 2013. V. 28. No. 21. P. 3029—3042.
- 8.67. *Wen T., Gong J., Peng Z., Jiang D., Wang C., Fu Z., Miao H.* Analysis of continuous stiffness data measured during nanoindentation of titanium films on glass substrate // *Materials Chemistry and Physics.* 2011. V. 125. P. 500—504.

- 8.68. Page T.F., Pharr G.M., Hay J.C., Oliver W.C., Lucas B.N., Herbert E., Riester L. Nanoindentation characterisation of coated systems: P:S² — A new approach using the continuous stiffness techniques // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 1998. V. 522. P. 53—64.
- 8.69. Trunov M.L., Bilanich V.S., Dub S.N. Nanoindentation Study of the Time-Dependent Mechanical Behavior of Materials // Tech. Phys. 2007. V. 52. P. 1298—1305.
- 8.70. Morita K., Kim B.-N., Hiraga K., Sakka Y. A threshold stress for the superplastic deformation in Y₂O₃-stabilized tetragonal ZrO₂ // Materials Science and Engineering. 2004. V. A 387—389. P. 655—658.
- 8.71. Oliver W.C., Pethica J.B. Method of continuous determination of the elastic stiffness of contact between two bodies. US Patent N 4848141 (1989).
- 8.72. Hochstetter G., Jimenez A., Loubet J.L. Strain-rate effects on hardness of glassy polymers in the nanoscale range. Comparison between quasi-static and continuous stiffness measurements // J. Macromol. Sci. Part B: Physics. 1999. V. 38. P. 681—692.
- 8.73. Vanlandingham M.R., Chang N.-K., Drzal P.L., White C.C., Chang S.-H. Viscoelastic Characterization of Polymers Using Instrumented Indentation. I. Quasi-Static Testing // J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys. 2005. V. 43. P. 1794—1811.
- 8.74. Vachhani S.J., Doherty R.D., Kalidindi S.R. Effect of the continuous stiffness measurement on the mechanical properties extracted using spherical nanoindentation // Acta Materialia. 2013. V. 61. P. 3744—3751.
- 8.75. Pathak S., Stojakovic D., Kalidindi S.R. Measurement of the local mechanical properties in polycrystalline samples using spherical nanoindentation and orientation imaging microscopy // Acta Materialia. 2009. V. 57. P. 3020—3028.
- 8.76. Kalidindi S.R., Vachhani S.J. Mechanical characterization of grain boundaries using nanoindentation // Current Opinion in Solid State and Materials Science. 2014. V. 18. No. 4. P. 196—204.
- 8.77. Головин Ю.И., Иволгин В.И., Коренков В.В., Фарбер Б.Я. Упрочнение и разупрочнение тонких приповерхностных слоев монокристаллов LiF и циркониевой керамики в условиях циклического нанониндентирования // Физика твердого тела. 2001. Т. 43. № 10. С. 1839—1844.
- 8.78. Головин Ю.И., Коренков В.В., Разливалова С.С. Влияние малоамплитудных колебаний нагрузки на жесткость и твердость Al и W в нагруженных наноконтактах // Известия РАН. Серия физическая. 2018. Т. 82. № 9. С. 120—127.

- 8.79. *Cordill M.J., Moody N.R., Gerberich W.W.* Effects of dynamic indentation on the mechanical response of materials // *J. Mater. Res.* 2008. V. 23. P. 1604—1613.
- 8.80. *Siu K.W., Ngan A.H.W.* The continuous stiffness measurement technique in a nanoindentation intrinsically modifies the strength of the sample // *Phil. Mag.* 2013. V. 93. P. 449—467.
- 8.81. *Cordill M.J., Lund M.S., Parker J., Leighton C., Nair A.K., Farkas D., Moody N.R., Gerberich W.W.* The Nano-Jackhammer effect in probing near-surface mechanical properties // *Int. J. Plast.* 2009. V. 25. P. 2045—2058.
- 8.82. *Merle B., Maier-Kiener V., Pharr G.M.* Influence of modulus-to-hardness ratio and harmonic parameters on continuous stiffness measurement during nanoindentation // *Acta Mater.* 2017. V. 134. P. 167—176.
- 8.83. *Siu K.W., Ngan A.H.W.* Oscillation-induced softening in copper and molybdenum from nano- to micro-length scales // *Mater. Sci. Engineering.* 2013. V. A 572. P. 56—64.
- 8.84. *Головин Ю.И., Коренков В.В., Разливалова С.С., Родаев В.В.* Физико-механические свойства пористых циркониевых керамик // *Деформация и разрушение материалов.* 2018. № 9. С. 16—22.
- 8.85. *Maier V., Schunk C., Göken M., Durst K.* Microstructure-dependent deformation behaviour of bcc-metals — indentation size effect and strain rate sensitivity // *Phil. Magazine.* 2015. V. 95. No. 16—18. P. 1766—1779.
- 8.86. *Durst K., Maier V.* Dynamic nanoindentation testing for studying thermally activated processes from single to nanocrystalline metals // *Current Opinion in Solid State and Materials Science.* 2015. V. 19. No. 6. P. 340—353.
- 8.87. *Camposilvan E., Anglada M.* Size and plasticity effects in zirconia micropillars compression // *Acta Materialia.* 2016. V. 103. P. 882—892.
- 8.88. *Du Z., Zeng X.M., Liu Q., Lai A., Amini S., Miserez A., Schuh Ch.A., Gan C.L.* Size effects and shape memory properties in ZrO_2 ceramic micro- and nano-pillars // *Scripta Materialia.* 2015. V. 101. P. 40—43.
- 8.89. *Yang L.W., Mayer C., Li N., Baldwin J.K., Mara N.A., Chawla N., Molina-Aldareguia J.M., Llorca J.* Mechanical properties of metal-ceramic nanolaminates: Effect of constraint and temperature // *Acta Materialia.* 2018. V. 142. P. 37—48.
- 8.90. *Camposilvan E., Anglada M.* Micropillar compression inside zirconia degraded layer // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2015. V. 35. No. 14. P. 4051—4058.
- 8.91. *Hosford W.F.* Mechanical behavior of materials. — New York: Cambridge University Press, 2010. — 419 p.
- 8.92. *Gleiter H.* Nanocrystalline materials // *Progr. Mater. Sci.* 1989. V. 33. P. 223—315.

- 8.93. *Groza J.R.* Nanosintering // *Nanostructured Mater.* 1999. V. 12. P. 987—992.
- 8.94. *Suryanarayana C.* Nanocrystalline materials // *Int. Mater. Rev.* 1995. V. 40. P. 41—64.
- 8.95. *Pande C.S., Cooper K.P.* Nanomechanics of Hall-Petch relationship in nanocrystalline materials // *Progr. Mater. Sci.* 2009. V. 54. P. 689—706.
- 8.96. *Armstrong R.W.* Grain size dependent alumina fracture mechanics stress intensity // *Int. J. Refract. Metals Hard Mater.* 2001. V. 19. P. 251—255.
- 8.97. *Spina G., Bonnefont G., Palmero P., Fantozzi G., Chevalier J., Montanaro L.* Transparent YAG obtained by spark plasma sintering of co-precipitated powder. Influence of dispersion route and sintering parameters on optical and microstructural characteristics // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2012. V. 32. P. 2957—2964.
- 8.98. *Palmero P., Bonelli B., Fantozzi G., Bonnefont G., Montanaro L., Chevalier J.* Surface and mechanical properties of transparent polycrystalline YAG fabricated by SPS // *Mater. Res. Bull.* 2013. V. 48. No. 7. P. 2589—2597.
- 8.99. *Wollmershauser J.A., Feigelson B.N., Gorzkowski E.P., Ellis C.T., Goswami R., Qadri S.B., Tischler J.G., Kub F.J., Everett R.K.* An extended hardness limit in bulk nanoceramics // *Acta Mater.* 2014. V. 69. P. 9—16.
- 8.100. *Wollmershauser J.A., Feigelson B.N., Qadri S.B., Villalobos G.R., Hunt M., Imam M.A., Sanghera J.S.* Transparent nanocrystalline spinel by room temperature high-pressure compaction // *Scripta Mater.* 2013. V. 69. P. 334—337.
- 8.101. *Ryou H., Drazin J.W., Wahl K.J., Qadri S.B., Gorzkowski E.P., Feigelson B.N., Wollmershauser J.A.* Below the Hall-Petch Limit in Nanocrystalline Ceramics // *ACS Nano*. 2018. DOI: 10.1021/acsnano.7b07380.
- 8.102. *Sokol M., Kalabukhov S., Shneck R., Zaretsky E., Frage N.* Effect of grain size on the static and dynamic mechanical properties of magnesium aluminate spinel (MgAl_2O_4) // *J. Europ. Ceram. Soc.* 2017. V. 37. P. 3417—3424.
- 8.103. *Griffith A.A.* The phenomenon of rupture and flow in solids // *Phil. Trans. Roy. Soc. ser. A*. 1920. V. 221. P. 163—198.
- 8.104. *Orowan E.O.* In: *Proc. Symposium on internal stresses in metals and alloys*. — London: Institute of Metals, 1948. — P. 451.
- 8.105. *Irwin G.R.* Analysis of stresses and strain near the end of a crack traversing a plate // *J. Appl. Mech.* 1957. V. 24. No. 3. P. 361—364.
- 8.106. *Черепанов Г.П.* Механика хрупкого разрушения. — М.: Наука, 1974. — 640 с.
- 8.107. *Брок Д.* Основы механики разрушения. — М.: Высшая школа, 1980. — 368 с.
- 8.108. *Карзов Г.П., Марголин Б.З., Швецова В.А.* Физико-механическое моделирование процессов разрушения. — СПб.: Политехника, 1993. — 391 с.
- 8.109. *Морозов Н.Ф.* Математические вопросы теории трещин. — М.: Наука, 1984. — 255 с.

- 8.110. *Партон В.З.* Механика разрушения: От теории к практике. — М.: Наука, 1990. — 240 с.
- 8.111. *Партон В.З., Морозов Е.М.* Механика упругопластического разрушения. — М.: Наука, 1985. — 504 с.
- 8.112. *Николаева Е.А.* Механика хрупкого разрушения. — Пермь: Изд-во ПГТУ, 2010. — 120 с.
- 8.113. ГОСТ 25.506—85. Расчеты и испытания на прочность. Методы механических испытаний металлов. Определение характеристик трещиностойкости (вязкости разрушения) при статическом нагружении. — М.: Изд-во стандартов, 1985. — 61 с.
- 8.114. ГОСТ 29167—91 Бетоны. Методы определения характеристик трещиностойкости (вязкости разрушения) при статическом нагружении. — М.: Изд-во стандартов, 1991. — 12 с.
- 8.115. *Nose T., Fujii T.* Evaluation of fracture toughness for ceramic materials by single-edge-precracked-beam method // J. Am. Ceram. Soc. 1988. V. 71. P. 328—333.
- 8.116. *Hansson T., Warren R., Wasen J.* Fracture anisotropy and toughening mechanisms of hot-pressed alumina reinforced with silicon carbide whiskers // J. Am. Ceram. Soc. 1993. V. 76. P. 841—848.
- 8.117. *Jindal P.C.* A New Method for Evaluating the Indentation Toughness of Hard-metals // Crystals. 2018. V. 8. P. 197.
- 8.118. *Palmqvist S.* Method att Bestamma Segheten hos Spread Material. Sarskilt Hard-metaller // Jernkontorets Ann. 1957. V. 141. P. 300—307.
- 8.119. *Palmqvist S.* The work for the formation of a crack as a measure of hard metals // Jernkontorets Ann. 1963. V. 147. P. 107—110.
- 8.120. *Dawhl W., Altmeyer G.* Determination of deformation resistance of ultra-heat resistance material, particularly of hard metals, by measurement of crack formation // Z. Metal. 1964. V. 55. P. 231—237.
- 8.121. *Lawn B.R., Swain M.V.* Microfracture beneath point indentations in brittle solids // J. Mater. Sci. 1975. V. 10. No. 1. P. 113—122.
- 8.122. *Lawn B.R., Fuller E.R.* Equilibrium penny-like cracks in indentation fracture // J. Mater. Sci. 1975. V. 10. No. 12. P. 2016—2024.
- 8.123. *Evans A.G., Charles E.A.* Fracture toughness determinations by indentation // J. Amer. Ceram. Soc. 1976. V. 59. No. 7—8. P. 371—372.
- 8.124. *Evans A.G., Wilshaw T.R.* Quasi-static solid particle damage in brittle solids—I. Observations analysis and implications // Acta Metallurgica. 1976. V. 24. No. 10. P. 939—956.

- 8.125. *Lawn B.R., Evans A.G., Marshall D.B.* Elastic/plastic indentation damage in ceramics: the median/radial crack system // *J. Amer. Ceram. Soc.* 1980. V. 63. No. 9—10. P. 574—581.
- 8.126. *Anstis G.R.* A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: I, direct crack measurements // *J. Amer. Ceram. Soc.* 1981. V. 64. No. 9. P. 533—538.
- 8.127. *Niihara K., Morena R., Hasselman D.P.H.* Evaluation of K_{Ic} of brittle solids by the indentation method with low crack-to-indent ratios // *J. Mater. Sci. Lett.* 1982. V. 1. No. 1. P. 13—16.
- 8.128. *Lankford J.* Indentation microfracture in the Palmqvist crack regime: implications for fracture toughness evaluation by the indentation method // *J. Mater. Sci. Lett.* 1982. V. 1. No. 11. P. 493—495.
- 8.129. *Niihara K.* A fracture mechanics analysis of indentation-induced Palmqvist crack in ceramics // *J. Mater. Sci. Lett.* 1983. V. 2. No. 5. P. 221—223.
- 8.130. *Miranzo P., Moya J.S.* Elastic/plastic indentation in ceramics: a fracture toughness determination method // *Ceramics International.* 1984. V. 10. No. 4. P. 147—152.
- 8.131. *Laugier M.T.* The elastic/plastic indentation of ceramics // *J. Mater. Sci. Lett.* 1985. V. 4. No. 12. P. 1539—1541.
- 8.132. *Laugier M.T.* New formula for indentation toughness in ceramics // *J. Mater. Sci. Lett.* 1987. V. 6. No. 3. P. 355—356.
- 8.133. *Ponton C.B., Rawlings R.D.* Vickers indentation fracture toughness test. Pt. 1. Review of literature and formulation toughness equations // *Mater. Sci. and Techn.* 1989. V. 5. P. 865—872.
- 8.134. *Sakai M., Bradt R.C.* Fracture toughness testing of brittle materials // *Inter. Mater. Rev.* 1993. V. 38. P. 53—78.
- 8.135. *Ponton C.B., Rawlings R.D.* Vickers indentation fracture toughness test, Part 2. Application and critical evaluation of standardised indentation toughness equations // *Mater. Sci. and Techn.* 1989. V. 5. P. 961—976.
- 8.136. *Tanaka K.* Elastic/plastic indentation hardness and indentation fracture toughness: the inclusion core model // *J. Mater. Sci.* 1987. V. 22. No. 4. P. 1501—1508.
- 8.137. *Bhushan B.* (ed.). Springer handbook of nanotechnology. — Dordrecht: Springer, 2017. — 1698 p.
- 8.138. *Fischer-Cripps A.C.* The IBIS Handbook of Nanoindentation by AC Fischer-Cripps // Fischer-Cripps AC—Forestville: IBIS. 2009. 60 p.
- 8.139. *Gong J.* Indentation toughness of ceramics: a statistical analysis // *Ceram. Intern.* 2002. V. 28. P. 767—772.

- 8.140. Wang J., Gong J., Guan Z. Variation in the indentation toughness of silicon nitride // Mater. Lett. 2002. V. 57. P. 643—646.
- 8.141. Charles Y., Vandembroucq D., Hild F., Roux S. Material-independent crack arrest statistics / J. Mech. Phys. Solids. 2004. V. 52. P. 1651—1669.
- 8.142. Charles Y., Hild F., Roux S., Vandembroucq D. Material-independent crack arrest statistics: application to indentation experiments // Int. J. Fract. 2006. V. 142. P. 51—67.
- 8.143. Miyazaki H., Hynga H., Hirao K., Ohji T. Comparison of fracture resistance as measured by the indentation fracture method and fracture toughness determined by the single-edge-precracked beam technique using silicon nitrides with different microstructures // J. Eur. Ceram. Soc. 2007. V. 27. P. 2347—2354.
- 8.144. Головин Ю.И., Викторов С.Д., Тюрин А.И., Кочанов А.Н., Шуклинов А.В., Пирожкова Т.С., Шуварин И.А. Размерные эффекты упругих и прочностных свойств отдельных фаз и межфазных границ поликристаллических материалов // Известия Российской академии наук. Серия физическая. 2016. Т. 80. № 5. С. 573.
- 8.145. Викторов С.Д., Головин Ю.И., Кочанов А.Н., Тюрин А.И., Шуклинов А.В., Шуварин И.А., Пирожкова Т.С. Оценка прочностных и деформационных характеристик минеральных компонентов горных пород методом микро- и наноиндентирования // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. 2014. № 4. С. 46—54.
- 8.146. Гзогян Т.Н., Головин Ю.И., Тюрин А.И., Гзогян С.Р. Влияние границ срастания минералов железистых кварцитов на рудоподготовку // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. 2017. № 3. С. 154—162.
- 8.147. Головин Ю.И., Тюрин А.И., Аслаян Э.Г., Пирожкова Т.С., Васюков В.М. Физико-механические свойства и микромеханизмы локального деформирования материалов с различной зависимостью твердости от глубины отпечатка // Физика твердого тела. 2017. Т. 59. № 9. С. 1778—1786.
- 8.148. Ma D., Sun L., Gao T., Wang J., Wang L. New method for extracting fracture toughness of ceramic materials by instrumented indentation test with Berkovich indenter // J. Eur. Ceram. Soc. 2017. V. 37. No. 6. P. 2537—2545.
- 8.149. Sun L., Ma D., Wang L., Shi X., Wang J., Chen W. Determining Indentation Fracture Toughness of Ceramics by Finite Element Method using Virtual Crack Closure Technique // Engineering Fracture Mechanics. 2018. V. 197 P. 151—159.
- 8.150. Lamuta C., Cupolillo A., Poliano A., Aliev Z.S., Babanly M.B., Chulkov E.V., Pagnotta L. Indentation fracture toughness of single-crystal Bi_2Te_3 topological insulators // Nano Research. 2016. V. 9. No. 4. P. 1032—1042.

- 8.151. *Allen M.R.* et al. True gold or pyrite: a review of reference point indentation for assessing bone mechanical properties in vivo // *J. Bone and Mineral Res.* 2015. V. 30. No. 9. P. 1539—1550.
- 8.152. *Weibull W.* A statistical theory of the strength of materials // *Royal Sweden Inst. Eng. Res.* 1939. Report N 151. 121 p.
- 8.153. *Новиков Н.В., Дуб С.Н., Булычев С.И.* Методы микроиспытаний на трещиностойкость // *Заводская лаборатория.* 1988. Т. 54. С. 60.
- 8.154. *Morell R.* Fracture Toughness Testing for Advanced Technical Ceramics. Internationally Agreed Good Practice // *Adv. Appl. Ceram.* 2006. V. 105. P. 1—11.
- 8.155. *Quinn G.D., Bradt R.C.* On the Vickers Indentation Fracture Toughness Test // *J. Am. Ceram. Soc.* 2007. V. 90. P. 673—680.
- 8.156. *Henshall J.L., Brookes C.A.* The measurement of K_{IC} in single crystal SiC using the indentation method // *J. Mater. Sci. Lett.* 1985. V. 4. No. 6. P. 783—786.
- 8.157. *Wang A., Hu P., Zhang X., Han W., Chen G., Han J.* Accurate measurement of fracture toughness in structural ceramics // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2017. V. 37. No. 13. P. 4207—4212.
- 8.158. *Basu B., Kalin M.* Tribology of ceramics and composites : a materials science perspective. — John Wiley & Sons Inc. Hoboken, 2011. — 522 p.
- 8.159. *Hutchings I.M.* Tribology: Friction and Wear of Engineering Materials. — CRC Press. Boca Raton, 1992. — 273 p.
- 8.160. *Дедков В.Г.* Нанотрибология: экспериментальные факты и теоретические модели // *Успехи физических наук.* 2000. Т. 170. № 6. С. 585—618.
- 8.161. *Bhushan B.* (ed.) Nanotribology and Nanomechanics. Measurement Techniques and Nanomechanics. V. 1. — Springer. Heidelberg, 2011. — 623 P.
- 8.162. *Chung Y.-W.* (ed.) Micro- and Nanoscale Phenomena in Tribology. — CRC Press. Boca Raton, 2012. — 205 p.
- 8.163. *Meyer E., Overney R.M., Dransfeld K., Gyalog T.* Nanoscience: Friction and Reology on the Nanometer Scale. — World Sci. Publ. Singapore, 2002. — 373 p.
- 8.164. *Chevalier J., Gremillard L., Virkar A.V., Clarke D.R.* The Tetragonal-Monoclinic Transformation in Zirconia: Lessons Learned and Future Trends // *J. Amer. Ceram. Soc.* 2009. V. 92. No. 9. P. 1901—1920.
- 8.165. *Peng M.D., Wei J.Q., Wang Y.N., Li Q.* Microstructure and nanoindentation analyses of low-temperature aging on the zirconia-porcelain interface // *J. Mech. Behav. Bio. Mater.* 2017. V. 66. P. 119—126.
- 8.166. *Drazin J.W., Castro R.H.R.* Phase Stability in Calcia-Doped Zirconia Nanocrystals // *J. Amer. Ceram. Soc.* V. 99. No. 5. P. 1778—1785.

- 8.167. *Chevalier J., Gremillard L., Virkar A.V., Clarke D.R.* The Tetragonal-Monoclinic Transformation in Zirconia: Lessons Learned and Future Trends // *J. Amer. Ceram. Soc.* 2009. V. 92. No. 9. P. 1901—1920.
- 8.168. *Peng M.D., Wei J.Q., Wang Y.N., Li Q.* Microstructure and nanoindentation analyses of low-temperature aging on the zirconia-porcelain interface // *J. Mech. Behav. Bio. Mater.* 2017. V. 66. P. 119—126.
- 8.169. *Drazin J.W., Castro R.H.R.* Phase Stability in Calcia-Doped Zirconia Nanocrystals // *J. Amer. Ceram. Soc.* V. 99. No. 5. P. 1778—1785.
- 8.170. *Fischer T.E., Anderson M.P., Jahanmir S., Salher R.* Friction and wear of tough and brittle zirconia in nitrogen, air, water, hexadecane and hexadecane containing stearic acid // *Wear.* 1988. V. 124. No. 2. P. 133—148.
- 8.171. *Dey A.K., Biswas K.* Dry sliding wear of zirconia-toughened alumina with different metal oxide additives // *Ceramics International.* 2009. V. 35. P. 997—1002.
- 8.172. *Kim H.-T., Han J.-S., Yang J.-H., Lee J.-B., Kim S.-H.* The effect of low temperature aging on the mechanical property and phase stability of Y-TZP ceramics // *J. Adv. Prosthodont.* 2009. V. 1. P. 113—117.
- 8.173. *Camposilvan E., Flamant Q., Anglada M.* Surface roughened zirconia: towards hydrothermal stability // *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 2015. V. 47. P. 95—106.
- 8.174. *Morales W., Buckley D.H.* Concentrated contact sliding friction and wear behaviour of several ceramics lubricated with a perfluoropolyalkylether at 25 °C // *Wear.* 1988. V. 123. P. 345—354.
- 8.175. *Zum K.H. Gahr.* Sliding wear of ceramic-ceramic, ceramic-steel and steel- steel pairs in lubricated and unlubricated contact // *Wear.* 1989. V. 133. P. 1—22.
- 8.176. *Rainforth W.M.* The wear behaviour of oxide ceramics-A Review // *J. Mater. Sci.* 2004. V. 39. P. 6705—6721.
- 8.177. *Renold Elsen S., Ramesh T.* Analysis and optimization of dry sliding wear characteristics of zirconia reinforced alumina composites formed by conventional sintering using response surface method // *Inter. J. Refrac. Met. & Hard Mater.* 2016. V. 58. P. 92—103.
- 8.178. *Suh M.-S., Chae Y.-H., Kim S.-S.* Friction and wear behavior of structural ceramics sliding against zirconia // *Wear.* 2008. V. 264. P. 800—806.
- 8.179. *Kerkwijk B., Mulder E., Verweij H.* Zirconia-Alumina Ceramic Composites with Extremely High Wear Resistance // *Advanced Engineering Materials.* 1999. V. 1. No. 1. P. 69—71.
- 8.180. *Zhang F., Lin L.-F., Wang E.-Z.* Effect of micro-alumina content on mechanical properties of $\text{Al}_2\text{O}_3/3\text{Y-TZP}$ composites // *Ceramics International.* 2015. V. 41. P. 12417—12425.

ГЛАВА 9

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦИРКОНИЕВЫХ КЕРАМИК

Разнообразные виды микроструктуры стабилизированной циркониевой керамики, описанные в главе 2, включают в себя полностью стабилизированную (в кубической фазе), частично стабилизированную (в кубической и тетрагональной фазах) и тетрагональную поликристаллическую керамики. Последняя из них обладает наиболее привлекательными механическими свойствами благодаря высокому содержанию трансформируемой $t\text{-ZrO}_2$, кроме того, они намного проще в производстве, чем их конкурент — PSZ керамика. Поэтому ниже будут подробно рассмотрены физико-механические свойства главным образом TZP керамики.

9.1. Механические свойства традиционной TZP керамики

Циркониевая керамика, стабилизированная в тетрагональной фазе, имеет выдающиеся механические свойства. Лучше всего изучены и наиболее важны для практического применения следующие из них:

1) твердость, модуль Юнга, изгибная прочность и трещиностойкость (вязкость разрушения) — параметры, важные для большинства применений ZrO_2 ;

2) коэффициент трения и износостойкость. Эти свойства особенно важны для применений, связанных с большими истирающими воздействиями, например для мелющих шаров из диоксида циркония в мельницах, для элементов подшипников скольжения и вращающихся уплотнений, различных направляющих, для гильз грязевых насосов в нефтедобыче и т.п.

Основные механические свойства TZP керамики целесообразно рассматривать в сопоставлении с другими часто применяемыми конструкционными материалами, в том числе с другими видами ZrO_2 керамики. В качестве примера в таблице 9.1 приведено сравнение TZP керамики для протезов тазобедренного сустава с другими материалами аналогичного применения. Таблица составлена на основе данных работы [9.1].

TZP заметно превосходит альтернативные керамические материалы по прочности на сжатие и изгиб, кроме того, TZP керамика имеет наибольшую трещиностойкость среди представленных в таблице керамических материалов и композитов, хотя, конечно, сильно уступает конструкционным металлическим сплавам по этому показателю: $6\text{—}12 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{0.5}$ против $50\text{—}100 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{0.5}$. С другой стороны, TZP керамика имеет не самый высокий модуль Юнга и среднюю по меркам керамических материалов твердость ($12\text{—}14 \text{ ГПа}$), которая тем не менее заметно превосходит твердость металлических сплавов ($3\text{—}4 \text{ ГПа}$ у Co—Cr сплава).

Таблица 9.1. Сравнительные свойства биоматериалов для протезов тазобедренных суставов

Свойство		Al_2O_3	Mg-PSZ	Y-TZP	ZTA 80% Al_2O_3 20% ZrO_2	Сплав Co—Cr
Прочность, МПа	На растяжение	250—300	300—400	—	—	600—1800
	На сжатие	2000—3000	2000—3000	3000—4000	—	—
	На изгиб	300—500	600—700	1000—1500	700—1000	—
Трещиностойкость, $\text{МПа} \cdot \text{м}^{0.5}$		4—5	6—10	4—14	6—10	50—100
Модуль Юнга		400—450	200—250	200—250	300—350	210—250
Твердость по Виккерсу, ГПа		14—16	10—12	12—14	12—15	3—4



Из таблицы видно, что служебные свойства TZP керамики меняются в широком диапазоне, причин для этого может быть несколько. Первая и наиболее очевидная заключается в разной концентрации объемных дефектов (пор, микротрещин) в материале. Основным источником пор в керамике служит неполное спекание: поры остаются между зернами, если температура и/или время спекания были недостаточными. Они могут оставаться даже при длительных временах спекания из-за давления газов, заключенных в поре, препятствующего их зарастанию. Микротрещины также могут появляться на этапе спекания из-за температурных градиентов, возникающих при неравномерном нагреве материала. Поэтому выбор типа и параметров спекания имеет огромное значение для механических свойств TZP керамики. Спекание имеет и другие «инструменты» воздействия на служебные характеристики циркониевой керамики: спекание и сопряженное с ним диффузионное перераспределение стабилизатора вызывает изменение фазового состава ZrO_2 и, неизбежно, механических свойств.

Довольно подробное исследование механических свойств TZP керамики можно найти в недавней работе [9.2], в которой исследователи сравнили плотность и механические свойства TZP, полученной из различных коммерчески производимых порошков традиционным и микроволновым спеканием при разных температурах. Интересно, что оптимальный тип и параметры спекания, согласно данным [9.2], зависят от типа используемого порошка: размера и формы частиц, равномерности распределения стабилизатора. Ряд работ, на которые опираются исследователи [9.2], указывают также на достаточно широкий разброс значений твердости и трещиностойкости керамик, получаемых этими двумя методами спекания, однако нигде твердость не превышала 15 ГПа, а трещиностойкость — $8,6 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{0,5}$. Большинство исследователей [9.3—9.7], рассматривающих свойства TZP керамики, сообщают о значениях твердости и трещиностойкости в этих же пределах. Некоторые авторы сообщают о больших значениях твердости: 18 ГПа в Y-TZP [9.8] и трещиностойкости: до $12 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{0,5}$ в Y-TZP [9.9].

Больших значений трещиностойкости можно добиться при помощи использования других стабилизаторов, например заменяя Y_2O_3 на CeO_2 . Так, в [9.10] исследователи сообщали о том, что достигли значения

$K_C = 15 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{0.5}$, а в [9.9] — $18 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{0.5}$. Однако переход на оксид цезия в качестве стабилизатора неизбежно приводит к снижению твердости, которая в этих керамиках обычно не превышает 10 ГПа [9.10].

Работы, посвященные TZP керамике, полученной из химически приготовленного диоксида циркония, стабилизированного дешевой альтернативной добавкой — оксидом кальция, редки в научной литературе. Из последних работ можно отметить статью [9.11], в которой была получена плотная Ca-TZP керамика, однако авторы почти не уделили внимания ее механическим свойствам.

Другая важная характеристика TZP керамики — ее прочность на изгиб, которая, как правило, колеблется в диапазоне от 500 до 1500 МПа , но чаще всего близка к 1000 МПа [9.4, 9.6, 9.12, 9.13]. Изгибная прочность зависит, как и другие свойства TZP керамики, от концентрации и типа стабилизатора, способа изготовления и концентрации дефектов в материале. Последнее наглядно было продемонстрировано в [9.3] на примере Y-TZP керамики, которая до механической обработки поверхности имела изгибную прочность 1400 МПа , а после обработки, оставляющей микродефекты структуры, — всего 700 МПа .

Описанные выше физико-механические характеристики: твердость, трещиностойкость, изгибная прочность — являются довольно надежными характеристиками циркониевой керамики, поскольку они измеряются стандартизированными методами, которые мало меняются от статьи к статье. Некоторым исключением может служить лишь трещиностойкость, значения которой чувствительны к способу и режиму испытания, а также радиусу кривизны вершины распространяющейся трещины [9.14]. Другие два важных механических свойства TZP керамики: коэффициент трения и износостойкость — заметно тяжелее сравнивать, основываясь на работах разных исследователей. Выбор пары трения (TZP-TZP, TZP-алмаз, TZP-SiC) и условий проведения испытаний может менять эти два свойства в широком интервале. В большинстве работ прослеживается одна общая закономерность: чем меньше размер зерен ZrO_2 , тем ниже скорость износа материала (см., например, [9.15]). Рассмотрение частных особенностей износа TZP в определенных парах трения выходит за пределы настоящей работы, заинтересованному чи-



тателю можно порекомендовать обратиться к статьям, посвященным конкретным парам и условиям измерения износа [9.16, 9.17].

подавляющее большинство композиций современной TZP керамики основано на добавлении Y_2O_3 или CeO_2 к химически осажденному ZrO_2 или на совместном осаждении солей Zr, Y/Ce. Однако в литературе редки работы, посвященные использованию в качестве стабилизатора CaO — намного более дешевого и доступного стабилизатора t- ZrO_2 . Далее будут рассмотрены свойства TZP керамики, полученной коллективом авторов настоящей монографии из природного ZrO_2 — бадделеита — с использованием в качестве стабилизатора оксида кальция.

9.2. Основные свойства бадделеитовой Ca-TZP керамики

Минерал бадделеит после химической очистки представляет собой почти чистый диоксид циркония. Химический состав его, заявленный производителем (Ковдорский ГОК, Мурманская область), представлен в таблице 9.2. Общее содержание оксидов циркония и гафния, трудноотделимого от ZrO_2 , превышает в концентрате 99%. Основные примеси — SiO_2 , SO_3 , P_2O_5 и TiO_2 . Ряд других значимых показателей приведен в таблице 9.3.

Бадделеитовый концентрат в такой форме состоит из достаточно крупных частиц средним размером 5—7 мкм. Подобный порошок используют преимущественно в качестве добавки к более дешевым огнеупорным материалам для увеличения их рабочей температуры [9.19]. Для того чтобы его можно было применять для получения конструкционной инженерной керамики, этот концентрат подвергают дополнительной обработке с целью уменьшения размеров частиц и введения стабилизатора — это необходимые условия получения плотного стабилизированного ZrO_2 . Из трех основных подходов к получению порошка ZrO_2 + стабилизатор, рассмотренных выше: химического, механического и термического — первый практически неприменим из-за химической инертности бадделеита, второй — из-за того, что бадделеит уже представляет собой ZrO_2 , не подвергающийся термическому разложе-

Таблица 9.2. Химический состав порошка бадделеитового химически очищенного микронизированного марки ПБ ХОМ, произведенного Ковдорским ГОКом. Адаптировано из [9.18]

п/п	Химический компонент	Содержание, масс.%
1	Сумма диоксида циркония и диоксида гафния ($ZrO_2 + HfO_2$), не менее	99,3
2	Диоксид кремния (SiO_2), не более	0,4
3	Триоксид железа (Fe_2O_3), не более	0,09
4	Диоксид титана (TiO_2), не более	0,1
5	Оксид фосфора (V) (P_2O_5), не более	0,05
6	Оксид алюминия (Al_2O_3), не более	0,015
7	Оксид кальция (CaO), не более	0,1
8	Оксид магния (MgO), не более	0,1
9	Триоксид серы (SO_3), не более	0,07

Таблица 9.3. Прочие важные показатели бадделеита

п/п	Показатель		Значение
1	Влажность, масс. %		0,5
2	Радиоактивность	удельная активность, кБк/кг, не более	30
		эффективная удельная активность ($A_{эфф}$), кБк/кг	2,6
		экв % Th, не более	0,07
		U + Th, ppm, не более	260
3	Средний размер частиц, D_{50} , мкм		5—7

нию. Наиболее удобный вариант — механическая обработка смеси бадделеит-стабилизатор, достигающая одновременно двух целей: уменьшение среднего размера частиц и равномерное распределение стабилизатора по объему порошка для получения керамики с однородным фазовым составом [9.20—9.22].

В качестве эффективного стабилизатора для циркониевой керамики на основе бадделеита перспективен дешевый материал — оксид кальция, который раньше находил ограниченное применение в стабилиза-

ции циркониевых керамик из-за технологических особенностей наиболее часто применяющихся химических методов получения стабилизированных порошков ZrO_2 . Авторами монографии были исследованы перспективы получения TZP керамики, стабилизированной оксидом кальция на основе бадделеита, как доступного аналога TZP керамики, стабилизированной Y_2O_3 .

Измельчение смеси бадделеит-СаО можно производить в разных типах мельниц, однако наиболее эффективны для ультратонкого помола планетарные мельницы. Планетарная система применяется для того, чтобы одновременно с измельчением и внесением стабилизатора добиться еще и механического легирования: растворения СаО в ZrO_2 , активированного за счет энергии соударения помольных шаров. Механическое легирование на стадии помола приводит к образованию значительного количества (~50 вес.%) тетрагональной и кубической фаз ZrO_2 еще до спекания (рисунок 9.1). Стабилизация тетрагональной и кубической фаз происходит за счет образования твердого раствора стабилизатора в ZrO_2 и размерного эффекта. Последний связан с меньшей поверхностной энергией $t-ZrO_2$ и $c-ZrO_2$ по сравнению с $m-ZrO_2$. Это различие делает тетрагональную и кубическую фазы термодинамически выгодными при комнатной температуре, если размер кристаллитов не превышает 20–30 нм.

Помол в экспериментах авторов монографии осуществляли в планетарной мельнице Pulverisette 7, Premium Line (Fritsch, Германия). Для

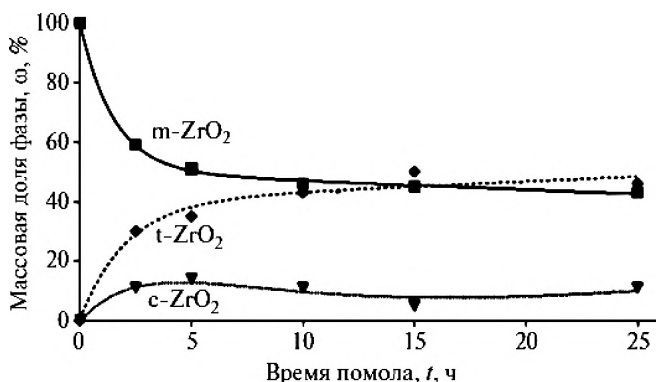


Рис. 9.1. Зависимость содержания фаз диоксида циркония от времени помола [9.23]

уменьшения загрязнения продукта помола материалом мелющих тел в качестве последних были использованы шарики диаметром 1,5 мм из стабилизированного диоксида циркония. Массовое соотношение шариков и порошка во всех экспериментах было постоянным и составляло 10:1. Были подробно исследованы разные режимы помола $\text{ZrO}_2\text{—CaO}$. В число изученных параметров входили: частота вращения барабанов, размер мелющих тел, длительность обработки, среда помола (сухое измельчение, суспензии на основе воды и ацетона), содержание твердой фазы в суспензии, тип и содержание диспергатора, pH среды. В исследованном нами диапазоне параметров оптимальным оказался помол в водной суспензии, содержащей 25 мас.% твердой фазы с анионным дисперсантом Dolapix CE 64 и $\text{pH} \approx 11\text{—}11,5$.

Основным варьируемым параметром композиции бадделеит- CaO было, разумеется, содержание оксида кальция. Исследованию подвергли композиции, содержащие от 0 до 13 мол.% CaO . Из литературных источников известно, что большие концентрации соответствуют области стабильности c-ZrO_2 и не представляют интереса для изучения Ca-TZP керамики [9.24].

Обработанные в планетарной мельнице суспензии по окончании помола высушивали при 80 °C до устранения остатков жидкости из суспензии, что проверяли при помощи термогравиметрического анализа. Порошок считался достаточно высушенным, если изменение массы при нагреве до 150 °C не превышало 0,5%.

Для формования порошков использовали сухое одноосное прессование, как наиболее часто применяющееся в промышленности, чтобы иметь более реалистичное представление о пригодности порошка $\text{ZrO}_2\text{—CaO}$ для производства инженерных изделий таким образом. Для исследовательских целей мы ограничились использованием цилиндрических пресс-форм, позволяющих получить «зеленую» керамику в виде таблетки диаметром 10 мм и толщиной 2 мм, при давлении 500 МПа [9.25].

Спекание производили в муфельной печи. Выбор типа спекания обусловлен распространенностью этого подхода в производственной практике. При спекании был применен двухстадийный подход, подробно описанный в главе 6: нагрев с постоянной скоростью 5 °C/мин до

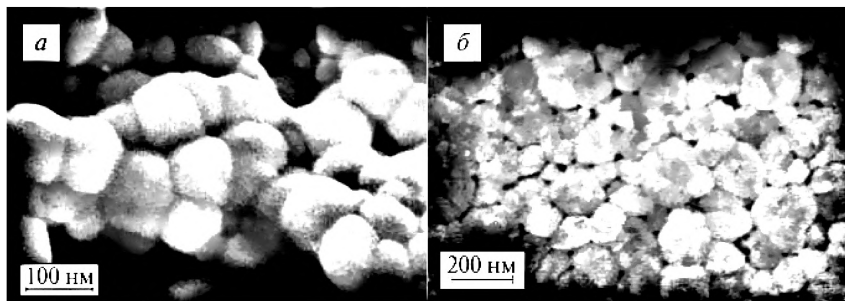


Рис. 9.2. СЭМ изображение микроструктуры: не полированных (а) и отполированных (б) образцов TZP керамики [9.27]

1300 °С, кратковременная выдержка (5 минут) при этой температуре, контролируемое охлаждение до 1200 °С и отжиг при этой температуре в течение 4 часов. Были проверены и исследованы также другие режимы термической обработки, которые оказались неэффективны: меньшие температуры не позволяли достичь требуемой степени спекания, тогда как более высокие вызвали распад тетрагонального твердого раствора СаО в ZrO_2 с образованием в качестве продуктов моноклинной и кубической фаз [9.26].

Особо отметим, что в широкой области исследованного диапазона концентрации СаО, соответствующей содержанию $t\text{-ZrO}_2$ более 90%, относительная плотность спеченной керамики, определенная по методу Архимеда, превышала 98%, что подтверждается СЭМ изображениями микроструктуры (рисунок 9.2). Их анализ позволил определить распределение и средний размер зерен (130 ± 10 нм), практически не зависящий от концентрации стабилизатора [9.27].

TZP керамика, содержащая более 90% тетрагональной фазы ZrO_2 , была получена при концентрации СаО в смеси от 4 до 10 мол.%. При меньшей концентрации оксида кальция не удается достичь стабилизации тетрагональной фазы. Когда содержание СаО становится близким к 4 мол.%, наблюдается резкое изменение фазового состава, и доминирующей становится $t\text{-ZrO}_2$ (около 98%). При дальнейшем увеличении концентрации стабилизатора доля $t\text{-ZrO}_2$ постепенно снижается, что сопровождается ростом содержания $c\text{-ZrO}_2$ (рисунок 9.3).

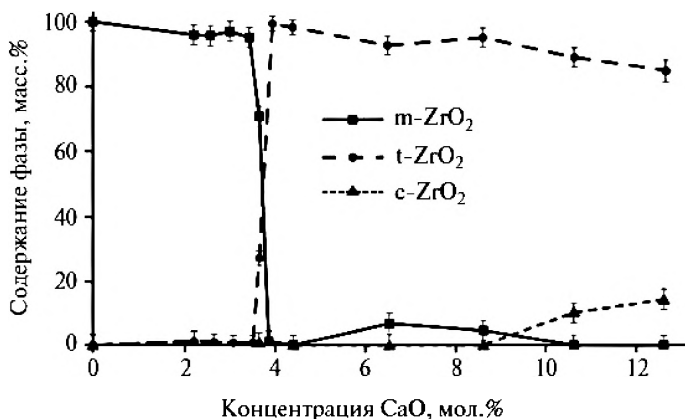


Рис. 9.3. Зависимость фазового состава спеченной бадделеитовой керамики от содержания CaO [9.26]

Кроме фазового состава и микроструктуры циркониевой керамики, большой интерес представляют служебные механические свойства, зависящие от концентрации стабилизатора и условий спекания. Зависимости твердости, трещиностойкости и модуля Юнга от содержания CaO при оптимальных условиях спекания показаны на рисунке 9.4.

Рассмотрим каждую из этих зависимостей подробнее. Твердость керамики с основной моноклинной фазой находилась на уровне 7–8 ГПа, что заметно ниже типичных для высококачественной циркониевой керамики значений твердости, обычно превышающих 10 ГПа [9.27]. При увеличении содержания стабилизатора основной становилась тетрагональная фаза (см. рисунок 9.3), что сразу отражалось на твердости: она возрастала до ~11 ГПа и практически не изменялась во всей области устойчивости t-ZrO₂. Появление заметных количеств c-ZrO₂ сопровождалось повышением твердости до наибольшей величины в 13 ГПа, наблюдаемой на границе исследованного диапазона. Подобное поведение твердости может быть объяснено большей твердостью c-ZrO₂ по сравнению с t-ZrO₂ [9.28].

Зависимость трещиностойкости от концентрации стабилизатора имеет интересный с научной и практической точек зрения вид: можно

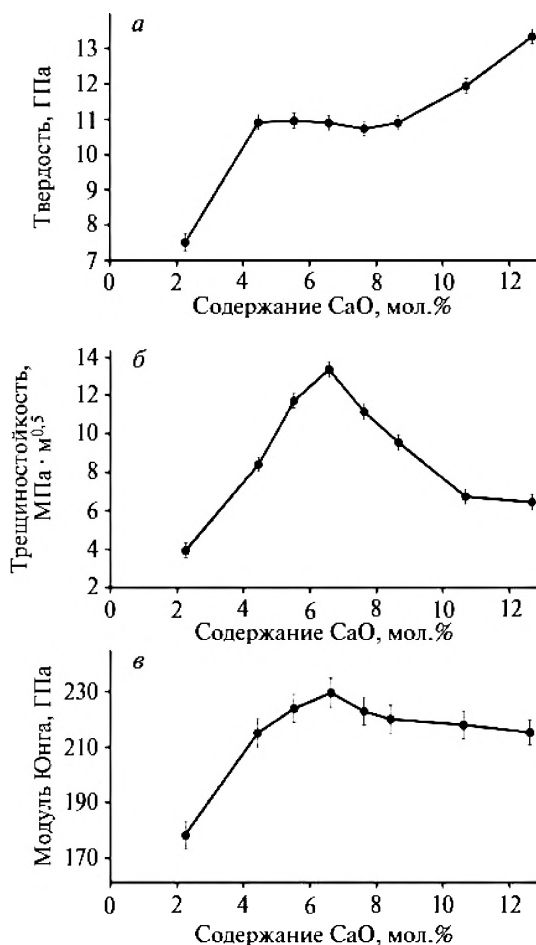


Рис. 9.4. Зависимости твердости (а), трещиностойкости (б) и модуля Юнга (в) бадделеитовой керамики от концентрации оксида кальция [9.26]

наблюдать хорошо выраженный экстремум при концентрации CaO около 6,5%. В области устойчивости $m\text{-ZrO}_2$ низкая трещиностойкость связана, очевидно, с невозможностью протекания упрочняющего $t\text{-}m$ -перехода. По мере увеличения доли CaO трещиностойкость растет до некоторого значения концентрации стабилизатора, а затем

начинает снижаться, хотя содержание $t\text{-ZrO}_2$ по-прежнему превышает 90%. Причины такого поведения трещиностойкости можно понять, рассмотрев механизм трансформационного упрочнения. Чем больше содержание стабилизатора, тем больше энергии затрачивается на активацию $t\text{-m}$ -перехода и тем в меньшей области вокруг вершины трещины происходит превращение. При недостаточной стабилизации фазовый переход идет в значительной области впереди вершины распространяющейся трещины, $t\text{-m}$ -превращение в этой части материала играет разупрочняющую роль. Большая концентрация стабилизатора, напротив, приводит к тому, что превращение распространяется лишь на малую часть материала и не имеет достаточного упрочняющего эффекта. При некоторой концентрации CaO может даже образоваться нетрансформируемая t' фаза, которая, хотя и имеет тетрагональную кристаллическую решетку, не способна к $t\text{-m}$ -переходу под влиянием полей напряжения трещины. Ее неспособность к трансформации обусловлена ее большей термодинамической стабильностью по отношению к $m\text{-ZrO}_2$.

Зависимость модуля Юнга от содержания CaO предоставляет качественную информацию о наличии объемных дефектов структуры материала, поскольку величина E практически не зависит от фазового состава ZrO_2 и определяется в основном наличием пор и микротрещин [9.27]. Уменьшение концентрации оксида кальция относительно оптимальной величины приводит к резкому снижению модуля Юнга, которое легко объясняется растрескиванием материала из-за $t\text{-m}$ -перехода при охлаждении материала после спекания. Увеличение же содержания стабилизатора вызывает не столь существенное снижение модуля Юнга, обусловленное, скорее всего, различиями в коэффициентах температурного расширения $t\text{-ZrO}_2$ и $c\text{-ZrO}_2$.

Трибологические характеристики Ca-TZP керамики из бадделеита были изучены на примере пары трения шарик диаметром 1 мм — полированная пластина, оба изготовленные из бадделеитовой керамики. Элементы трения были прижаты друг к другу с силой 50 мН. Коэффициент трения f колебался в диапазоне 0,08—0,12, единственная закономерность, которую удалось установить по результатам трибологических ис-

пытаний, — большая величина f соответствовала керамике с преимущественным содержанием $m\text{-ZrO}_2$. Это, вероятнее всего, связано с большей шероховатостью поверхности, вызванной объемными изменениями кристаллитов при $t\text{-}m$ -переходе.

Еще одна важная особенность Ca-TZP керамики, которую было необходимо изучить для понимания возможностей применения, — ее устойчивость к низкотемпературной деградации (low-temperature degradation, LTD). Как уже было описано в части I монографии, попадание молекул воды на поверхность и в микропоры керамики вызывает изменения микроструктуры, которые приводят к $t\text{-}m$ -переходу и, соответственно, растрескиванию материала, резко снижающему механические характеристики. Исследовано старение в искусственных условиях ускоренной деградации при температуре 134°C и давлении водяных паров 2,2 атм. Это традиционно используемая методика изучения старения циркониевых керамик, которая позволяет за несколько часов изучить процесс, который в нормальных условиях может длиться месяцы и годы. Один час обработки в описанных выше условиях эквивалентен примерно четырем годам старения при нормальных условиях [9.28].

Скорость LTD зависит от многих параметров керамики, таких как тип и концентрация стабилизатора, наличие макроскопических дефектов в объеме и на поверхности образца. Причем первые два имеют наибольшее значение, поскольку стабильность $t\text{-ZrO}_2$, определяемая этими величинами, играет ключевую роль в устойчивости керамики к LTD. Исследована кинетика изменения фазового состава керамики в диапазоне концентраций CaO 0,13%. На рисунке 9.5 показаны результаты для 6,5% CaO (оптимальная стабилизация), 4,4% CaO (недостабильзация) и 10,5% (перестабильзация). Представленные графики указывают на значительную разницу в скорости превращения тетрагональной фазы в моноклинную (выраженную в процентах в час). Перестабильзованная $t\text{-ZrO}_2$ не склонна к $t\text{-}m$ -переходу, поэтому даже при длительной выдержке в гидротермальных условиях образцы с 10,5% CaO не демонстрировали заметной деградации. Уменьшение доли оксида кальция приводит к постепенному росту скорости деградации до 1,65 %/ч, которая,

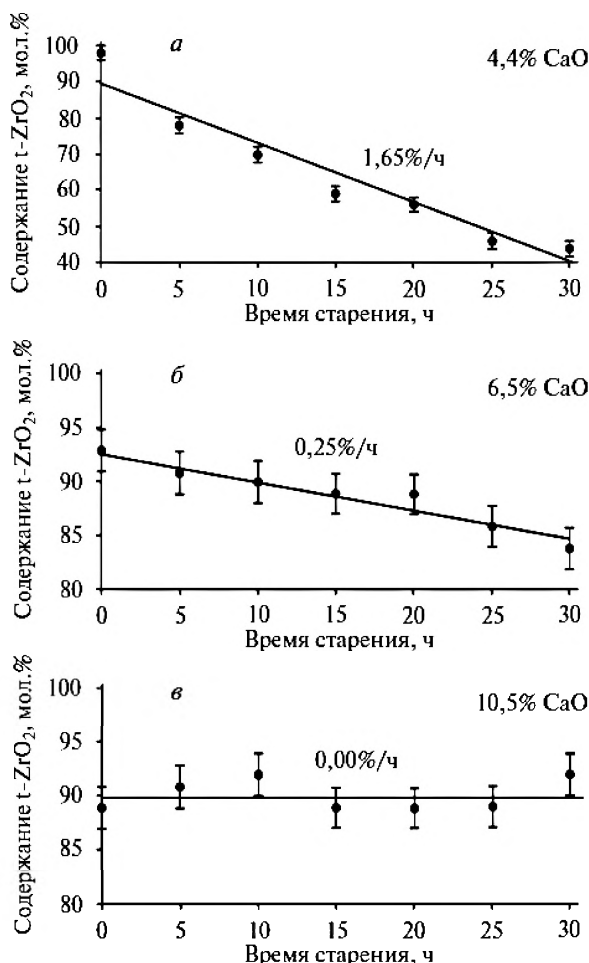


Рис. 9.5. Кинетика изменения фазового состава Ca-TZP на основе бадделеита при старении в гидротермальных условиях [9.28]

однако, заметно ниже, чем у наиболее широко применяемой 3Y-TZP керамики, — 4,5%/ч в тех же условиях. Хотя на настоящий момент и нет однозначного объяснения различия устойчивости Ca-TZP и Y-TZP, наиболее вероятная причина кроется, скорее всего, в различиях в располо-

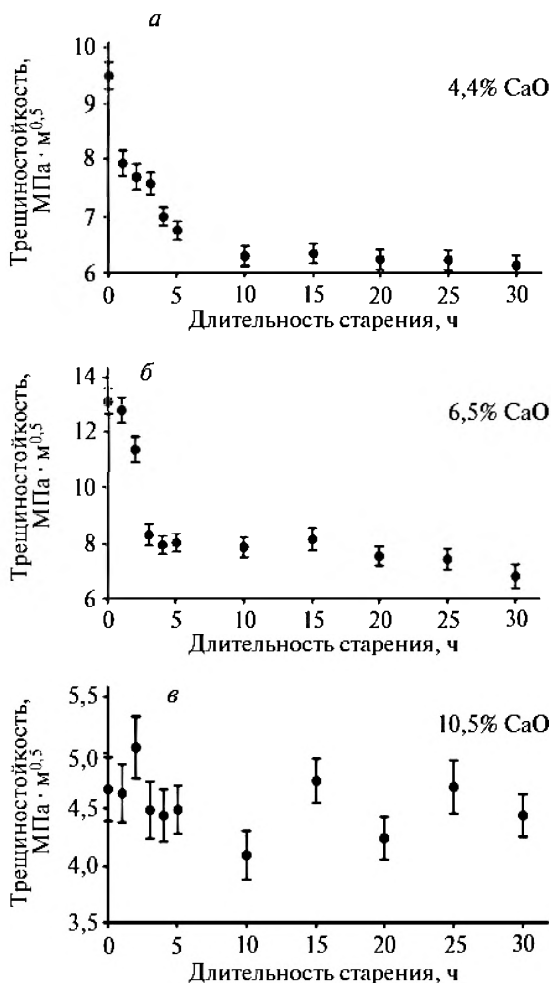


Рис. 9.6. Изменение трещиностойкости Ca-TZP при разных концентрациях стабилизатора: а — 4,4% CaO; б — 6,5% CaO; в — 10,5% CaO [9.28]

жении кислородных вакансий, обусловленных разными валентностями легирующих ионов.

Аналогичная ситуация наблюдалась и при деградации механических свойств Ca-TZP керамики (рисунок 9.6): материал с большим со-

держанием стабилизатора устойчив к старению, хотя его трещиностойкость заметно уступает образцу с оптимальным содержанием стабилизатора. Керамика с 6,5% CaO сохраняет трещиностойкость выше $11 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{0.5}$ при искусственном старении в течение 2 часов (что соответствует примерно восьми годам экспозиции в естественных условиях).

9.3. Роль примеси SiO_2 в бадделеите

При рассмотрении структуры и свойств TZP керамики на основе бадделеита важно помнить о наличии в бадделеите примесей, перечисленных в таблице 9.2. Основной из них является диоксид кремния, содержание которого в измельченном и очищенном порошке достигает 0,4 масс.% (0,8 мол.%) [9.18].

Влияние примесей SiO_2 на механические свойства TZP керамики зачастую носит нежелательный характер. В областях материала с повышенным содержанием SiO_2 на этапе спекания могут возникать включения фаз, богатых SiO_2 . Эти включения выступают в качестве дефектов, на которых могут зарождаться трещины. Кроме того, диоксид кремния способен вступать в химическое взаимодействие со стабилизатором, вызывая его выпадение из твердого раствора в матрице ZrO_2 . Подобные твердофазные реакции снижают количество стабилизирующего оксида в матрице ZrO_2 и способны вызвать спонтанный t - m -переход в зернах, обедненных стабилизатором [9.29].

Однако примеси SiO_2 могут оказывать и положительное воздействие на механические свойства циркониевой керамики. Диоксид кремния может растворяться в диоксиде циркония при спекании и формировать тонкий слой на границе зерна с повышенным содержанием SiO_2 при охлаждении до комнатной температуры [9.30, 9.31]. Аморфизация границы зерен из-за растворения SiO_2 ускоряет диффузионные процессы при температуре спекания и облегчает спекание керамики. Исследования авторов монографии показали, что преднамеренное добавление 1,2 мол.% SiO_2 к системе ZrO_2 —CaO позволяет получить керамику с относительной плотностью 99,7%, тогда как



в аналогичных условиях, но без добавления SiO_2 была достигнута плотность 98,4%.

В зависимости от условий спекания примеси SiO_2 в TZP керамике могут сформировать аморфную прослойку, или «карманы», на границах и/или стыках зерен, как подробно описано в [9.32—9.34]. Включения SiO_2 на тройных стыках зерен способствуют релаксации термических напряжений в зернах и скругляют углы зерен в стыках. Последнее приводит к устранению концентраторов напряжений и потенциальных источников спонтанного зарождения трещины [9.35]. Собственные исследования авторов показали, что добавление 2,5 мол.% SiO_2 в TZP керамику, стабилизированную оксидом кальция, позволяет поднять ее твердость с 10,5 до 11,8 ГПа, трещиностойкость с 6 до 12 МПа · м^{0,5} и прочность с 900 до 1200 МПа.

Таким образом, примеси SiO_2 в инженерной керамике на основе бадделеита могут улучшать механические свойства при правильном распределении диоксида кремния, выборе режимов термической обработки и подборе концентрации стабилизатора.

Список литературы к главе 9

- 9.1. *Rahaman M.N., Yao A.* Ceramics for prosthetic hip and knee joint replacement // J. Am. Ceram. Soc. 2007. V. 90. No. 7. P. 1965—1988.
- 9.2. *Presenda A., Salvador M.D., Penaranda-Foix F.L., Moreno R., Borrell A.* Effect of microwave sintering on microstructure and mechanical properties in Y-TZP materials used for dental applications // Ceram. Int. 2015. V. 41. No. 5B. P. 7125—7132.
- 9.3. *Luthardt R.G., Holzhuter M., Sandkuhl O., Herold V., Schnapp J.D., Kuhlisch E., Walter M.* // J. Dent. Res. 2002. V. 81. No. 7. P. 487—491.
- 9.4. *Smirnov A., Kurland H.D., Grabow J., Muller F.A., Bartolome J.F.* Microstructure, mechanical properties and low temperature degradation resistance of 2Y-TZP ceramic materials derived from nanopowders prepared by laser vaporization // J. Eur. Ceram. Soc. 2015. V. 35. No. 9. P. 2685—2691.
- 9.5. *Xue W., Xie Z., Liu G., Liu W., Yi J.* R-curve behavior of 3Y-TZP at cryogenic temperatures // J. Am. Ceram. Soc. 2011. V. 94. No. 9. P. 2775—2778.
- 9.6. *Cui J., Gong Z., Lv M., Rao P.* Determination of fracture toughness of Y-TZP ceramics // Ceram. Int. 2017. DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.09.004. In press.

- 9.7. Tong H., Tanaka C.B., Kaizer M.R., Zhang Y. Characterization of three commercial Y-TZP ceramics produced for their High-Translucency, High-Strength and High-Surface Area // *Ceram. Int.* 2016. V. 42. No. 1B. P. 1077—1085.
- 9.8. Cattani-Lorente M., Scherrer S.S., Ammann P., Jobin M., Wiskott H.W.A. Low temperature degradation of a Y-TZP dental ceramic // *Acta Biomater.* 2011. V. 7. No. 2. P. 858—865.
- 9.9. Becher P.F. Microstructural design of toughened ceramics // *J. Am. Ceram. Soc.* 1991. V. 74. No. 2. P. 255—269.
- 9.10. Grathwohl G., Liu T. Crack resistance and fatigue of transforming ceramics: II, CeO₂-stabilized tetragonal ZrO₂ // *J. Am. Ceram. Soc.* 1991. V. 74. No. 12. P. 3028—3034.
- 9.11. Labuz A., Lach R., Raczká M., Wojtowicz B., Pyda W. Processing and characterization of Ca-TZP nanoceramics // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2015. V. 35. No. 14. P. 3943—3947.
- 9.12. Kosmac T., Oblak C., Jevnikar P., Funduk N., Marion L. The effect of surface grinding and sandblasting on flexural strength and reliability of Y-TZP zirconia ceramic // *Dent. Mater.* 1999. V. 15. No. 6. P. 426—433.
- 9.13. Piconi C., Burger W., Richter H.G., Cittadini A., Maccauro G., Govacci V., Bruzzese N., Ricci G.A., Marmo E. Y-TZP ceramics for artificial joint replacements // *Biomater.* 1998. V. 19. No. 16. P. 1489—1494.
- 9.14. Wang A., Hu P., Zhang X., Han W., Chen G., Han J. Accurate measurement of fracture toughness in structural ceramics // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2017. V. 37. No. 13. P. 4207—4212.
- 9.15. He Y., Winnubst L., Burggraaf A.J., Verweij H., Th. van der Varst P.G., de With B. Grain-size dependence of sliding wear in tetragonal zirconia polycrystals // *J. Am. Ceram. Soc.* 1996. V. 79. No. 12. P. 3090—3096.
- 9.16. Tucci A., Esposito L. Microstructure and tribological properties of ZrO₂ ceramics // *Wear.* 1994. V. 172. No. 2. P. 111—119.
- 9.17. Hutchings I., Shipway P. *Tribology: Friction and Wear of Engineering Materials.* Elsevier. 2017. 388 p.
- 9.18. Калинин В.Т., Лебедев В.Р., Локшин Э.П., Ляхов В.П., Попович В.Ф. Технология получения диоксида циркония особой чистоты из бадделеитового концентрата АО «Ковдорский ГОК» // *Физико-химические проблемы создания новых конструкционных керамических материалов.* — Сыктывкар, 2002. — С. 227—232.
- 9.19. Кашеев И.Д., Стрелов К.К., Мамыкин П.С. *Химическая технология огнеупоров.* — М.: Интернет Инжиниринг, 2007. — 752 с.



- 9.20. *Graves G.A., Boehm T.* Mill media considerations for high energy mills // *Minerals Engineering*. 2007. V. 20. P. 342—347.
- 9.21. *Suryanarayana C., Al-Aqeeli N.* Mechanically Alloyed Nanocomposites // *Progress in Materials Science*. 2013. V. 58. No. 4. P. 383—502.
- 9.22. *Broseghini M., Gelisio L., Incau M.D., Azanza Ricardo C.L., Pugno N.M., Scardi P.* Modeling of the planetary ball-milling process: The case study of ceramic powders // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2016. V. 36. No. 9. P. 2205—2212.
- 9.23. *Zhigachev A.O., Umrikhin A.V., Golovin Yu.I., B. Ya. Farber.* Preparation of nanocrystalline calcia-stabilized tetragonal zirconia by high-energy milling of baddeleyite // *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 2015. V. 12. No. S3. P. E82—E89.
- 9.24. *Hellmann J.R., Stubican V.S.* Stable and metastable phase relations in the system ZrO_2 —CaO // *J. Am. Ceram. Soc.* 1983. V. 66. No. 4. P. 260—264.
- 9.25. *Жигачев А.О., Головин Ю.И.* Наноструктурированная циркониевая керамика на основе отечественного сырья-бадделейта // *Российские нанотехнологии*. 2017. Т. 12. № 7—8. С. 71—79.
- 9.26. *Zhigachev A.O., Umrikhin A.V., Golovin Yu.I.* The effect of calcia content on phase composition and mechanical properties of Ca-TZP prepared by high-energy milling of baddeleyite // *Ceramics International*. 2015. V. 41. P. 13804—13809.
- 9.27. *Головин Ю.И., Коренков В.В., Разливалова С.С., Родаев В.В.* Физико-механические свойства пористых циркониевых керамик // *Деформация и разрушение материалов*. 2018. № 9. С. 16—22.
- 9.28. *Zhigachev A.O., Umrikhin A.V., Korenkov V.V., Golovin Y.I.* Low-temperature aging of baddeleyite-based Ca-TZP ceramics // *J. Amer. Ceram. Soc.* 2017. V. 100. No. 7. P. 3283—3292.
- 9.29. *Drennan J., Hannink R.H.J.* Effect of SrO additions on the grain-boundary microstructure and mechanical properties of magnesia-partially-stabilized zirconia // *J. Am. Ceram. Soc.* 1986. V. 69. No. 7. P. 541—546.
- 9.30. *Ikuhara Y., Nagai Y., Yamamoto T., Sakuma T.* High-temperature behavior of SiO_2 at grain boundaries in TZP // *Interface Sci.* 1999. V. 7. P. 77—84.
- 9.31. *Ikuhara Y., Thavorniti P., Sakuma T.* Solute segregation at grain boundaries in superplastic SiO_2 -doped TZP // *Acta Mater.* 1997. V. 45. No. 12. P. 5275—5284.
- 9.32. *Ikuhara Y., Yamamoto T., Kuwabara A., Yoshida H., Sakuma T.* Structure and chemistry of grain boundaries in SiO_2 -doped TZP // *Sci. Technol. Adv. Mater.* 2011. V. 2. No. 2. P. 411—424.
- 9.33. *Gremillard L., Epicier T., Chevalier J., Fantozzi G.* Microstructural study of silica-doped zirconia ceramics // *Acta Mater.* 2000. V. 48. No. 18—19. P. 4647—4652.



- 9.34. *Gremillard L., Epicier T., Chevalier J., Fantozzi G.* Effect of cooling rate on the location and chemistry of glassy phases in silica-doped 3Y-TZP ceramics // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2005. V. 25. No. 6. P. 875—872.
- 9.35. *Gremillard L., Chevalier J., Epicier T., Fantozzi G.* Improving the durability of a biomedical-grade zirconia ceramic by the addition of silica // *J. Am. Ceram. Soc.* V. 85. No. 2. P. 401—407.

ЧАСТЬ IV
КОМПОЗИЦИОННЫЕ
МАТЕРИАЛЫ
НА ОСНОВЕ ZrO_2

ГЛАВА 10

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ С ОБЪЕМНЫМ НАПОЛНИТЕЛЕМ

Несмотря на все возможное разнообразие структуры и свойств, однокомпонентные и однофазные материалы не всегда способны удовлетворить практические потребности. В ряде случаев эффективное решение могут предложить композиционные материалы (КМ), представляющие собой многокомпонентные и многофазные системы с матрицей, армированной включениями иного материала. Существуют разные классификации композитов. Наиболее популярны критерии систематизации по химической природе вторичной фазы и по ее размерности (3D — равноосные макрочастицы, 2D — тонкие пластинки, 1D — волокна, 0D — точечные включения атомарного масштаба). В этой части мы рассмотрим основные виды композитов с керамической матрицей, особенно их изготовления, структуры и служебных характеристик. Особое внимание будет уделено материалам с матрицей из диоксида циркония, которые существенно расширяют возможности и сферы применения циркониевой керамики.

Разработка современных типов инженерной керамики началась в 60-х годах прошлого века. Основное направление совершенствования структуры заключалось в ее измельчении и упорядочении с целью получения мелкозернистой строго контролируемой структуры с минимальным числом дефектов. Разработки в этой области были достаточно успешными: удалось получить однофазные керамики с прочностью на уровне нескольких сотен мегапаскаль, по сравнению с несколькими десятками мегапаскаль в случае керамик предшествующего поколения. Следующим шагом стал поиск новых способов повышения прочности.



Это непростая задача, ведь число внутренних структурных переменных, влияющих на прочность керамики, не так велико. Определенных успехов удалось достичь при помощи использования веществ с сильной ковалентной связью (карбидов и нитридов) и, соответственно, большой поверхностной энергией, препятствующей распространению трещины. Прочность подобной керамики может достигать 1 ГПа и более. Дальнейшее улучшение прочностных характеристик оказалось невозможным при использовании простых однофазных структур — снова пришлось создавать комплексные (композитные) структуры, но на этот раз процесс был более научно обоснованным, контролируемым и направляемым.

10.1. Композиционные материалы с дисперсным наполнителем

Дисперсионно-упрочненные композиты — наиболее простой в структурном отношении вид КМ, менее всего отличающийся от однофазной керамики. Они позволяют достичь не самых высоких прочностных характеристик, но зато они дешевы и просты в производстве по сравнению с другими видами композитов (волоконистыми и пластинчатыми). К их преимуществам можно отнести и изотропность свойств, важную для многих промышленных применений, и малую токсичность на этапе изготовления.

Благодаря относительной структурной простоте КМ с дисперсным наполнителем возможно получать с использованием тех же основных технологических подходов, что применяются для однофазной керамики. Мы не будем вдаваться в подробности конкретных частных методов, постараемся лишь кратко описать общую процедуру их изготовления и ее особенности в сравнении с однофазными керамиками.

Первый этап — совместный помол материала матрицы и армирующих частиц. Использование механического подхода позволяет в данном случае не только измельчить частицы до необходимого размера, но и равномерно распределить вторичную фазу в объеме матрицы. Выбор

интенсивности механической обработки имеет большое значение в случае КМ, особенно в тех материалах, в которых исходные размеры армирующей фазы заметно превосходят размеры зерен матрицы. В этом случае нередко сначала измельчают материал матрицы, а затем вносят наполнитель и продолжают помол в более мягких условиях, обеспечивающих адекватное перемешивание без излишнего измельчения.

Поскольку помол, как правило, проводят в жидкой фазе с использованием различных поверхностно-активных веществ, важно учитывать, что материал матрицы и наполнитель могут по-разному реагировать на условия среды измельчения (органические добавки и pH). Это проявляется в образовании разного по заряду двойного электрического слоя на их поверхности. Зачастую эти различия не нарушают стабильность суспензии, если дзета-потенциалы разных частиц одинаковы по знаку. Иногда, если дзета-потенциалы противоположны по знаку и велики по амплитуде, это может играть даже положительную роль в формировании структуры композитов, поскольку в этом случае частицы наполнителя прилипают к частицам матрицы, но не образуют агломератов друг с другом. Единственная ситуация, в которой могут возникнуть нежелательные для стабильности суспензии эффекты, — околонулевые значения дзета-потенциала. Эта проблема решается подбором конкретных органических добавок и pH среды, специфических для каждой пары матрица-наполнитель.

На стадии формирования существенных различий между однофазным материалом и КМ с дисперсным наполнителем нет. Можно использовать все классические подходы к компактированию, описанные в главе 5: одноосное прессование, ХИП, ГИП, шликерное литье, литье под давлением и др.

Спекание — следующий этап изготовления КМ — имеет ряд заметных особенностей. Когда зерна наполнителя имеют существенно большие размеры, чем зерна матрицы, на их границах могут возникать внутренние механические напряжения, достаточные для растрескивания материала [10.1]. Иногда диффузионные процессы, в том числе ползучесть, позволяют снизить напряжения во время спекания и полу-

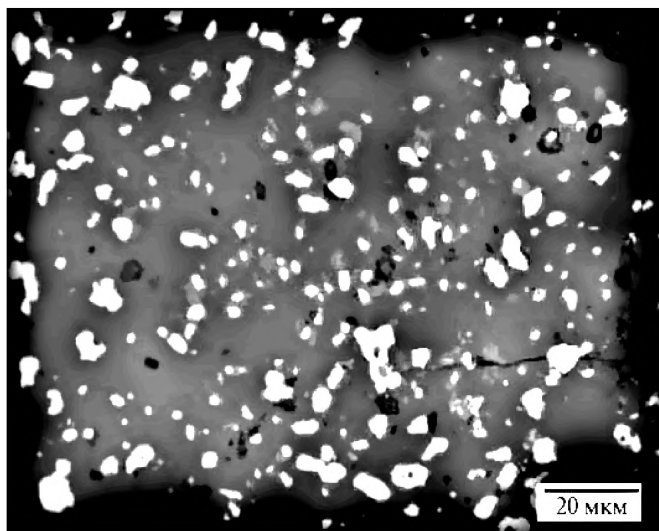


Рис. 10.1. Микроструктура композита $\text{TiB}_2\text{—SiC}$

чить КМ с крупными включениями и без растрескивания [10.2, 10.3] (рисунок 10.1).

Если же размеры частиц включения сравнимы по размеру или меньше частиц основной фазы, то подобные трудности при спекании не возникают. В некоторых случаях, когда вторичная фаза схожа по диффузионным свойствам с матрицей, наполнитель способствует спеканию КМ за счет торможения роста зерен (эффект Линнинга границ зерен). Такой эффект наблюдался, например, в композитах системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2$ [10.4]. В этой ситуации частицы вторичной фазы, как правило, были подвижны и увлекались за собой перемещающимися границами зерен. В результате образовывались агломераты, сосредоточенные на границах и особенно в тройных стыках зерен [10.5].

Мелкие частицы наполнителя могут препятствовать спеканию КМ, если вторичная фаза заметно более огнеупорна, чем матрица, и отличается от нее по химической природе, как в случае композитов $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—SiC}$ [10.6]. В КМ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—SiC}$ граница матрица-наполнитель характеризуется низкой диффузионной подвижностью. Это препятствует важной состав-

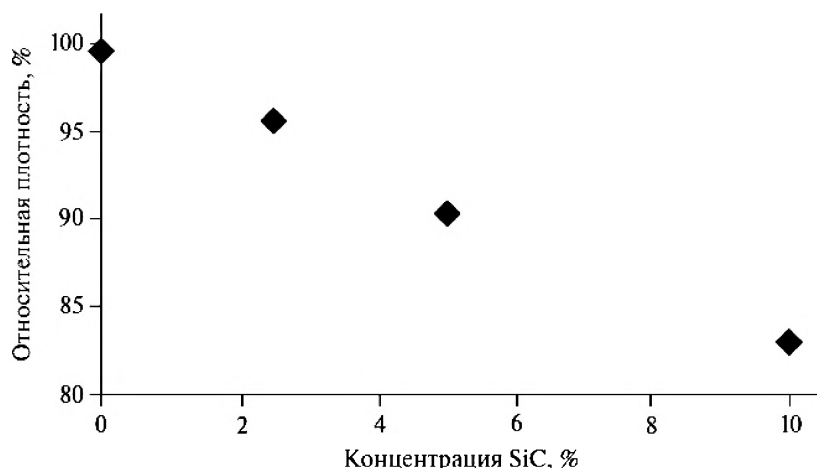


Рис. 10.2. Изменение плотности композита Al_2O_3 —SiC в зависимости от содержания наполнителя

ляющей спекания — процессу переноса вещества матрицы с границы зерен в поры. Добавление небольшого (даже 2,5 масс.%) количества карбида кремния в матрицу оксида алюминия существенно снижает эффективность спекания, как показано на рисунке 10.2 [10.7]. Частично эту проблему можно разрешить при помощи специальных добавок, облегчающих спекание. В случае композита Al_2O_3 —SiC в качестве такой добавки может выступать оксид иттрия. Его введение в количестве долей процента приводит к образованию аморфной фазы на границах Al_2O_3 —SiC. Дефектная структура стекловидной фазы облегчает диффузионные процессы и способствует спеканию композитов с огнеупорным наполнителем.

Отметим, что хотя дисперсионно-упрочненные композиты спекаются и сложнее, чем однофазные мелкозернистые керамики, они тем не менее намного проще поддаются спеканию, чем другие виды композитов. В этих КМ зачастую возможно достичь плотности, близкой к теоретической, используя традиционное спекание. Если композит плохо спекается, то используют либо добавки, облегчающие спекание, либо отжиг под приложенным давлением (ГИП).

10.2. Термические микронапряжения и упрочнение композиционных материалов

В большинстве композитов материалы матрицы и наполнителя имеют различные коэффициенты линейного термического расширения α , что может привести к возникновению существенных напряжений и, в ряде случаев, к микрорастрескиванию КМ. Эти напряжения особенно опасны для керамоматричных композитов, поскольку керамическая матрица не обладает пластичностью, которая могла бы способствовать релаксации напряжений. В композитах с большой разницей величины α , например MgO—SiC (для MgO $\alpha = 10,5 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, для SiC $\alpha = 3,7 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$), внутренние напряжения, возникающие при охлаждении от температуры спекания $\sim 1500 \text{ }^{\circ}\text{C}$ до комнатной, могут достигать нескольких гигапаскаль. Подобная ситуация наблюдается и в композитах на основе диоксида циркония, правда, для наиболее распространенных циркониевых композитов $\text{ZrO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$ напряжения не столь велики из-за меньшей разницы коэффициентов термического расширения (для ZrO_2 $\alpha = 10,5 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, для Al_2O_3 $\alpha = 7,2 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$).

Термические напряжения могут негативно влиять на прочность керамических композитов. Одна из наиболее очевидных причин — возможное растрескивание матрицы около частиц наполнителя при охлаждении после спекания. Кроме того, растягивающие напряжения, возникающие, когда включения имеют α больше, чем матрица, способствуют зарождению трещин и снижению прочности материала. Неизбежная неравномерность распределения армирующих частиц в матрице вызывает локальную концентрацию растягивающих напряжений большую, чем в случае идеально равномерно распределенного наполнителя, и повышает вероятность образования микротрещин в местах скопления второй фазы.

Механическая энергия, накопленная в окрестности частиц наполнителя, пропорциональна объему напряженной области, тогда как энергия, затрачиваемая на образования трещины, проходящей через эту об-

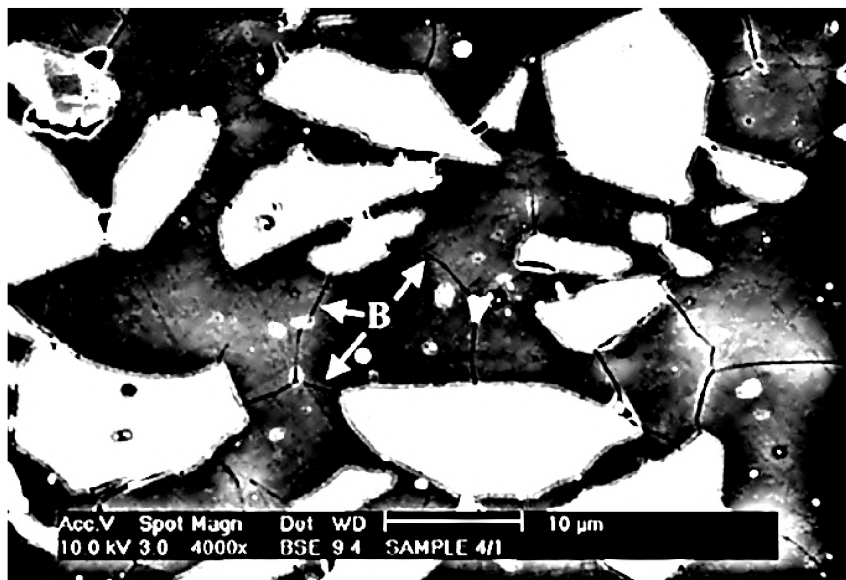


Рис. 10.3. Растрескивание, вызванное внутренними термическими напряжениями, в композите $Al_2O_3 - 20\% SiC$. Адаптировано из [10.8]

ласть, пропорциональна площади берегов трещины, поэтому наибольшую опасность термические напряжения представляют для КМ с включениями крупнее некоторого критического размера. В компози-тах с меньшими размерами включений энергия внутренних напряжений недостаточна для раскрытия трещины до критического размера и ее ла-винного роста. Это было убедительно показано в работе [10.8], авторы которой установили различия в микроструктуре дисперсного КМ Al_2O_3-SiC в функции от размера частиц SiC . В компози-тах с частицами карбида кремния размером 3 мкм растрескивания после спекания не происходило. Увеличение размера частиц наполнителя до ~13 мкм вы-зывало образование сети трещин в окрестности армирующих частиц (рисунок 10.3).

Термические напряжения, вызванные разницей в коэффициентах термического расширения матрицы и вещества-наполнителя, играют не только негативную роль в прочностных свойствах композитов. Пра-

вильный подбор пары матрица-наполнитель, размеров частиц и различных добавок, в том числе образующих стекловидные фазы, позволяет не только сохранить напряжения на неопасном уровне, но и достичь упрочняющего эффекта за счет ряда механизмов. Ценность этих механизмов в том, что они позволяют достичь прочностных характеристик более высоких, чем таковые у отдельных составляющих, в этом, собственно, и состоит значимость и привлекательность композиционных материалов.

Можно выделить три основных механизма, которые мы рассмотрим подробнее ниже: отклонение трещин, бриджинг трещин и упрочнение за счет образования микротрещин.

Отклонение трещин — не самый эффективный механизм упрочнения в дисперсных КМ. Максимальное увеличение K_{IC} , рассчитанное для сферических частиц наполнителя, близко к 30% [10.9]. Упрочнение достигается за счет того, что трещина отклоняется от планарной геометрии, что уменьшает движущую силу ее распространения и увеличивает площадь образующейся поверхности. Отклонение траектории трещины может происходить, когда на ее пути оказывается частица наполнителя более прочная, чем окружающая матрица. Другая причина отклонения трещины — поле напряжения вокруг частиц армирующей фазы, вызванное разницей величины α . Растягивающие напряжения отклоняют трещину в сторону частицы, сжимающие — от нее. Фактический эффект упрочнения за счет этого механизма существенно меньше расчетного, поскольку вычисления [10.9] не учитывали, что термические напряжения обеспечивают дополнительную движущую силу для распространения трещины.

Торможение трещины за счет ее отклонения особенно эффективно, когда трещина огибает частицу упрочняющей фазы по более чем 90° дуге [10.10] (рисунок 10.4). В этом случае происходит торможение трещины, вызванное конфигурацией поля напряжений на этом участке материала.

Эффективность работы этого механизма определяется несколькими основными факторами: относительной прочностью материала матрицы, наполнителя и их границы, напряженным состоянием вокруг армирующей частицы и ее размером. Критически важно, чтобы прочность

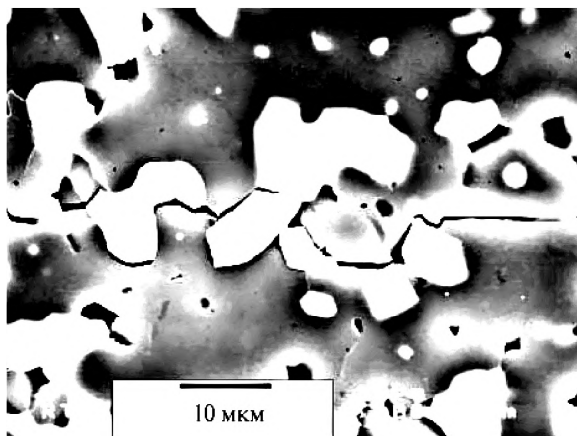


Рис. 10.4. Пример огибания трещиной частиц упрочняющей фазы в дисперсных КМ $Al_2O_3-Cr_3C_2$. Адаптировано из [10.10]

границы раздела фаз была существенно ниже прочности и частицы, и матрицы. В противном случае возможны два варианта развития событий: если частица прочнее матрицы, то трещина отклонится, если же прочность наполнителя сравнима с таковой для матрицы, то трещина просто пройдет через частицу без отклонения. Подобное поведение трещины оказывается энергетически более выгодным по сравнению со значительным отклонением трещины [10.11]. Наиболее отчетливо этот механизм реализуется, если граница раздела фаз находится под действием растягивающих напряжений, вызванных разницей термических коэффициентов расширения матрицы и армирующих частиц. Напряжения ослабляют границу и способствуют распространению трещины вдоль нее.

Вторым значимым механизмом упрочнения КМ является так называемый бриджинг — связывание берегов трещины прочными мостиками-перемычками. Довольно наглядно упрочняющее воздействие бриджинга было продемонстрировано в работе [10.12], авторы которой сравнивали трещиностойкость КМ с матрицей из оксида алюминия с разными армирующими добавками. Выбор наполнителя, при котором не происходил бриджинг трещины, вызывал увеличение K_{IC} на



$2 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{0.5}$, тогда как включение этого механизма обеспечивало упрочнение на $6 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{0.5}$.

Бриджинг трещин в дисперсных композитах на основе ZrO_2 , к сожалению, слабо освещен в литературе. Вероятнее всего, это связано с трудностями наблюдения этого эффекта на фоне более эффективного трансформационного упрочнения.

Третий механизм упрочнения дисперсных композиционных материалов заключается в образовании микротрещин благодаря термическим напряжениям. Выше уже было отмечено, что разница коэффициентов термического расширения может вызывать напряжения в непосредственной окрестности частиц армирующей фазы. В КМ, у которых размер частиц наполнителя меньшего некоторого критического значения, эти напряжения не вызывают растрескивания материала, если не приложена внешняя нагрузка. Ее приложение, однако, как в случае распространяющейся макроскопической трещины, может стимулировать образование микротрещин вблизи вершины основной трещины.

Микрорастрескивание оказывает влияние на распространение трещины посредством целого ряда факторов. Во-первых, оно приводит к снижению упругих характеристик материала в окрестности вершины трещины, которое снижает коэффициент интенсивности напряжений. Этот эффект, однако, в значительной мере компенсируется снижением прочности материала из-за растрескивания. Второй фактор, куда более существенный, заключается в рассеянии энергии, освобождающейся при разгрузке материала в области вдоль берегов трещины. Кроме того, микрорастрескивание сопровождается необратимым увеличением объема материала, подобно упрочняющему t - m -переходу в ZrO_2 , тормозящему распространение трещины.

Этот механизм упрочнения, как и бриджинг, становится тем весомее, чем длиннее трещина, поскольку вклад в упрочнение оказывает материал, находящийся за фронтом трещины. Это легко подтверждается исследованиями так называемых R -кривых (зависимости трещиностойкости от длины трещины), в том числе на композитах, содержащих ZrO_2 [10.13].

10.3. Дисперсные композиционные материалы на основе диоксида циркония

После рассмотрения основных особенностей и механизмов упрочнения дисперсных КМ обратимся более подробно к диоксиду циркония, а точнее — к дисперсным композитам на его основе. Существует множество дисперсных композиционных систем на основе ZrO_2 . Перечислим лишь некоторые из них: $ZrO_2-Al_2O_3$, ZrO_2-WC , ZrO_2-SiC , $ZrO_2-Si_3N_4$, ZrO_2-TiC , ZrO_2-TiN , ZrO_2-TiB_2 , $ZrO_2-Cr_3C_2$.

Начнем рассмотрение с композита, который лучше всего изучен и наиболее широко применяется в промышленности, — $ZrO_2-Al_2O_3$. Основная цель добавления оксида алюминия та же, что и в большинстве дисперсных композитов: повышение твердости, прочности или трещиностойкости материала. Твердость Al_2O_3 обычно превышает 17–18 ГПа, тогда как твердость ZrO_2 , как правило, близка к 9–12 ГПа. Поэтому постепенное увеличение доли Al_2O_3 приводит к повышению твердости материала, причем она растет пропорционально внесенному количеству наполнителя (рисунок 10.5) [10.14]. То есть рост H композита обусловлен лишь добавлением частиц с твердостью большей, чем у матрицы, но не дополнительными эффектами взаимодействия между наполнителем и матрицей (уменьшение остаточной пористости, образование новых фаз на межзеренных границах и т.п.). Подобная закономерность отмечена в подавляющем большинстве работ по этой тематике.

С трещиностойкостью ситуация намного сложнее: в работах разных исследователей продемонстрированы зависимости K_C от содержания Al_2O_3 , которые слабо согласуются, а в некоторых случаях противоречат друг другу. Например, в [10.14] показано, что трещиностойкость композита $Y-TZP-Al_2O_3$ не меняется в диапазоне концентраций Al_2O_3 от 0 до 30%, тогда как в [10.29] авторы утверждают, что K_C ведет себя сложным образом в зависимости от концентрации стабилизатора. Причем при концентрации стабилизатора, использованной в [10.14], в [10.15] наблюдалось заметное увеличение K_C . В работе [10.16] указывается на резкое снижение K_C в $Y-TZP$ керамике при добавлении в нее от 20 до 40% Al_2O_3 .

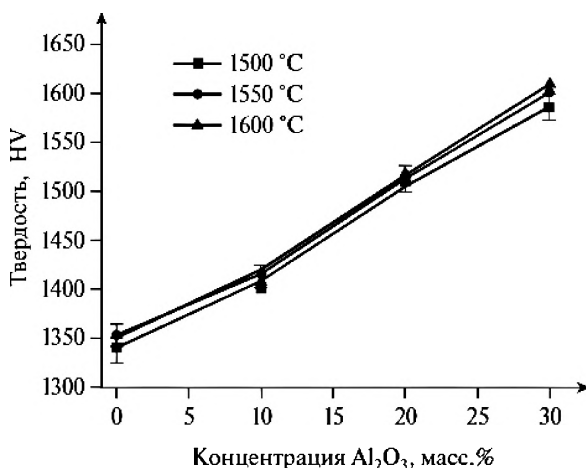


Рис. 10.5. Рост твердости композита Y-TZP- Al_2O_3 с увеличением содержания оксида алюминия при различных температурах спекания. Адаптировано из [10.14]

Столь неоднозначное поведение K_C в композите $\text{ZrO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$ объясняется сложным взаимодействием ряда механизмов упрочнения: трансформационного, зависящего от концентрации стабилизатора и Al_2O_3 ; обусловленного отражением трещин и искажениями полей напряжений в окрестности частиц армирующей фазы [10.17]. Кроме того, на величину K_C влияет еще и дефектная структура материала, которая зависит от технологии изготовления материала.

Если при изготовлении композита $\text{ZrO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$ удается добиться равномерного распределения зерен Al_2O_3 в матрице ZrO_2 , как на рисунке 10.6, и правильно ввести оптимальное количество стабилизатора для данных условий изготовления, то возможно получение материала с большей твердостью и трещиностойкостью, чем у чистого ZrO_2 , изготовленного в тех же условиях (рисунок 10.7).

Далее рассмотрим композиционную систему диоксида циркония с включениями карбида вольфрама. В научной литературе можно найти немало статей, описывающих попытки изготовления композита $\text{ZrO}_2\text{—WC}$. Между опубликованными результатами, разумеется, есть немало раз-

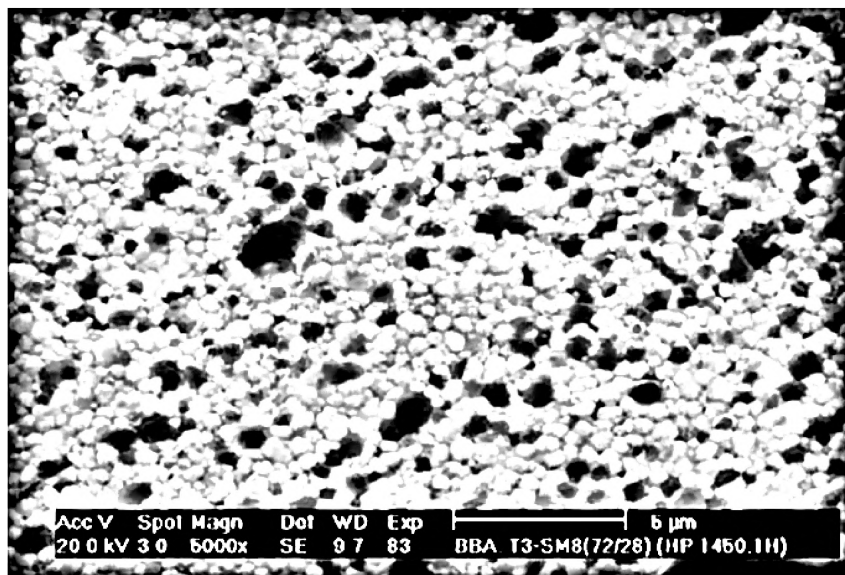


Рис. 10.6. СЭМ изображение микроструктуры композита $ZrO_2-Al_2O_3$. Адаптировано из [10.15]

личий, но в основном они сходятся в выводах: добавление частиц карбида вольфрама в матрицу TZP керамики приводит к увеличению твердости, модуля Юнга и изгибной прочности. Отметим работы [10.18–10.20], в которых подробно изучены механические свойства ZrO_2-WC , влияние на них размера частиц армирующей фазы, содержания наполнителя и стабилизатора $t-ZrO_2$. В работе [10.18] описано влияние частиц карбида вольфрама разного размера на свойства Y-TZP керамики. В первой серии эксперимента частицы WC имели размер 1,6 мкм, во второй (после интенсивной обработки в ротационной-вибрационной мельнице) — около 130 нм. Внесение крупных частиц позволило достичь лучшего спекания композита, но субмикронные способствовали достижению более высокой твердости. При добавлении 20% WC твердость композита составляла 16,1 ГПа (крупные частицы) и 21,0 ГПа (мелкие частицы) против 14,1 ГПа в Y-TZP без WC. Максимальные значения трещиностойкости, полученные на композитах с разными по размеру частицами армирующей фазы,

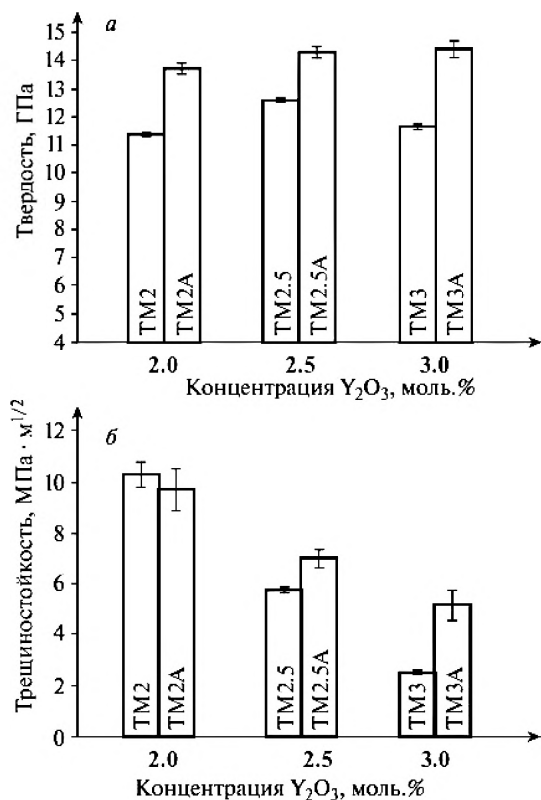


Рис. 10.7. Изменение твердости и трещиностойкости Y-TZP керамики при разных содержаниях стабилизатора Y_2O_3 (TM2 — 2%, TM2.5 — 2,5%, TM3 — 3%) при введении 28% Al_2O_3 (TM2A — 2%, TM2.5A — 2,5%, TM3A — 3%). Адаптировано из [10.15]

были близки к $9,4\text{--}9,7 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{0,5}$, в то время как для чистого Y-TZP, использованного в работе, K_c составляло $4,6 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{0,5}$. Добавление карбида вольфрама привело к росту модуля Юнга и жесткости.

Очень важно отметить, что рост K_c наблюдался вопреки деоксидации ZrO_2 и наличию растягивающих напряжений в матрице вблизи частиц WC. Под деоксидацией ZrO_2 подразумевается потеря кислорода из-за отжига композита в нейтральной атмосфере и ряда химических реак-

ций между ZrO_2 и WC [10.19]. Нарушение стехиометрического состава создает кислородные вакансии, которые дополнительно стабилизируют $t-ZrO_2$ и снижают ее трансформируемость, что влечет к снижению трещиностойкости. Однако этот эффект можно смягчить, уменьшив концентрацию стабилизатора.

Наблюдаемое на практике повышение вязкости разрушения обусловлено включением ряда механизмов, уже описанных выше: отклонения и отражения трещин, их ветвления [10.20]. В последнем случае вместо одной трещины образуется несколько трещин меньшего размера с менее опасными напряжениями в вершине.

В более поздней работе по этому композиту благодаря выбору оптимальной концентрации оксида иттрия была достигнута трещиностойкость $9,2 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{0,5}$ в чистом материале и $9,9 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{0,5}$ в композите с 20% карбида вольфрама [10.21]. Рост содержания WC вызывал ожидаемое увеличение H с 12,3 до 14—15 ГПа при сохранении приемлемых значений K_{IC} и изгибной прочности 1—1,5 ГПа (рисунок 10.8).

В работе [10.22] на композитах ZrO_2 —WC была достигнута высокая изгибная прочность (2 ГПа), что является признаком низкодефектной структуры. При этом величины H и K_{IC} , полученные в [10.21], практически не уменьшились. В целом КМ на основе ZrO_2 —WC демонстрируют удачное сочетание вязкости и прочности ZrO_2 с твердостью карбида вольфрама и могут служить примером успешного создания композитов на основе диоксида циркония.

Другой КМ на основе ZrO_2 , часто рассматриваемый в научной литературе и интересный с практической точки зрения, ZrO_2 — ZrB_2 . Добавление диборида циркония преследует в данном случае те же цели, что и в композитах с карбидом вольфрама: повышение твердости при сохранении или росте трещиностойкости. Интересные результаты на системе ZrO_2 — ZrB_2 были получены в [10.23], где использовали наноразмерный, химически синтезированный диоксид циркония с дисперсностью 30—90 нм. В качестве армирующей фазы были использованы частицы ZrB_2 много большего размера — до 45 мкм. В [10.23] не удалось добиться заметного повышения твердости композита (при 30 масс.% ZrB_2) по сравнению с исходным ZrO_2 , однако изменение трещиностойкости было су-

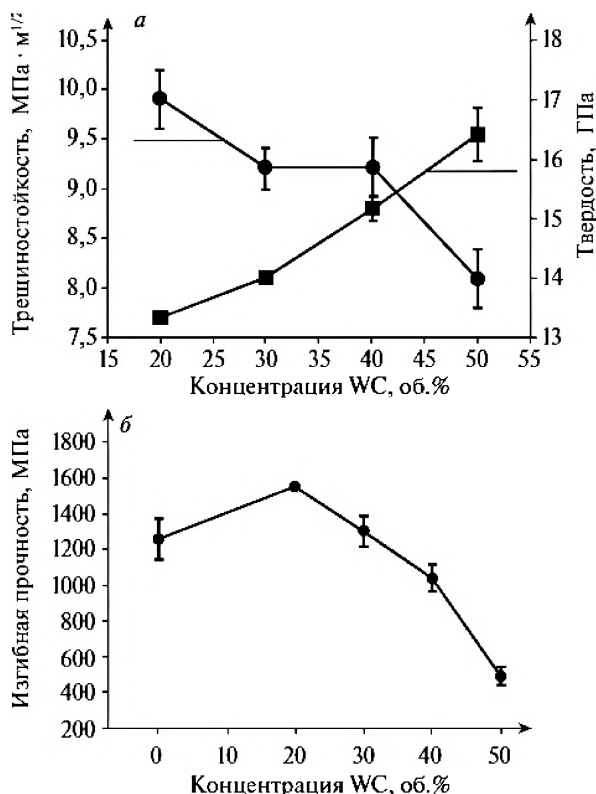


Рис. 10.8. Твердость, трещиностойкость (а) и изгибная прочность (б) композитов ZrO_2 -WC в зависимости от содержания карбида вольфрама [10.21]

шественным: от 4,7 $MPa \cdot m^{0.5}$ в чистом ZrO_2 до 10,1 $MPa \cdot m^{0.5}$ в композите. Свойства композита зависели не только от особенностей армирующей фазы, но и от содержания стабилизатора, как уже было показано для системы ZrO_2 -WC. Это обусловлено тем, что вокруг крупных частиц диоксида циркония возникают растягивающие напряжения. Эти напряжения облегчают t-m-переход, что в случае ZrO_2 с низким содержанием стабилизатора приводит к спонтанному образованию m- ZrO_2 при охлаждении, микрорастрескиванию и падению K_{IC} с 10,3 до 7,8 $MPa \cdot m^{0.5}$ при содержании Y_2O_3 2 мол.% [10.23].

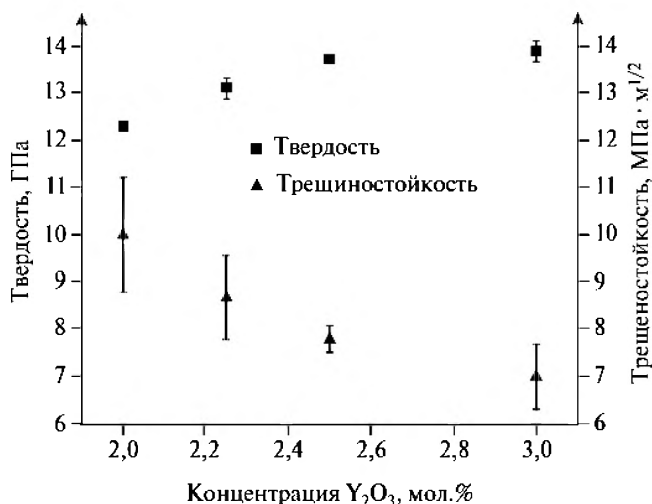


Рис. 10.9. Зависимость механических свойств композитов 70% ZrO_2 — 30% ZrB_2 с разным содержанием стабилизатора тетрагональной фазы

Более подробно эта закономерность рассмотрена в [10.24], в которой установлены зависимости H и K_c от концентрации стабилизатора в композите ZrO_2 — ZrB_2 с фиксированным содержанием армирующей фазы. Увеличение концентрации Y_2O_3 вызвало рост H и одновременное снижение K_c (рисунок 10.9). Наибольшее значение трещиностойкости, наблюдаемое при 2% Y_2O_3 , достигало $11,4 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{0,5}$.

Высокие значение K_c ($>10 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{0,5}$), достигнутые в [10.23 и 10.24], были получены с использованием искрового плазменного спекания — эффективного метода для работы с неоксидными керамическими компонентами, позволяющего избежать их окисления. Попытки получить композит ZrO_2 — ZrB_2 с использованием более доступного ГИПа оказались не столь удачными, как показано, например, в [10.25]. В этой работе была исследована зависимость механических и электрических свойств композитов ZrO_2 — ZrB_2 , спеченных методом ГИП в инертной атмосфере, от температуры спекания. В том числе авторы изучили изменение твердости и трещиностойкости. Максимальные значения, которых им удалось добиться, не превышали $H = 13 \text{ ГПа}$ и $K_c = 8,5 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{0,5}$, что не-

сколькo ниже, чем в композитах, полученных SPS спеканием [10.23, 10.24].

Стабильность фазы $t\text{-ZrO}_2$ и ее склонность к переходу в $m\text{-ZrO}_2$, как мы уже неоднократно отмечали, являются ключевыми факторами, влияющими на твердость и трещиностойкость композиционных материалов на основе диоксида циркония. Они, в свою очередь, в КМ определяются сочетанием трех обстоятельств: содержанием стабилизатора, размером зерен и полем напряжений вокруг частиц армирующей фазы. Влияние первого фактора мы уже рассмотрели на примере [10.23], последний же не играет заметной роли для композитов постоянного состава и с неизменным размером частиц. Второй фактор — влияние размера зерен (он определяется дисперсностью прекурсоров перед спеканием, температурой и длительностью спекания) — был рассмотрен многократно (см., например, [10.26]).

Изменение температуры консолидации композита $70\% \text{ZrO}_2 - 30\% \text{ZrB}_2$ в типичном температурном диапазоне спекания Y-TZP от 1400 до 1600 °C может вызывать заметное изменение плотности композита и образование значительных количеств моноклинной фазы в матрице ZrO_2 . Рост зерен ZrO_2 при повышении температуры спекания, дестабилизирующий $t\text{-ZrO}_2$, играет особенно важную роль в композите с невысоким содержанием стабилизатора (2—2,5% Y_2O_3). Так, увеличение температуры отжига от 1400 до 1600 °C приводит к растрескиванию материала и снижению твердости с 12,5 до ~10 ГПа. Спонтанный $t\text{-}m$ -переход, на который указывало образование микротрещин, подтверждался и падением K_{IC} с более чем 15 до 6 МПа · м^{0,5} и ниже. Великолепная комбинация твердости (12,5 ГПа) и трещиностойкости (15,7 МПа · м^{0,5}) в композите $\text{ZrO}_2\text{—ZrB}_2$ достигалась за счет механизмов, характерных для всех дисперсно-упрочненных КМ с циркониевой матрицей: отклонения и ветвления трещин. Пример поведения трещины в композите $\text{ZrO}_2\text{—ZrB}_2$ представлен на рисунке 10.10.

Композиты системы $\text{ZrO}_2\text{—ZrB}_2$ хотя и демонстрируют высокие механические свойства, тем не менее довольно слабо освещены в научной литературе. Во многом это связано с экзотичностью ZrB_2 и трудностями его синтеза. Поэтому композиты $\text{ZrO}_2\text{—ZrB}_2$ остаются скорее интерес-

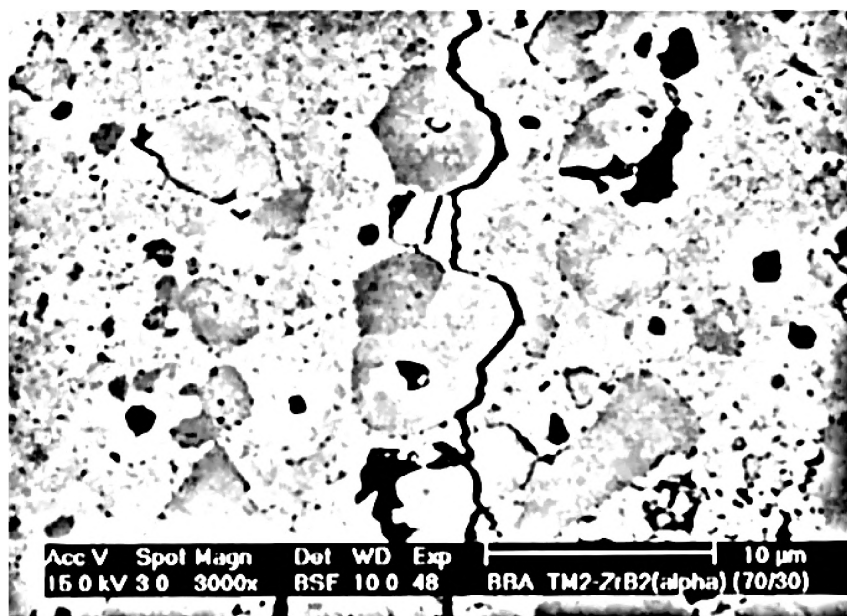


Рис. 10.10. СЭМ изображение трещины в композите ZrO_2 — ZrB_2 . Адаптировано из [10.23]

ным лабораторным объектом для изучения композиционных керамических систем, чем промышленно применяемым материалом.

Следующая композиционная система, которую мы рассмотрим, выглядит тоже довольно экзотично: матрицей служит диоксид циркония, а армирующей фазой — семейство безкислородных соединений титана, таких как TiB_2 , TiN , TiC , $TiC_{0.5}N_{0.5}$ [10.27, 10.28]. Цель добавления соединений титана та же, что и в ранее рассмотренных системах, а именно повышение твердости и, опционально, трещиностойкости материала. Дополнительное преимущество, которым могут обладать рассматриваемые композиты, обусловлено электропроводностью нитридов и карбонитридов, позволяющей производить электроэрозионную обработку спеченной керамики. Подобная обработка дает возможность относительно легко доводить форму готовых изделий до заданной с высокой точностью. Чистая циркониевая керамика такой обработке не может быть

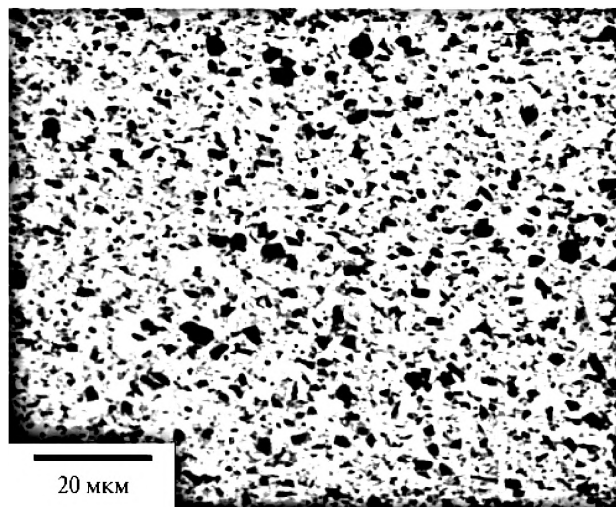


Рис. 10.11. СЭМ изображение композиционного материала $\text{ZrO}_2\text{—TiN}$. Адаптировано из [10.27]

подвергнута из-за низкой электропроводности при комнатной температуре.

В композиционных материалах системы $\text{ZrO}_2\text{—TiX}$ зерна матрицы чаще всего сохраняют в субмикронном диапазоне, а частицы армирующей фазы обычно больше микрометра, как показано на рисунке 10.11 для $\text{ZrO}_2\text{—TiN}$. Хорошо видны темные зерна и агломераты нитрида титана на фоне светлой матрицы ZrO_2 .

Введение армирующих частиц обычно производят путем смешивания тонких порошков ZrO_2 и TiX в инертной среде (например, в спирте). Однако существует ряд работ, авторы которых нашли более экзотическую возможность получения таких композиционных структур, в частности путем пропускания азота над смесью ZrO_2 и TiO_2 [10.29]. Количество вводимых соединений титана, как правило, близко к 20—30% — оптимальному значению, определенному в ряде публикаций [10.27, 10.30].

Добавление TiX в матрицу ZrO_2 может оказывать разностороннее направленное воздействие на трещиностойкость и твердость получающегося КМ. Это обусловлено появлением в композите новых механизмов

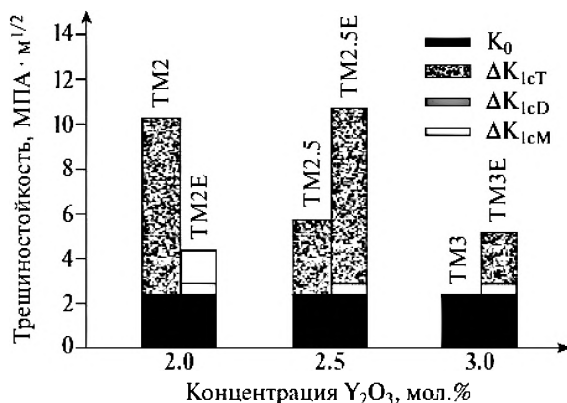


Рис. 10.12. Изменение трещиностойкости Y-TZP с разным содержанием Y_2O_3 (TM2 — 2%, TM2.5 — Y_2O_3 , TM3 — 3%) при внесении 30% TiB_2 (TM2E — 2%, TM2.5E — 2,5%, TM3E — 3%). Адаптировано из [10.30]

увеличения прочности (отражение и ветвление трещин, например) и в то же время образованием напряженных областей в матрице, окружающей частицы. Сложный характер влияния добавок TiX приводит к тому, что для улучшения механических свойств композита по сравнению с циркониевой керамикой необходимо не только оптимизировать содержание вторичной фазы, но и варьировать долю стабилизатора в соответствии с концентрацией TiX . Наглядно это было продемонстрировано в [10.30], где было показано, что добавление TiX в Y-TZP керамику имеет кардинально различающиеся эффекты для керамики с 2, 2,5 и 3% оксида иттрия (рисунок 10.12).

При правильном выборе содержания стабилизатора, вторичной фазы и условий изготовления удается получить КМ, заметно превосходящие исходную керамику по механическим свойствам. Например, в [10.27] авторам удалось поднять K_C с 8,5 до ~ 11 МПа \cdot м^{0,5}, H — с 12 до 12,5 ГПа, а в [10.30] было достигнуто увеличение K_C с 6,2 до 11,4 МПа \cdot м^{0,5}, при сохранении неизменной твердости около 12,5 ГПа.

С точки зрения материаловедения эти композиционные материалы интересны еще и химическими процессами, происходящими на границе матрицы и частиц вторичной фазы, например преципитацией BN, обра-



зующегося из TiB_2 , и примесей азота, или частичным растворением ионов Ti^{4+} в ZrO_2 . Эти вопросы выходят за пределы основной тематики книги, поэтому здесь мы вынуждены отослать читателя к соответствующим публикациям [10.27, 10.31].

Другие композиционные системы с керамической армирующей фазой, использующие в качестве матрицы ZrO_2 , встречаются в научной литературе лишь в отдельных публикациях и редко используются в промышленности. Другое семейство КМ — материалы с дисперсным наполнителем ZrO_2 -металл — тоже мало интересны с практической точки зрения. Это обусловлено тем, что внесение частиц металла снижает и без того невысокую (для керамики) твердость ZrO_2 , лишает ее огнеупорных свойств и химической стойкости, не внося при этом новых механизмов повышения прочности материала.

Композиты с волокнистыми и пластинчатыми включениями будут рассмотрены в следующей главе.

Список литературы к главе 10

- 10.1. *Lange F.F., Metcalf M.* Processing-related fracture origins: II, agglomerate motion and cracklike internal surfaces caused by differential sintering // *J. Am. Ceram. Soc.* 1983. V. 66. No. 6. P. 398—406.
- 10.2. *Cutler R.A., Hurford A.C., Virkar A.V.* Pressureless-sintered Al_2O_3 — TiC composites // *Mater. Sci. Eng. A.* 1988. V. 105—106. No. 1. P. 183—192.
- 10.3. *Taya M., Hayashi S., Kobayashi A.S., Yoon H.S.* Toughening of a particulate-reinforced ceramic-matrix composite by thermal residual stress // *J. Am. Ceram. Soc.* 1990. V. 73. No. 5. P. 1382—1392.
- 10.4. *Michalek M., Sedlacek J., Parchoviansky M., Michalkova M., Galusek D.* Mechanical properties and electrical conductivity of alumina/MWCNT and alumina/zirconia/MWCNT composites // *Ceram. Int.* 2014. V. 40. No. 1B. P. 1289—1295.
- 10.5. *Ojaimi C.L., Chinelatto A.S.A., Chinelatto A.L., Pallone E.M.J.A., Salem R.E.P.* Microstructural evolution of alumina-zirconia nanocomposites // *Mater. Sci. Forum.* 2015. V. 805. P. 621—626.
- 10.6. *Low I.M.* Ceramic Matrix Composites. — Woodhead, 2006.
- 10.7. *Stearns L.C., Zhao J., Harmer M.P.* Processing and microstructural development in Al_2O_3 — SiC «nanocomposites» // *J. Eur. Ceram. Soc.* 1992. V. 10. No. 6. P. 473—477.

- 10.8. *Todd R.I., Derby B.* Thermal stress induced microcracking in alumina–20% SiCp composites // *Acta Mater.* 2004. V. 52. No. 6. P. 1621–1629.
- 10.9. *Faber K.T., Evans A.G.* Crack deflection processes — I. Theory // *Acta Metall.* 1983. V. 31. No. 4. P. 565–576.
- 10.10. *Asl M.S., Kakroudi M.G., Noori S.* Hardness and toughness of hot pressed ZrB_2 –SiC composites consolidated under relatively low pressure // *J. Alloy Comp.* 2015. V. 619. P. 481–487.
- 10.11. *Merchant I.J., Macphee D.E., Chandler H.W., Henderson R.J.* Toughening cement-based materials through the control of interfacial bonding // *Cem. Concr. Res.* 2001. V. 31. No. 12. P. 1873–1880.
- 10.12. *Todd R.I., Morsi K., Derby B.* Neutron diffraction measurements of thermal residual microstresses in ceramic particle reinforced alumina // *Br. Ceram. Proc.* 1996. V. 57. P. 87–101.
- 10.13. *Ruhle M., Claussen N., Heuer A.H.* Transformation and microcrack toughening as complementary processes in ZrO_2 -toughened Al_2O_3 // *J. Am. Ceram. Soc.* 1986. V. 69. No. 3. P. 195–197.
- 10.14. *Santos C., Teixeira L.H.P., Daguano J.K.M.F., Rogero S.O., Strecker K., Elias C.N.* Mechanical properties and cytotoxicity of 3Y-TZP bioceramics reinforced with Al_2O_3 particles // *Ceram. Int.* 2009. V. 35. No. 2. P. 709–718.
- 10.15. *Basu B., Vleugels J., der Biest O.V.* ZrO_2 – Al_2O_3 composites with tailored toughness // *J. Alloy Compd.* 2004. V. 372. No. 1–2. P. 278–284.
- 10.16. *Kern F., Gadow R.* Alumina toughened zirconia from yttria coated powders // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2012. V. 32. No. 15. P. 3911–3918.
- 10.17. *Shi J.L., Li L., Guo J.K.* Boundary stress and its effect on toughness in thin boundary layered and particulate composites: model analysis and experimental tests on Y-TZP-based ceramic composites // *J. Eur. Ceram. Soc.* 1998. V. 18. No. 14. P. 2035–2043.
- 10.18. *Pedzich Z., Haberkro K., Piekarczyk J., Faryna M., Litynska L.* Zirconia matrix–tungsten carbide particulate composites manufactured by hot-pressing technique // *Mater. Lett.* 1998. V. 36. No. 1–4. P. 70–75.
- 10.19. *Haberkro K., Pedzich Z., Rog G., Bucko M.M., Faryna M.* The TZP matrix–WC particulate composites // *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* 1995. V. 32. P. 593–601.
- 10.20. *Pedzich Z., Haberkro K.* Toughening mechanisms in the TZP–WC particulate composites // *Key Eng. Mater.* 1997. V. 132–136. P. 2076–2079.
- 10.21. *Anne G., Put S., Vanmeensel K., Jiang D., Vleugels J., der Biest O.V.* Hard, tough and strong ZrO_2 –WC composites from nanosized powders // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2005. V. 25. No. 1. P. 55–63.

- 10.22. Jiang D., der Biest O.V., Vleugels J. ZrO₂—WC nanocomposites with superior properties // J. Eur. Ceram. Soc. 2007. V. 27. No. 2—3. P. 1247—1251.
- 10.23. Basu B., Vleugels J., Biest O.V.D. Development of ZrO₂—ZrB₂ composites // J. Alloy Compd. 2002. V. 334. No. 1—2. P. 200—204.
- 10.24. Basu B., Venkateswaran T., Kim D.Y. Microstructures and properties of spark plasma-sintered ZrO₂—ZrB₂ nanoceramic composites // J. Am. Ceram. Soc. 2006. V. 89. No. 8. P. 2405—2412.
- 10.25. Amiriyan M., Chew W.J.K., Singh R., Tolouei R., Hassan M.A., Hossain A., Sopyan I., Meenaloshini S. Mechanical and electrical properties of Y-TZP/ZrB₂ composite // Adv. Mater. Res. 2012. V. 576. P. 228—231.
- 10.26. Mukhopadhyay A., Basu B., Bakshi S.D., Mishra S.K. Pressureless sintering of ZrO₂—ZrB₂ composites: microstructure and properties // Int. J. Refr. Metal. Hard Mater. 2007. V. 25. No. 2. P. 179—188.
- 10.27. Vleugels J., der Biest O.V. Development and characterization of Y₂O₃-stabilized (Y-TZP) composites with TiB₂, TiN, TiC, TiC_{0.5}N_{0.5} // J. Am. Ceram. Soc. 1999. V. 82. No. 10. P. 2717—2720.
- 10.28. Salehi S., Yuksel B., Vanmeensel K., der Biest O.V., Vleugels J. Y₂O₃—Nd₂O₃ double stabilized ZrO₂—TiCN nanocomposites // Mater. Chem. Phys. 2009. V. 113. No. 2—3. P. 596—601.
- 10.29. Zhai H.Z., Li J.B., Zhang S.X., Chen Y.J., Zhang B. Preparation of tetragonal zirconia containing titanium nitride powder by in-situ selective nitridation // J. Mater. Chem. 2001. V. 11. No. 4. P. 1092—1095.
- 10.30. Basu B., Vleugels J., der Biest O.V. Processing and mechanical properties of ZrO₂—TiB₂ composites // J. Eur. Ceram. Soc. 2005. V. 25. No. 16. P. 3629—3637.
- 10.31. Sarbu C., Vleugels J., der Biest O.V. Phase instability in ZrO₂—TiB₂ composites // J. Eur. Ceram. Soc. 2007. V. 27. No. 5. P. 2203—2208.

ГЛАВА II

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ZrO_2 С 2D И 1D НАПОЛНИТЕЛЯМИ

II.1. Композиционные материалы с пластинчатым наполнителем

Разнообразие композиционных материалов (КМ) на основе матриц из диоксида циркония с пластинчатыми включениями заметно уступает многообразию композитов с дисперсными наполнителями. Во многом это обусловлено техническими сложностями получения частиц вторичной фазы в форме пластинок, тогда как увеличение эффективности армирующей фазы сравнимо с тем, что достигается при использовании равноосных частиц. Основные механизмы упрочнения в этих композитах те же, что и в случае дисперсных наполнителей: отклонение, ветвление и бриджинг трещины (рисунок II.1), поэтому здесь обсуждаться не будут. Появляется и дополнительный механизм перераспределения нагрузки вдоль длины пластинок включений, снижающий напряжения в зоне распространения трещины. Эти дополнительные механизмы позволяют повысить трещиностойкость и прочность материала с матрицей из ZrO_2 при повышенных температурах (500–1000 °C). При этих температурах трансформационное упрочнение в ZrO_2 керамиках не происходит.

Исходя из ряда технологических и научных соображений, обычно исследователи обращают внимание на несколько основных, наиболее просто получаемых и перспективных систем. В этих композитах в качестве вторичной фазы могут выступать оксид алюминия, карбид кремния, графен и его производные, а также сложные алюминаты, получаемые *in*



Рис. 11.1. Отражение трещины от пластинок Al_2O_3 в композите $ZrO_2-Al_2O_3$.
Адаптировано из [11.1]

situ методом. Начнем с самого распространенного из них — композита $TZP-Al_2O_3$.

Оксид алюминия в форме пластинок с аспектным соотношением (диаметр к толщине) около 10—15 можно произвести относительно легко и недорого, в отличие от волокон, которые мы рассмотрим чуть позже. Пластины из Al_2O_3 удобны еще и тем, что при температуре 500—1000 °С, то есть при той температуре, при которой больше всего и требуется дополнительное упрочнение, они устойчивы на воздухе и не вступают в реакцию с матрицей ZrO_2 . Это отличает их от аналогов из неоксидных материалов, которые деградируют в окислительной атмосфере.

Из общих представлений об особенностях разрушения композиционных материалов можно предположить, что введение в матрицу пластинчатых частиц твердого вещества вызовет повышение трещиностойкости за счет реализации дополнительных механизмов, подавляющих распространение трещины. Одновременно с этим должно будет наблюдаться снижение изгибной прочности (важной характеристики керамики из ZrO_2), обусловленной увеличением критического размера дефек-

тов, в качестве которых выступают крупные пластинчатые частицы наполнителя.

Подобная закономерность и наблюдается при добавлении в матрицу Y-TZP пластинок Al_2O_3 : при введении Al_2O_3 трещиностойкость растет при разных концентрациях стабилизатора (2 и 3% Y_2O_3 [11.2]). Максимум трещиностойкости реализуется при небольшом (5—10 об.%) содержании оксида алюминия. Подобное поведение прочности материала обусловлено одновременным действием нескольких механизмов упрочнения. Повышение трещиностойкости достигается главным образом за счет отражения трещин от поверхности армирующих частиц и переноса напряжений вдоль их поверхности вследствие разницы в упругих свойствах матрицы и наполнителя.

Перераспределение механических напряжений около армирующих частиц, однако, может приводить и к снижению трещиностойкости, поскольку оно уменьшает сдвиговые напряжения в окрестности вершины трещины и тем самым препятствует t-m-переходу. Поскольку вклад трансформационного упрочнения в общую трещиностойкость композита велик, то снижение его эффективности способно привести к падению K_{IC} (см., например, [11.2]).

В Ce-TZP- Al_2O_3 наблюдалась несколько иная ситуация: при добавлении 5 об.% пластинок Al_2O_3 величина K_{IC} снизилась с 9,5 до 7 МПа · м^{0.5}. Причина этого падения та же, что и в Y-TZP, — подавление трансформационного упрочнения за счет перераспределения нагрузки в области армирующих частиц. При дальнейшем повышении доли пластинок трещиностойкость частично восстанавливалась, но не достигала начального значения [11.2]. Различие во вкладах одних и тех же механизмов упрочнения/разупрочнения в Y-TZP и Ce-TZP при добавлении пластинок Al_2O_3 объяснимо разными упругими свойствами матрицы и, вероятно, образованием сложных фаз на границе ZrO_2 и Al_2O_3 . Эти сложные фазы могут охрупчивать границу матрица-пластинка и облегчать распространение трещины.

Изгибная прочность предсказуемо падает при добавлении в Y-TZP матрицу пластинок Al_2O_3 ; падение может быть весьма внушительным — от 1600 МПа в чистой керамике до 300 МПа при 20 об.% Al_2O_3 [11.1].

В композите с Се-TZP матрицей наблюдалось, напротив, некоторое повышение изгибной прочности с 430 до 500 МПа · м^{0,5} [11.2]. Одна из вероятных причин такого поведения изгибной прочности заключается в повышении сопротивления ползучести материала, достигаемом за счет введения крупных пластинчатых частиц.

Твердость материала H , как и модуль Юнга E , закономерно растут по мере увеличения доли оксида алюминия в материале. Например, в [11.1] было продемонстрировано увеличение твердости стабилизированной циркониевой керамики с 11,3 до 12,4 ГПа при добавлении 40 об.% Al_2O_3 . Причем прирост твердости был пропорционален объемной доле Al_2O_3 . Результаты [11.1] по трещиностойкости и изгибной прочности находятся в согласии с данными работы [11.2]: чем больше содержание армирующей фазы, тем меньше изгибная прочность, а трещиностойкость имеет немонотонную концентрационную зависимость с максимумом в области концентрации от 5—10 об.% Al_2O_3 [11.1] до 20—25 об.% [11.2]. Снижение K_I при больших концентрациях оксида алюминия связано со взаимодействием полей напряжений около армирующих частиц и спонтанным переходом тетрагональной фазы ZrO_2 в моноклинную.

Необычное поведение механических свойств композита $ZrO_2-Al_2O_3$ было отмечено в [11.3] — при увеличении содержания армирующих пластинок Al_2O_3 линейно росли модуль Юнга, трещиностойкость и изгибная прочность, тогда как твердость, напротив, снижалась. Если повышение трещиностойкости и прочности можно объяснить более эффективным спеканием и удалением пор на границах $ZrO_2-Al_2O_3$, поскольку спекание проводили в вакууме, то для падения твердости авторы [11.3] объяснения не предоставили.

Как уже говорилось выше, одна из ключевых задач, лежащих в основе разработки композитов $ZrO_2-Al_2O_3$, заключается в сохранении приемлемой трещиностойкости и изгибной прочности материала при температуре 500—1000 °С, когда трансформационное упрочнение не работает. Как показано на рисунке 11.2, внесение пластинок Al_2O_3 этой цели достигает: необходимые механические свойства КМ превышают таковые у чистого материала уже при температуре выше 300—400 °С. И трещиностойкость, и изгибная прочность падали при повышении темпера-

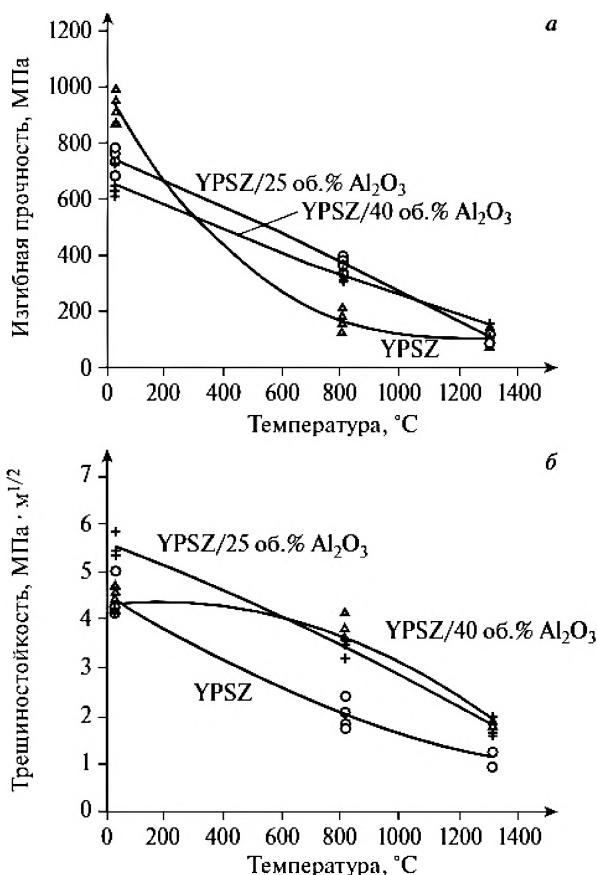


Рис. 11.2. Изменение изгибной прочности (а) и трещиностойкости (б) композита $YPSZ-Al_2O_3$ ($YPSZ-ZrO_2$, частично стабилизированный оксидом иттрия) при повышении температуры ($YPSZ-Al_2O_3 - Al_2O_3$ 25 об.%, $YPSZ-Al_2O_3 - Al_2O_3$ 40 об.%). Адаптировано из [11.1]

туры по мере того, как снижалась эффективность трансформационного упрочнения, но они остались выше показателей чистой керамики, поскольку включались дополнительные упрочняющие механизмы.

Еще один вопрос, важный для композитов с пластинчатым наполнителем, — взаимная ориентация армирующих частиц, которой можно до-



биться при помощи литья [11.1] или более сложной центрифугальной консолидации [11.4], позволяющей создавать послойные материалы с различным содержанием армирующих элементов в каждом слое. В [11.1] показано, что упорядоченное расположение пластинок способствует увеличению трещиностойкости и изгибной прочности при повышенной температуре, хотя и ценой появления некоторой анизотропии свойств. Однако это не всегда относится к недостаткам (например, при одноосном напряженном состоянии это скорее преимущество). При $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ величина K_{IC} росла от 1,8 до $2,2\text{ МПа} \cdot \text{м}^{0,5}$ при переходе от случайного к упорядоченному расположению пластинчатых корундовых включений, а изгибная прочность увеличивалась с 125 до 142 МПа в тех же условиях.

Следующий КМ, который мы рассмотрим, — это $ZrO_2\text{—SiC}$ (пластинчатые включения). Цель разработки этого материала та же, что и в случае $ZrO_2\text{—Al}_2O_3$, — повышение трещиностойкости и твердости за счет дополнительных упрочняющих механизмов, позволяющих сохранить приемлемые механические свойства при температуре $500\text{—}1000\text{ }^{\circ}\text{C}$. Необходимо сразу обратить внимание на определенную сложность изготовления КМ $ZrO_2\text{—SiC}$. Эти композиты необходимо спекать в инертной/восстановительной атмосфере или в вакууме, в противном случае возможно протекание реакции между SiC и матрицей ZrO_2 , сопровождающейся выделением газообразных продуктов, разбуханием матрицы и образованием остаточной пористости [11.5]. Эта особенность не только усложняет процесс спекания, но и ограничивает применение материала при высокой температуре (около $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$) в окислительной среде, в том числе на воздухе.

В композитах $ZrO_2\text{—SiC}$ реализуются те же дополнительные механизмы торможения трещин, что и в $ZrO_2\text{—Al}_2O_3$: отклонение, ветвление, перераспределение напряжений вдоль пластинки и в некоторых случаях бриджинг трещины и выдергивание пластинки из матрицы. Отклонение трещин эффективнее работает в $ZrO_2\text{—SiC}$, чем в $ZrO_2\text{—Al}_2O_3$, из-за того, что пластинки SiC испытывают значительные сжимающие напряжения, делающие распространение трещин через них энергетически невы-

годным. Эти напряжения обусловлены разницей коэффициентов термического расширения SiC и Al_2O_3 .

Вышеперечисленные механизмы позволяют повысить трещиностойкость композита по сравнению с матрицей при комнатной температуре. Например, в [11.5] зарегистрировано увеличение K_C с 9,0 до 10,8 МПа · м^{0.5} при добавлении 5 об.% пластинок карбида кремния. Другие авторы указывают на разнонаправленные тенденции изменения трещиностойкости при повышении доли армирующей фазы. Так, в [11.6] наблюдали качественные различия в поведении K_C в материалах, спеченных в различных условиях. Согласно некоторым работам, например [11.7], K_C монотонно убывает с ростом доли наполнителя, в этом случае негативное влияние армирующих пластинок объясняется остаточной пористостью на границе ZrO_2 — SiC .

Изгибная прочность предсказуемо падает при увеличении содержания армирующих пластинок SiC , причем чем крупнее пластинки, тем заметнее снижение [11.5]. Как уже было сказано выше, это связано с увеличением размера дефектов, выступающих в качестве инициаторов разрушения при изгибе. Твердость композитов ZrO_2 — SiC растет по мере увеличения доли SiC , одновременно с твердостью возрастают модуль Юнга и модуль сдвига. Все эти величины растут практически линейно с концентрацией SiC и при не слишком больших ее значениях могут быть определены по правилу смесей.

Введение пластинок SiC , как и в случае с Al_2O_3 , не только создает новые механизмы торможения трещин, но и снижает эффективность уже существующего — трансформационного упрочнения вследствие перераспределения нагрузки вдоль частиц. Подобное двоякое воздействие пластинчатого наполнителя снижает ценность армирования пластинками для улучшения служебных свойств трансформационно упрочняющихся керамик.

Довольно интересный подход использования пластинчатого наполнителя был предложен в [11.8]: пластинки SiC вводили не в чистый диоксид циркония, а в дисперсно-упрочненный композит TZP/Al_2O_3 . Исследователи пытались таким образом скомбинировать воздействие дисперсного и пластинчатого упрочнения. Использование этого подхода

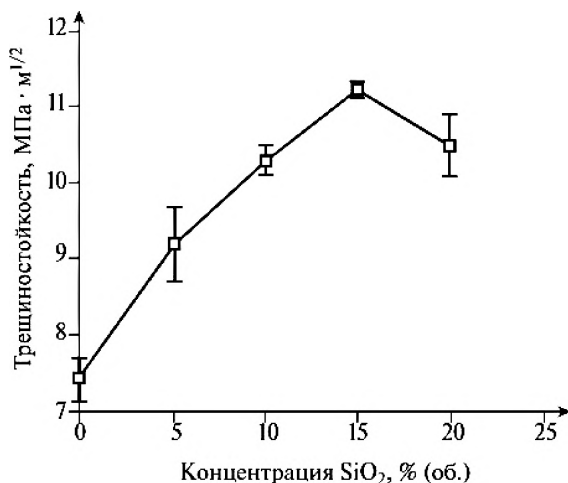


Рис. 11.3. Зависимость трещиностойкости композита TZP/ Al_2O_3 —SiC (пластинки) от объемной доли SiC. Адаптировано из [11.8]

позволило получить сложный КМ с высокой трещиностойкостью. Так, добавление 30 об.% SiC привело к росту K_C с 7,5 до почти 11 $МПа \cdot м^{0,5}$ (рисунок 11.3).

Композиты на основе ZrO_2 с использованием в качестве армирующей фазы пластинчатых частиц SiC позволяют несколько улучшить служебные характеристики материала, однако увеличение это, по нашему мнению, не компенсирует трудностей, связанных с использованием дорогого карбида кремния и усложненной технологии изготовления композита.

В последнее время особое внимание уделяется созданию композиционных материалов с керамической матрицей, в которых роль наполнителя выполняют углеродные наноматериалы. Самые популярные из них, безусловно, нанотрубки, но их мы рассмотрим несколько позже. В последние годы ряд исследователей стали искать альтернативу довольно дорогим и чувствительным к условиям работы нанотрубкам. Такой альтернативой стали графен, его производные и полиграфен (несколько сшитых между собой углеродных атомных слоев). Особенно интерес

к ним вырос после разработки новых эффективных методов химического получения нанолистов графена [11.9].

Добавление графена или оксида графена к матрице ZrO_2 может преследовать не только цели, описанные выше, а именно повышение механических свойств (в первую очередь трещиностойкости), но и вспомогательную задачу — повышение электрической проводимости. Решение последней может расширить диапазон применений циркониевой керамики для ситуации, когда необходимо сочетание механических свойств керамической матрицы с электронной проводимостью графена. Авторам [11.10] удалось добиться, например, повышения K_C с $4,5 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{0,5}$ в неармированном материале до $\sim 6 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{0,5}$ при добавлении 4% восстановленного оксида графена. Одновременно с повышением трещиностойкости возрастала и электрическая проводимость композита с 10^{-7} до 10^4 См/м . Однако параллельно с этим наблюдалось снижение твердости с 12,5 до 10,7 ГПа. Несмотря на некоторое снижение размеров зерен, обычно ведущее к увеличению твердости керамических материалов [11.11], по-видимому, эффект остаточной пористости около графеновых листов в этом КМ преобладал над эффектом Холла — Петча.

Графен в композите с керамической матрицей, в том числе ZrO_2 , повышает трещиностойкость, в основном за счет механизмов бриджинга и выдергивания пластинок полиграфена из матрицы. На СЭМ изображениях трещин в этих композитах часто можно видеть графеновые листы, соединяющие берега трещины (рисунок 11.4).

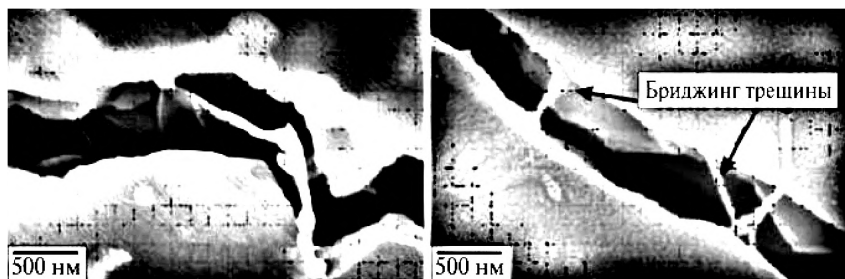


Рис. 11.4. СЭМ изображения графеновых листов, соединяющих берега трещины в керамическом КМ. Адаптировано из [11.12]

У этих композитов есть недостаток, типичный для неоксидных армирующих частиц в оксидной керамике, — выгорание включений при выдержке в окислительной атмосфере при повышенной температуре. Окислительная деградация ограничивает применение этих КМ и усложняет процесс их изготовления.

Завершая рассмотрение композитов с ZrO_2 матрицей, армированной пластинчатыми включениями, следует отметить, что описанные выше системы не единственные изученные в этой области. Существуют и другие композиции (см., например, [11.13]). К сожалению, малое количество посвященных им публикаций не позволяет делать какие-либо общие выводы по этим КМ.

11.2. Композиционные материалы с волокнистым наполнителем

Волокнистая форма наполнителя в композитах с керамической матрицей была исторически первой, вызвавшей большой интерес со стороны исследователей. Он был обусловлен возможностью упрочнения материала за счет отклонения и бриджинга трещин, выдергивания волокон (вискеров) и перераспределения нагрузки в направлении длины армирующей частицы. Общей особенностью КМ с волокнистым наполнителем является некоторая анизотропия свойств, объясняемая частичным упорядочиванием волокон при формовании или спекании под давлением [11.14].

Первоначально большая часть работ была сосредоточена на повышении трещиностойкости хрупкой керамики, в частности Al_2O_3 [11.15]. Со временем аналогичные исследования стали проводить в КМ, использующих в качестве матрицы стабилизированный диоксид циркония. В этом случае, кроме уже описанного стремления найти эффективные способы упрочнения материала, появилась дополнительная мотивация — сохранение высоких служебных свойств ZrO_2 при повышенных температурах, когда трансформационное упрочнение перестает работать. Три основных материала, введение которых в форме волокон в ма-

трицу ZrO_2 изучено лучше всего, — это карбид кремния, оксид алюминия и углеродные нанотрубки. Наполнители перечислены в порядке уменьшения возраста посвященных им публикаций.

В одной из первых работ в области разработки композитов на основе системы ZrO_2-SiC_w (w — здесь обозначает волокнистую форму карбида кремния) [11.14] было показано, что введение 20–30 об.% SiC_w вызывает заметное увеличение трещиностойкости (с 7 до 11 МПа · м^{0,5}) с одновременным и типичным для такого рода композитов снижением изгибной прочности (с 1150 до 600 МПа). Повышение трещиностойкости материала достигалось, в данном случае, почти исключительно за счет механизмов, связанных с наличием в матрице волокон SiC, поскольку низкий размер зерен $t-ZrO_2$ (<0,5 мкм) вместе с высокой концентрацией стабилизатора (3 мол.% Y_2O_3) препятствовали реализации трансформационного упрочнения. Активная роль механизмов отклонения и бриджинга трещин подтверждают СЭМ изображения области разрушения [11.14].

На однозначное повышение трещиностойкости КМ при увеличении доли SiC указывают разные авторы, например [11.14, 11.16, 11.17]. Аналогичное единодушие наблюдается и в вопросе поведения твердости и модуля Юнга: они линейно возрастают с увеличением содержания армирующих волокон.

Важная характеристика композиционных материалов — их изгибная прочность при повышенной температуре (до 1000 °C). Согласно данным [11.14] изгибная прочность композита ZrO_2 — 30 об.% волокон SiC снижается при повышении температуры, как и в неармированной ZrO_2 керамике. Однако скорость падения прочности композита ниже, чем у чистой керамики, поэтому при температуре около 1000 °C композит ZrO_2-SiC_w имеет большую прочность, чем неармированная ZrO_2 керамика (рисунок 11.5).

Характерная структурная особенность композитов ZrO_2-SiC_w заключается в образовании на границе ZrO_2 стеклообразной фазы из-за твердофазной реакции между ZrO_2 и SiC. Толщина аморфного слоя варьируется в зависимости от содержания стабилизатора [11.16] и условий спекания. Толщина этого слоя и его адгезия к SiC влияют, в свою очередь, на эффективность отклонения трещин, бриджинга и выдержива-

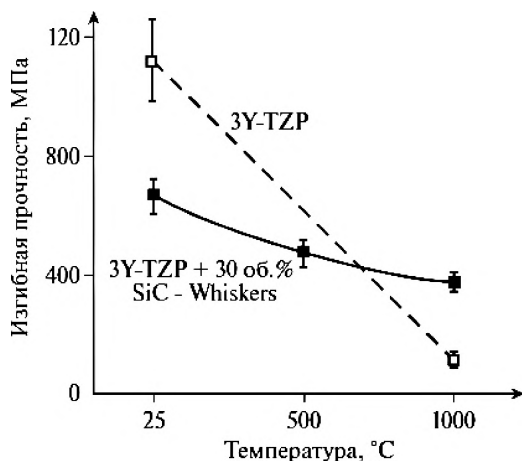


Рис. 11.5. Зависимость изгибной прочности ZrO_2 и ZrO_2 —30 об. % SiC_w от температуры испытаний. Адаптировано из [11.14]

ния. Толщина слоя увеличивается в условиях повышенных температур, поэтому свойства композита динамически меняются по мере его эксплуатации. Говоря о высокотемпературных применениях, не стоит забывать и о возможности окисления SiC при работе в окислительной атмосфере при температуре около 1000 °C, которое сопровождается выделением газообразных продуктов на границе ZrO_2 —SiC и охрупчиванием материала.

Этого недостатка лишен оксид алюминия, волокна которого крайне ограниченно применялись до недавнего времени из-за сложностей и дороговизны изготовления, пока в [11.18] не был предложен дешевый и производительный способ получения волокон прекурсора оксида алюминия — гидроксокарбоната алюминия-аммония. Прекурсор при прокаливании разлагается с образованием Al_2O_3 и газообразных продуктов, которые выходят из материала до начала уплотнения.

Введение в матрицу ZrO_2 волокон оксида алюминия предсказуемо приводит к изменению механических свойств. Изгибная прочность демонстрирует немонотонное поведение — максимум наблюдался при 10—15 об.% Al_2O_3 [11.19]. При этом увеличение прочности составляло бо-

лее 30% от исходного значения (керамика без волокон). Такое поведение может быть объяснено одновременным действием двух факторов, действующих в противоположных направлениях: появлением новых механизмов торможения трещин (отражение, бриджинг) и снижением средней плотности материала при увеличении доли волокон. Снижение плотности связано со склонностью волокон Al_2O_3 к агрегации, растущей при увеличении их концентрации. В агрегатах Al_2O_3 остаются микропоры, не залечивающиеся при спекании. Поры не только снижают эффективную площадь сечения образца и, следовательно, его сопротивление нагрузкам, но и выступают в качестве концентраторов напряжений и способствуют локальному растрескиванию материала.

Аналогичная ситуация наблюдалась и для зависимости твердости от содержания волокон Al_2O_3 [11.20]. Вблизи 10 об.% можно наблюдать максимальные значения твердости, близкие к 15 ГПа, тогда как твердость ZrO_2 без добавки волокон Al_2O_3 составляла 13 ГПа. Добавление волокон Al_2O_3 позволяет повысить и трещиностойкость с 8 до 11,5 МПа · м^{0,5}, причем на K_{IC} влияет не только содержание армирующей фазы, но и аспектное соотношение волокон A . Наилучшие результаты достигаются при A близком к 10 [11.21].

Еще одна важная особенность, которую необходимо учитывать при рассмотрении этих КМ, — чувствительность волокон к высокой температуре спекания. Обычно керамику из оксида алюминия спекают при температуре 1600 °С и выше, что позволяет достичь высокой плотности спеченного продукта. Однако в случае присутствия волокон Al_2O_3 в КМ столь высокий нагрев недопустим, поскольку он вызывает разрушение волокон и образование зерен корунда.

Еще один КМ, заслуживающий отдельного рассмотрения, — диоксид циркония с внедренными углеродными волокнистыми материалами. В роли таких материалов могут выступать как нанотрубки (одно- и многостенные), так и более крупные волокна, получаемые окислением электроспиннингованных органических полимеров в условиях недостатка воздуха [11.22].

Углеродные волокна и нанотрубки добавляют с двойной целью:

1) улучшение механических свойств за счет бриджинга, отклонения тре-

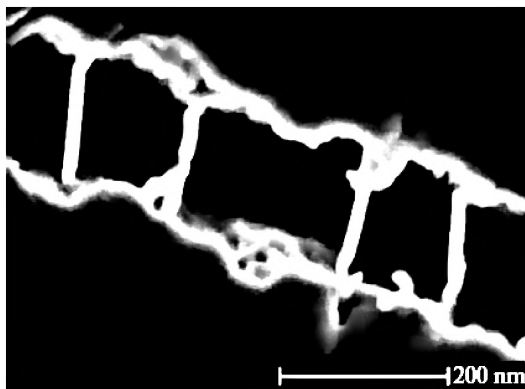


Рис. 11.6. СЭМ изображение углеродных нанотрубок, соединяющих берега трещины в КМ. Адаптировано из [11.27]

шин и 2) повышение электропроводности КМ для его применений в качестве нагревательных элементов и электрозапалов [11.23]. Причем если повышение проводимости наблюдалось практически во всех работах, посвященных этой тематике, то поведение механических свойств при введении волокнистых углеродных материалов было неоднозначным.

В публикациях часто сообщают о том, что введение 0—5 масс.% нанотрубок/волокон вызывает снижение как твердости, так и трещиностойкости [11.24, 11.25]. Это особенно интересно на фоне того, что анализ границ трещин показывает реализацию не только трансформационного упрочнения, но и дополнительных механизмов торможения трещин. Эти механизмы проявлялись в первую очередь на СЭМ изображениях трещины в материалах, демонстрирующих зигзагообразное движение трещины и углеродные нанотрубки/волокна, соединяющие берега трещины (рисунок 11.6). Подобная «несогласованность» между прямыми наблюдениями структуры и механическими свойствами может быть связана, по мнению ряда авторов [11.24—11.26], с остаточной пористостью в рассматриваемых композитах.

Поры, как уже было отмечено выше, выступают в качестве концентраторов напряжений и, кроме того, уменьшают эффективное сечение изделия, что негативно влияет на механические свойства материала. По-



Рис. 11.7. СЭМ изображение агломерата углеродных нановолокон в матрице ZrO_2 . Адаптировано из [11.24]

ристость в данном случае обусловлена недостаточной однородностью распределения волокон в материале, образованием их агрегатов (рисунок 11.7).

Часть пористости может быть вызвана эффектом пиннинга зеренных границ нановолокнами или трубками на этапе спекания, а также тем, что спутанные клубки углеродных волокон препятствуют свободному скольжению частиц порошка при прессовании и спекании (в случае ГИП) [11.28].

Для того чтобы получить качественный композит ZrO_2 -углеродные нановолокна/трубки, необходимо выполнить следующие условия:

- 1) диспергирование и равномерное распределение армирующих волокон по объему композита;
- 2) обеспечение оптимальной связи армирующих волокон с матрицей. Слишком сильная адгезия может снижать эффективность дополнительных механизмов упрочнения, тогда как слабая может привести к легкому распространению трещин вдоль границ раздела матрица-волокно;
- 3) сохранение структуры нанотрубок/волокон при всех технологических операциях; важно не допустить их механической или термической деструкции.



Для более корректной оценки роли углеродных нановолокон и трубок необходимо сравнивать материалы с трубками и без них при равной или близкой плотности. В этом случае негативное влияние пор будет примерно одинаковым. В работе [11.29] авторам за счет регулирования условий спекания удалось получить композиционные материалы ZrO_2 — многостенные углеродные нанотрубки с содержанием армирующей фазы до 5 масс.% (около 12,5 об.%) с узким распределением плотностей — 98—100% от теоретической. В полученных композитах хорошо виден положительный эффект от добавления нанотрубок: H , E и K_c растут во всем диапазоне (0—5 масс.%) концентрации нанотрубок. Особо внушительно увеличение трещиностойкости с 5,8 до 10,9 МПа · м^{0,5}.

Несмотря на хорошую перспективу улучшения механических свойств, применение композитов ZrO_2 —углеродные нановолокна, к сожалению, ограничено из-за склонности углеродных волокон к окислению в кислородосодержащей среде при температуре выше 600 °С. Даже в плотном композите с равномерно распределенным наполнителем наноуглерод может образовывать протяженные «сети», склонные к постепенному выгоранию и, соответственно, образованию каналов и пор. Дополнительным ограничением служит высокая стоимость углеродных нанотрубок и волокон и необходимость использования дорогостоящего искрового плазменного спекания или горячего изостатического прессования в газовой атмосфере, чтобы сохранить трубки в конечном композите.

11.3. Заключение

Подводя итоги, можно констатировать, что введение армирующих равноосных частиц, пластинок или волокон/нанотрубок в матрицу ZrO_2 — весьма эффективный способ управления служебными характеристиками материала. Введение армирующей фазы позволяет повысить твердость и модуль Юнга композита по сравнению с чистой ZrO_2 керамикой. Кроме того, появление в структуре композита включений с прочностью большей, чем у матрицы, способствует реализации ряда механизмов, тормозящих распространение трещин. Среди этих механизмов можно отметить отклонение, ветвление и бриджинг трещин, перераспреде-

ние нагрузки вдоль армирующего включения (пластинки и волокна), создание дополнительных растягивающих напряжений в матрице, способствующих инициированию упрочняющего $t-m$ -перехода в ZrO_2 . Все это приводит к росту трещиностойкости КМ.

Необходимо отметить, что введение наполнителя может играть не только сугубо положительную роль в формировании механических свойств материала. Так, почти во всех рассмотренных в монографии примерах добавление вторичной фазы вызывало снижение изгибной прочности. Особенно это было заметно в композитах с пластинчатыми и волокнистыми включениями. Немаловажно и то, что для получения качественных композиционных материалов необходимо использовать более сложные технологии и подходы, чем в случае с чистой керамикой на основе ZrO_2 .

Перечислим основные особенности технологии синтеза КМ по сравнению с получением чистых керамик:

- 1) появляется дополнительная стадия перемешивания вещества матрицы и наполнителя, зачастую перемешивание надо производить в специальных средах;
- 2) возникает необходимость перехода к «быстрым» методам консолидации — искровому плазменному спеканию, горячему изостатическому прессованию и т.п.;
- 3) как правило, спекание приходится проводить в вакууме или в защитной атмосфере.

Дополнительные сложности изготовления композитов и особенности их применения (в ряде случаев необходимо создание защитной атмосферы) заметно ограничивают их применение. Пока разработки керамических композитов на базе диоксида циркония находятся по большей части на стадии экспериментальных образцов. Исключением можно считать дисперсионно упрочненный композит $ZrO_2-Al_2O_3$, часто обозначаемый как ATZ — Alumina Toughened Zirconia. Его используют как материал для сталеразливочных тиглей разного объема и в других приложениях. Вероятно, более широкое применение керамических композитов начнется после разработки более экономичных способов их изготовления или новых подходов к управлению их структурой.

Список литературы к главе 11

- 11.1. Huang X.N., Nicholson P.S. Mechanical properties and fracture toughness of α - Al_2O_3 -platelet-reinforced // J. Am. Ceram. Soc. 1993. V. 76. No. 5. P. 1294—1301.
- 11.2. Heussner K.H., Claussen N. Yttria- and ceria-stabilized tetragonal zirconia polycrystals (Y-TZP, Ce-TZP) reinforced with Al_2O_3 platelets // J. Eur. Ceram. Soc. 1989. V. 5. No. 3. P. 193—200.
- 11.3. Choi S.R., Bansal N.P. Mechanical behavior of zirconia/alumina composites // Ceram. Int. 2005. V. 31. No. 1. P. 39—46.
- 11.4. Roeder R.K., Trumble K.P., Bowman K.J. Microstructure development in Al_2O_3 -platelet-reinforced Ce- ZrO_2 / Al_2O_3 composites // J. Am. Ceram. Soc. 1997. V. 80. No. 1. P. 27—36.
- 11.5. Poorteman M., Descamps P., Cambier F., Leriche A., Thierry B. Hot isostatic pressing of SiC-platelets/Y-TZP composites // J. Eur. Ceram. Soc. 1993. V. 12. No. 2. P. 103—109.
- 11.6. Miao X., Rainforth W.M., Lee W.E. Dense zirconia-SiC platelet composites made by Pressureless sintering and hot pressing // J. Eur. Ceram. Soc. 1997. V. 17. No. 7. P. 913—920.
- 11.7. Selcuk A., Leach C., Rawlings R.D. Processing, microstructure and mechanical properties of SiC platelet-reinforced 3Y-TZP composites // J. Eur. Ceram. Soc. 1995. V. 15. No. 1. P. 33—43.
- 11.8. Kaya G., Kaya F., Marsoglu M. Multiple-toughening behavior in SiC platelet-reinforced TZP/ Al_2O_3 ceramic composites // J. Mater. Sci. Lett. 1997. V. 16. No. 11. P. 892—896.
- 11.9. Tkachev S.V., Buslaeva E.Yu., Gubin S.P. Graphene: a novel carbon nanomaterial // Inorg. Mater. 2011. V. 47. No. 1. P. 1—10.
- 11.10. Shin J., Hong S.H. Fabrication and properties of reduced graphene oxide reinforced yttria-stabilized zirconia composite ceramics // J. Eur. Ceram. Soc. 2014. V. 34. No. 5. P. 1297—1302.
- 11.11. An J.-W., You D.-H., Lim D.-S. Tribological properties of hot-pressed alumina-CNT composite // Wear. 2003. V. 255. No. 1—6. P. 1297—1302.
- 11.12. Liu J., Yan H., Reece M.J., Jiang K. Toughening of zirconia/alumina composites by the addition of graphene platelets // J. Eur. Ceram. Soc. 2012. V. 32. No. 16. P. 4185—4193.
- 11.13. Pan W., Shi S.-L. Microstructure and mechanical properties of Ti_3SiC_2 /3Y-TZP composites by spark plasma sintering // J. Eur. Ceram. Soc. 2007. V. 32. No. 1. P. 413—417.

- 11.14. Claussen N., Weisskopf K.-L., Ruhle M. Tetragonal zirconia polycrystals reinforced with SiC whiskers // J. Am. Ceram. Soc. 1986. V. 69. No. 3. P. 288—292.
- 11.15. Becher P.F., Hsueh C.-H., Angelini P., Tiegs T.N. Toughening behavior in whisker-reinforced ceramic matrix composites // J. Am. Ceram. Soc. 1988. V. 71. No. 12. P. 1050—1061.
- 11.16. Ye F., Lei T.C., Zhao Y.C., Zhou Y. Mechanical properties and interfacial microstructure of SiC whisker-reinforced $\text{ZrO}_2\text{—Y}_2\text{O}_3$ composites // Ceram. Int. 1995. V. 21. No. 4. P. 243—247.
- 11.17. Lin G.Y., Lei T.C., Wang S.X., Zhou Y. Microstructure and mechanical properties of SiC whisker reinforced ZrO_2 (2 mol% Y_2O_3) based composites // Ceram. Int. 1996. V. 22. No. 3. P. 199—205.
- 11.18. Li J., Li W., Nai X., Bian S., Liu X., Wei M. Synthesis and formation of alumina whiskers from hydrothermal solution // J. Mater. Sci. 2010. V. 45. No. 1. P. 177—181.
- 11.19. Abdullah M., Ahmad J., Mehmood M. Influence of Al_2O_3 whisker concentration on flexural strength of $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{w})\text{—ZrO}_2$ (TZ-3Y) composite // Ceram. Int. 2012. V. 38. No. 8. P. 6517—6523.
- 11.20. Abdullah M., Ahmad J., Mehmood M. Effect of sintering temperature on properties of Al_2O_3 whisker reinforced 3 mol% Y_2O_3 stabilized tetragonal ZrO_2 (TZ-3Y) nanocomposites // Comp. B. Eng. 2012. V. 43. No. 4. P. 1785—1790.
- 11.21. Zuo F., Meng F., Lin D.-T., Yu J.-J., Wang H.-J., Xu S., Guo W.-M., Cerecedo C., Valcarcel V., Lin H.-T. Influence of whisker-aspect-ratio on densification, microstructure and mechanical properties of Al_2O_3 whiskers-reinforced CeO_2 -stabilized ZrO_2 composites // J. Eur. Ceram. Soc. 2017. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2017.11.037.
- 11.22. Inagaki M., Yang Y., Kang F. Carbon nanofibers prepared via electrospinning // Adv. Mater. 2012. V. 24. No. 19. P. 2547—2566.
- 11.23. Rul S., Lefevre-schlick F., Capria E., Laurent C., Peigney A. Percolation of single-walled carbon nanotubes in ceramic matrix nanocomposites // Acta Mater. 2004. V. 52. No. 4. P. 1061—1067.
- 11.24. Duszova A., Dusza J., Tomasek K., Morgiel J., Blugan G., Kuebler J. Zirconia/carbon nanofiber composite // Scripta Mater. 2008. V. 58. No. 6. P. 520—523.
- 11.25. Duszova A., Dusza J., Tomasek K., Morgiel J., Blugan G., Kuebler J. Microstructure and properties of carbon nanotube/zirconia composite // J. Eur. Ceram. Soc. 2008. V. 28. No. 5. P. 1023—1027.
- 11.26. Garmendia N., Grandjean S., Chevalier J., Diaz L.A., Torrecillas R., Obieta I. Zirconia-multiwall carbon nanotubes dense nano-composites with an unusual bal-

- ance between crack and ageing resistance // J. Eur. Ceram. Soc. 2011. V. 31. No. 6. P. 1009—1014.
- 11.27. *Mazaheri M., Mari D., Hesabi Z.R., Schaller R., Fantozzi G.* Multi-walled carbon nanotube/nanostructured zirconia composites: outstanding mechanical properties in a wide range of temperature // Comp. Sci. Technol. 2011. V. 71. No. 4. P. 939—945.
- 11.28. *Mazaheri M., Mari D., Schaller R.* High temperature mechanical spectroscopy of yttria stabilized zirconia reinforced with carbon nanotubes // Phys. Stat. Sol. A. 2010. V. 2010. No. 11. P. 2456—2460.
- 11.29. *Mazaheri M., Mari D., Schaller R., Bonnefont G., Fantozzi G.* Processing of yttria stabilized zirconia reinforced with multi-walled carbon nanotubes with attractive mechanical properties // J. Eur. Ceram. Soc. 2011. V. 31. No. 14. P. 2691—2698.

Заключение

Нанотехнологии позволяют создавать наноразмерные структуры, материалы и системы, которые с успехом используются в промышленности, здравоохранении, защите окружающей среды. Размерные эффекты дают возможность получать и керамические материалы с уникальными свойствами. Инженерная керамика на основе наноструктурированного диоксида циркония отличается высокой прочностью, трещиностойкостью, износостойкостью и биосовместимостью. Важным свойством циркониевой керамики является ее ионная проводимость при температуре выше 500 °С. Электропроводность в сочетании с коррозионной стойкостью и выдающимися механическими свойствами позволяет использовать диоксид циркония в качестве ионных проводников в твердотельных топливных элементах, датчиках кислорода и других приложениях. Высокая прочность, химическая и радиационная стойкость пористой циркониевой керамики обеспечивают ее способность поглощать и удерживать в поровом пространстве в течение сотен лет значительное количество высокоактивной жидкости, что делает подобные керамики незаменимыми в вопросах надежного хранения жидких радиоактивных отходов.

Циркониевые керамики имеют высокий потенциал и перспективы растущего применения в электронике, медицине, атомной технике, машиностроении, точном приборостроении, каталитической химии, автомобильной, химической и нефтегазовой промышленности. К сожалению, российская индустрия сильно отстает от западной в сфере разработки, производства и потребления высокотехнологичной циркониевой керамики, что отчасти обусловлено ее высокой стоимостью. Это существенно ограничивает перспективы выхода многих видов деятельности на независимый от импорта и санкций самостоятельный путь развития. В значительной степени преодолению этого отставания может помочь наличие уникальных месторождений бадделеита — природного диоксида циркония, имеющих на территории РФ, и разработка собственных



технологий. Использование бадделеита вместо синтетического диоксида циркония позволяеткратно снизить себестоимость готовой продукции и способствовать ее продвижению на отечественный и зарубежные рынки.

С целью привлечения внимания инженеров-производственников к циркониевой проблематике в монографии просуммированы как известные из литературы сведения последних лет, так и оригинальные данные авторов. Имеющиеся наработки по созданию высокопрочных наноструктурированных керамик на базе бадделеита, стабилизированного оксидом кальция, позволяют надеяться на успешное продвижение их на рынки, поскольку по соотношению цена/качество они, безусловно, выигрывают в конкурентной борьбе с керамиками на основе синтетического преципитированного диоксида циркония.