

На правах рукописи

Жигачева Дарья Геннадиевна

**СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ
КЕРАМИК НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ**

Специальность 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации
на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Тамбов – 2020

Работа выполнена на кафедре теоретической и экспериментальной физики и в НИИ «Нанотехнологии и наноматериалы» ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный университет имени Г.Р. Державина».

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, доцент
Дмитриевский Александр Александрович

Официальные оппоненты: **Нечаев Владимир Николаевич**
доктор физико-математических наук, профессор,
профессор кафедры математики, военный
учебно-научный центр Военно-воздушных сил
«Военно-воздушная академия имени профессора
Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина» (г. Воронеж)

Орлов Валерий Иванович
кандидат физико-математических наук, старший
научный сотрудник лаборатории квантовых
кристаллов, федеральное государственное
бюджетное учреждение науки Институт физики
твердого тела РАН, (г. Черноголовка)

Ведущая организация федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
образования Национальный исследовательский
технологический университет «МИСиС»

Защита состоится «29» декабря 2020 г. в 14.00 часов на заседании
диссертационного совета Д 212.105.04 при Юго-Западном государственном
университете по адресу: 305040, г. Курск, ул. 50 лет Октября, 94, конференц-зал

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Юго-Западного
государственного университета по адресу: г. Курск, ул. 50 лет Октября, 94, и на
сайте <https://www.swsu.ru>

Автореферат разослан «20» ноября 2020 г.

Ученый секретарь
Диссертационного совета Д 212.105.04,
к.ф.-м.н., доцент

Кочура Алексей Вячеславович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования.

Циркониевые керамики, упрочненные оксидом алюминия (ATZ), обладают уникальным комплексом свойств и находят широкое применение от машиностроения до медицины. В ATZ керамике сильные стороны ZrO_2 (рекордная для оксидных керамик вязкость разрушения, высокие показатели износостойкости и прочности на изгиб, а также низкий коэффициент трения) сочетаются с достоинствами Al_2O_3 (высокими значениями твердости, модуля Юнга и прочности на сжатие). Достижению высоких показателей механических свойств ATZ керамики способствует одновременное проявление трансформационного и дисперсионного механизмов упрочнения. Трансформационный механизм упрочнения, присущий циркониевой керамике, обусловлен переходом тетрагональной фазы $t-ZrO_2$ (метастабильной при комнатной температуре) в термодинамически устойчивую моноклинную фазу $m-ZrO_2$. Фазовый $t \rightarrow m$ переход сопровождается изменением удельного объема этих фаз и возникновением сжимающих механических напряжений, тормозящих распространение трещин [1]. Для стабилизации фазы $t-ZrO_2$ при комнатной температуре традиционно используют оксиды Y_2O_3 , реже MgO , CeO_2 , CaO и др. В основе дисперсионного механизма упрочнения лежит диссипация энергии распространяющейся трещины в результате ее отклонения от начального направления при «столкновении» с более твердыми включениями, например, частицами Al_2O_3 .

К наиболее важным факторам, определяющим свойства ATZ керамики, относятся: процентное соотношение ее компонентов и характер их пространственного распределения, тип и концентрация стабилизатора, фазовый состав ZrO_2 , размер зерен ZrO_2 и Al_2O_3 , и пр. При этом часть факторов зависит от технологических режимов изготовления керамик (условия помола, компактирования и спекания). В работах отечественных и зарубежных ученых (Головин Ю.И., Chevalier J., Mecartney M.L. и др.) созданы предпосылки улучшения механических характеристик циркониевой и ATZ керамик путем введения дополнительной примеси, например, диоксида кремния. Столь широкое разнообразие и вариативность перечисленных факторов с одной стороны объясняет незавершенность экспериментальных исследований и сложность сравнительного анализа данных, с другой стороны – обеспечивает перспективу разработки состава и технологических режимов изготовления ATZ керамики с улучшенными рабочими характеристиками.

Существенным недостатком циркониевой керамики и композитов на ее основе является низкотемпературная деградация – самопроизвольное $t \rightarrow m$ превращение при длительном воздействии влаги, вызывающее ухудшение механических свойств. Одним из действенных путей повышения стойкости ATZ керамики к гидротермальным воздействиям является замена «традиционного» стабилизатора Y_2O_3 на CeO_2 или CaO .

Вышеизложенное определяет актуальность выбранного направления исследований – развитие физических основ и разработку способов получения наноструктурированных ATZ и ATZ+ SiO_2 керамик (стабилизированных CaO) с

улучшенными механическими свойствами и повышенной стойкостью к низкотемпературной деградации.

Цель работы: установление закономерностей и физическое обоснование влияния примесей Al_2O_3 и SiO_2 на структуру, фазовый состав, комплекс механических свойств и стойкость к низкотемпературной деградации наноструктурированной циркониевой керамики, стабилизированной оксидом кальция.

Для достижения сформулированной цели были поставлены и решены следующие задачи:

- теоретически обосновать и экспериментально подтвердить целесообразность использования CaO в качестве стабилизатора тетрагональной фазы диоксида циркония при изготовлении наноструктурированной керамики на основе ZrO_2 (с примесью Al_2O_3 и SiO_2) для снижения температуры спекания ($T \leq 1300^\circ\text{C}$) и повышения стойкости к низкотемпературной деградации;

- экспериментально исследовать закономерности изменений фазового состава, структуры (относительная плотность и средний размер кристаллитов) и комплекса механических характеристик (твердость, вязкость разрушения, предел прочности на изгиб) разрабатываемой наноструктурированной керамики на основе ZrO_2 (стабилизированной оксидом кальция) при введении в нее примеси Al_2O_3 (в диапазоне концентраций от 0 до 25 вес. %);

- экспериментально исследовать закономерности влияния концентрации примеси SiO_2 (в диапазоне от 0 до 10 мол. %) на фазовый состав, структуру (относительную плотность и средний размер кристаллитов) и комплекс механических характеристик (твердость, вязкость разрушения, пределы прочности на изгиб и на сжатие) разрабатываемой наноструктурированной керамики на основе ZrO_2 (стабилизированной оксидом кальция), упрочненной оксидом алюминия ($\text{Ca-ATZ}+\text{SiO}_2$);

- на основе полученных экспериментальных данных разработать физическое обоснование повышения прочностных свойств наноструктурированной керамики на основе ZrO_2 (стабилизированной оксидом кальция), упрочненной оксидом алюминия, при введении в нее примеси SiO_2 ;

- произвести экспериментальную оценку стойкости фазового состава и комплекса механических свойств (твердости и вязкости разрушения) разработанных керамيك Ca-ATZ и $\text{Ca-ATZ}+\text{SiO}_2$ к низкотемпературной деградации (гидротермальным воздействиям) и провести сравнительный анализ с известными аналогами;

- на основе полученных экспериментальных данных разработать составы наноструктурированных Ca-ATZ и $\text{Ca-ATZ}+\text{SiO}_2$ керамيك (изготавливаемых в заданных технологических режимах), обеспечивающие высокие показатели механических свойств и стойкость по отношению к воздействию влаги и гидротермальным воздействиям;

- разработать модельные представления, обосновывающие возможность комплексного улучшения механических свойств наноструктурированной циркониевой керамики путем введения в ее состав примесей Al_2O_3 и SiO_2 .

Объект исследования: наноструктурированная циркониевая керамика (стабилизированная оксидом кальция), упрочненная оксидом алюминия с добавлением диоксида кремния.

Предмет исследования: повышение соотношения прочность-пластичность (твердость-вязкость разрушения) и стойкости к низкотемпературной деградации композиционной керамики на основе диоксида циркония.

Для достижения сформулированной цели и решения поставленных задач были использованы следующие **методы исследований:** диагностика механических свойств методами микро- и наноиндентирования, трехточечного изгиба и одноосного сжатия; визуализация структуры с использованием оптической и сканирующей электронной микроскопии; анализ фазового состава методами рентгеновской дифрактометрии и рамановской спектроскопии.

Научная новизна результатов исследования заключается в том, что впервые:

- Установлены закономерности влияния концентрации Al_2O_3 на фазовый состав, структуру и комплекс механических характеристик наноструктурированной циркониевой керамики, стабилизированной CaO , спеченной при температурах $T \leq 1300$ °C. Выявлен состав Ca-ATZ керамики, обеспечивающий высокое соотношение твердости, вязкости разрушения и предела прочности на изгиб.

- Показано положительное влияние примеси SiO_2 на комплекс механических характеристик наноструктурированной Ca-ATZ керамики. Установлены соотношение концентраций компонентов и технологические режимы изготовления Ca-ATZ+ SiO_2 керамики с одновременно высокими значениями твердости, вязкости разрушения и пределов прочности на изгиб и на сжатие.

- Достигнута высокая стойкость керамик на основе ZrO_2 к низкотемпературной деградации. Показано, что гидротермальные воздействия (эквивалентные 100 годам эксплуатации изделий в нормальных условиях) не вызывают существенных изменений фазового состава и критической деградации механических свойств Ca-ATZ и Ca-ATZ+ SiO_2 керамик.

- Предложены и верифицированы модельные представления упрочняющего влияния примесей Al_2O_3 и SiO_2 на циркониевую керамику, стабилизированную CaO .

Практическая значимость результатов работы:

1. Разработан и запатентован способ получения наноструктурированной композиционной керамики на основе оксидов циркония, алюминия и кремния, обеспечивающий одновременно высокие значения твердости ($H = 10,9 \pm 0,5$ ГПа), вязкости разрушения ($K_c = 12,43 \pm 0,35$ МПа м^{0,5}), прочности на изгиб и на сжатие ($\sigma_f = 980 \pm 70$ МПа, $\sigma_c = 2,44 \pm 0,15$ ГПа).

2. Использование CaO в качестве стабилизатора тетрагональной фазы $t\text{-ZrO}_2$ при изготовлении Ca-ATZ и Ca-ATZ+ SiO_2 керамик позволило:

- повысить стойкость фазового состава и механических свойств разработанных керамик к низкотемпературной деградации (содержание t -фазы, твердость и вязкость разрушения Ca-ATZ уменьшаются не более чем на 6 %,

8 % и 20 % соответственно при гидротермальной обработке, эквивалентной 100 годам эксплуатации в нормальных условиях).

- получить экономический эффект за счет снижения стоимости стабилизатора (CaO на 80-85 % дешевле чем Y_2O_3) и уменьшения температуры спекания от 1450 – 1600 °С (характерной для Y-ATZ) до 1200 – 1300 °С.

3. Установленные закономерности влияния состава Ca-ATZ и Ca-ATZ+SiO₂ керамик на их структуру, фазовый состав, комплекс механических свойств и стойкость последних к гидротермальным воздействиям, а также предложенные модельные представления упрочняющего влияния примесей Al₂O₃ и SiO₂ могут служить физической основой для разработки рекомендаций по изготовлению изделий из ATZ керамики с улучшенными служебными характеристиками и повышенным ресурсом.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Установленные закономерности влияния примеси Al₂O₃ на фазовый состав, структуру и комплекс механических характеристик наноструктурированной циркониевой керамики (стабилизированной CaO), заключающиеся в выявлении соотношения концентраций компонент Ca-ATZ керамики, комплексно обеспечивающего высокие значения относительной доли тетрагональной фазы $t\text{-}ZrO_2$, относительной плотности, твердости, вязкости разрушения и предела прочности на изгиб.

2. Установленные закономерности изменения фазового состава, структуры и комплекса механических характеристик при введении в Ca-ATZ керамику примеси SiO₂, согласно которым определен состав, обеспечивающий сохранение высоких значений относительной доли тетрагональной фазы $t\text{-}ZrO_2$ и относительной плотности Ca-ATZ+SiO₂ керамики, а также высокое соотношение ее твердости, вязкости разрушения и пределов прочности на изгиб и на сжатие.

3. Обоснование возможности повышения трансформируемости тетрагональной фазы $t\text{-}ZrO_2$ за счет снижения энергетического барьера $t \rightarrow m$ перехода при введении в наноструктурированную Ca-ATZ керамику примеси SiO₂, способствующего усилению роли трансформационного механизма упрочнения Ca-ATZ+SiO₂.

4. Экспериментальные подтверждения высокой стойкости наноструктурированных Ca-ATZ и Ca-ATZ+SiO₂ керамик к воздействию влаги и гидротермальным воздействиям.

5. Модельные представления упрочняющего влияния примесей Al₂O₃ и SiO₂ на циркониевую керамику, стабилизированную CaO.

Достоверность представленных экспериментальных результатов определяется их хорошей воспроизводимостью, использованием современного высокотехнологичного оборудования и стандартных методик при тестировании свойств керамик, а также непротиворечивостью данных, полученных с использованием альтернативных взаимодополняющих современных методов исследования.

Соответствие диссертации паспорту специальности. Диссертация соответствует требованиям паспорта специальности 01.04.07 «Физика конденсированного состояния» по следующим пунктам: 1. Теоретическое и

экспериментальное изучение физической природы свойств металлов и их сплавов, неорганических и органических соединений, диэлектриков и в том числе материалов световодов как в твердом, так и в аморфном состоянии в зависимости от их химического, изотопного состава, температуры и давления. 2. Теоретическое и экспериментальное исследование физических свойств неупорядоченных неорганических и органических систем, включая классические и квантовые жидкости, стекла различной природы и дисперсные системы. 3. Изучение экспериментального состояния конденсированных веществ (сильное сжатие, ударные воздействия, изменение гравитационных полей, низкие температуры), фазовых переходов в них и их фазовые диаграммы состояния.

Апробация работы. Основные положения диссертационной работы докладывались и обсуждались на всероссийских и международных конференциях: 60-ой Международной научной конференции «Актуальные проблемы прочности» (г. Витебск, 2018); X Международной конференции «Фазовые превращения и прочность кристаллов» (г. Черноголовка, 2018); IX Международной конференции «Микромеханизмы пластичности, разрушения и сопутствующих явлений» (г. Тамбов, 2018); Международном симпозиуме «Перспективные материалы и технологии» (г. Брест, 2019); LXI Международной конференции «Актуальные проблемы прочности» (г. Тольятти, 2019); Международной конференции «Актуальные проблемы прочности» (г. Витебск, 2020)

Реализация результатов работы.

Основные результаты работы использованы при исследованиях и разработках наноструктурированных композиционных керамик на основе диоксида циркония с улучшенными механическими свойствами и повышенной стойкостью к гидротермальным воздействиям, а также в образовательном процессе при подготовке специалистов в области физики и химии.

Публикации. По материалам диссертационного исследования опубликовано 11 печатных работ (из них 4 в журналах из перечня ВАК, 4 в изданиях Web of Science, Scopus), а также получен 1 патент РФ.

Личный вклад автора в работу. Автор участвовал в формулировке целей, постановке задач исследования, проведении анализа научной литературы, создании необходимых экспериментальных условий. Самостоятельно изготавливал образцы и проводил диагностику их фазового состава и комплекса механических свойств. Принимал активное участие в анализе и интерпретации полученных результатов, написании научных статей, а также формулировке выводов и научных положений, выносимых на защиту.

Благодарности.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 16-19-10405) с использованием оснащения ЦКП научным оборудованием ТГУ имени Г.Р. Державина.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 5 глав, выводов и списка цитируемой литературы, включающего 126 ссылок. Диссертация изложена на 120 страницах, включает 1 таблицу и 56 рисунков.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертационного исследования, сформулирована цель, поставлены задачи, определена новизна и практическая значимость работы, представлены выносимые на защиту основные положения.

В первой главе приводится краткий аналитический обзор имеющихся литературных данных, связанных со способами изготовления циркониевых и ATZ керамик (с указанием достоинств и недостатков), стабилизации неравновесных фаз ZrO_2 , модификации структуры. Обсуждаются феноменология и механизмы упрочнения циркониевой керамики (за счет управления структурой, фазовым составом, а также путем введения примесей) и повышения ее стойкости к низкотемпературной деградации. В заключении главы ставится цель исследования и формулируются конкретные задачи.

Во второй главе представлены объекты исследования (циркониевые керамики, стабилизированные CaO, с добавлением Al_2O_3 и SiO_2) и методы диагностики их фазового состава, структурных особенностей и комплекса механических свойств. Указаны интервалы концентраций компонентов в исследуемых составах Ca-ATZ и Ca-ATZ+ SiO_2 керамик: ZrO_2 (Sigma-Aldrich), CaO (Reachem), Al_2O_3 (Hongwu international group LTD) и SiO_2 (Sigma-Aldrich) – от 68,5 до 100 мол.%, от 0 до 8 мол.%, от 0 до 25 вес. % и от 0 до 10 мол.% соответственно.

Обоснованы и детально описаны технологические режимы изготовления образцов: смеси порошков подвергали измельчению и смешиванию в планетарной мельнице Pulverisetter 7 Premium Line (Fritsch, Германия); формовку образцов осуществляли методом одноосного сухого прессования при нагрузке 500 МПа в течение 20 минут; спекание керамик проводили на воздухе в муфельной печи SNOL 4/1300 (Umega, Литва) с применением двухстадийного режима ($T_1 = 1300$ °C в течение 5 мин., $T_2 = 1200$ °C в течение 4 ч); гидротермальное (ускоренное) старение производили в автоклаве с контролем давления (2 атм.) и температуры (132 – 134 °C) при влажности 100 %.

Описаны используемые методы и оборудование для диагностики свойств разрабатываемых керамик: исследование структуры проводили методами оптической (AXIO Observer.A1m, Carl Zeiss, Германия) и сканирующей электронной (Merlin Carl Zeiss, Германия) микроскопии; фазовый состав определяли методами рентгеновской дифрактометрии (D2 Phaser, Bruker, США) и комбинационного рассеяния света (ИНТЕГРА Спектра, NT-MDT, Россия); механические свойства диагностировали с использованием наноиндентометра NanoIndener G200 (MTS, США), автоматического твердомера Duramin A300 (Struers, Дания), универсальной испытательной машины Instron 3344 (INSTRON Limited, Великобритания), напольной двухколонной сервогидравлической испытательной машины MTS 870 Landmark (MTS, США).

В третьей главе приведены результаты исследования закономерностей влияния концентраций компонентов (CaO, Al_2O_3 и SiO_2) керамик Ca-ATZ и Ca-ATZ+ SiO_2 на их структуру, фазовый состав и комплекс механических свойств. Показано, что в керамиках CaO- ZrO_2 и Ca-ATZ (при $C_{Al_2O_3} < 10$ вес.%)

относительная доля тетрагональной фазы диоксида циркония ($C_{t\text{-ZrO}_2} > 96$ мол.%) достигается при концентрации стабилизатора $C_{\text{CaO}} = 6,5$ мол.%, что согласуется с известными литературными данными и обеспечивает проявление трансформационного механизма упрочнения.

Установлено, что в исследованном интервале концентраций Al_2O_3 основная доля (не менее 75 %) ZrO_2 находится в тетрагональной фазе (Рис. 1, а). Это свидетельствует о том, что введение Al_2O_3 в циркониевую керамику не вызывает дисбаланса в соотношении концентраций ZrO_2 и его стабилизатора CaO . Другими словами, оксид алюминия действительно можно считать упрочняющей добавкой, образующей композит (Ca-ATZ керамику). Как следует из анализа СЭМ-изображений, частицы Al_2O_3 равномерно распределены по матричному материалу (Рис. 1, б), что обеспечивает проявление дисперсионного механизма упрочнения. Показано, что введение Al_2O_3 в циркониевую керамику оказывает положительное влияние на ее относительную плотность, которая достигает значений ~ 99 % при $C_{\text{Al}_2\text{O}_3} \geq 5$ вес.% (Рис. 1, с). Средний размер кристаллитов при этом увеличивается, но не превышает 90 нм. Важно отметить, что высокая плотность и малый размер кристаллитов достигались при спекании керамик в двухстадийном режиме при сравнительно низких температурах ($T \leq 1300$ °C), что обеспечивалось использованием CaO в качестве стабилизатора $t\text{-ZrO}_2$.

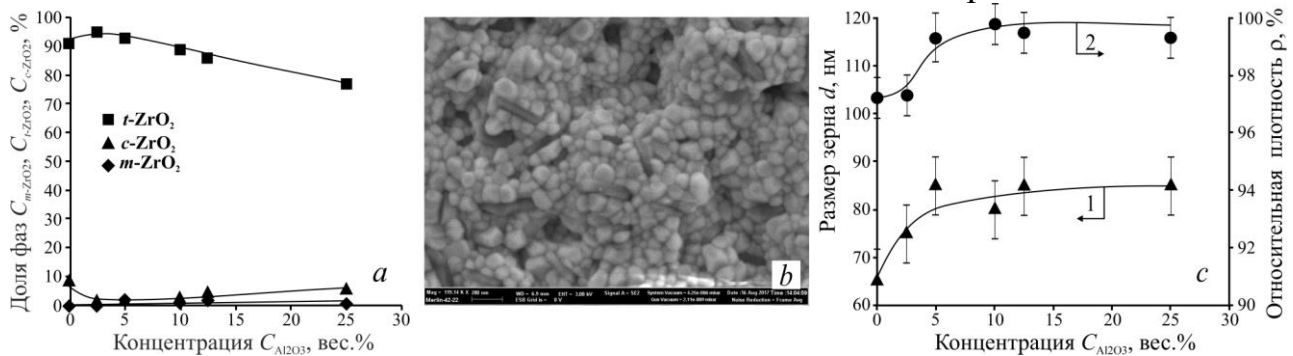


Рисунок 1 – Зависимости фазового состава (а), а также среднего размера кристаллитов и относительной плотности (с) керамики Ca-ATZ от концентрации в ней Al_2O_3 . Характерное СЭМ-изображение участка поверхности скола керамики Ca-ATZ при $C_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 25$ вес.% (б)

Обнаружен немонотонный характер зависимостей твердости, вязкости разрушения и предела прочности на изгиб Ca-ATZ керамики от концентрации Al_2O_3 (Рис. 2). Важно отметить, что максимальные значения вязкости разрушения ($K_c = 6,70 \pm 0,35$ МПа $\text{м}^{0,5}$) и предела прочности на изгиб ($\sigma_f = 980 \pm 70$ МПа), а также резкое увеличение твердости ($H = 12,48 \pm 0,25$ ГПа), наблюдаются при одинаковой концентрации оксида алюминия $C_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 5$ вес.%.

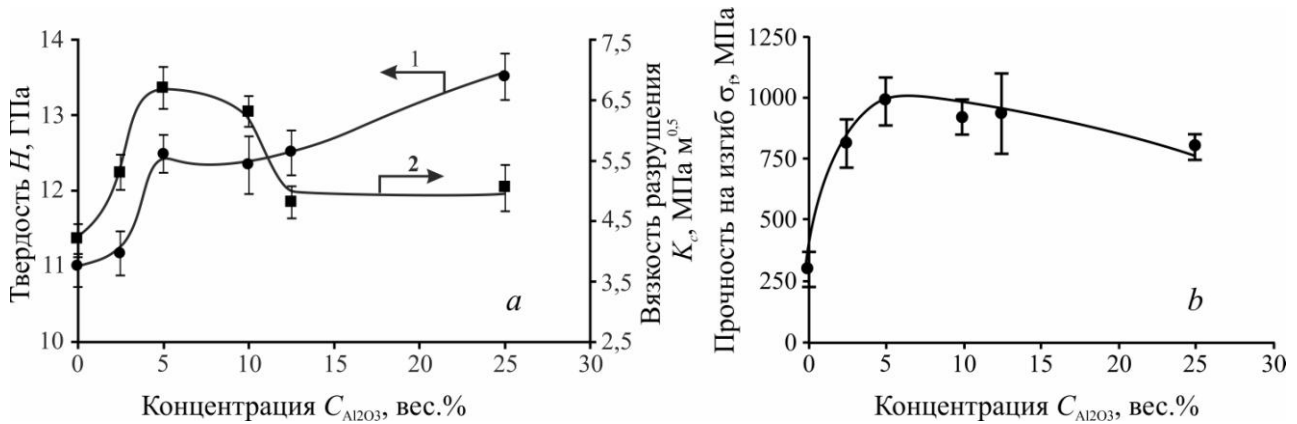


Рисунок 2 – Зависимости твердости, вязкости разрушения (а) и предела прочности на изгиб (b) керамики Ca-ATZ от концентрации в ней Al_2O_3

Показано, что введение примеси SiO_2 в керамику Ca-ATZ оказывает влияние на ее фазовый состав, структуру и механические свойства. Обнаружено резкое падение доли тетрагональной фазы $t\text{-ZrO}_2$ и эквивалентное увеличение доли моноклинной фазы $m\text{-ZrO}_2$ при 5 мол.% $< C_{\text{SiO}_2} < 6$ мол.% (Рис. 3, а). Кроме того, введение SiO_2 вызывает увеличение среднего размера кристаллитов и уменьшение относительной плотности Ca-ATZ+ SiO_2 керамики (Рис. 3, b). Выявлен двухстадийный характер зависимостей механических свойств Ca-ATZ+ SiO_2 керамики от концентрации SiO_2 (Рис. 4). Важно отметить, что при $C_{\text{SiO}_2} = 5$ мол.% на фоне незначительного уменьшения твердости и предела прочности на изгиб (~ 15 % и 22 % соответственно) наблюдается существенное увеличение вязкости разрушения (~ 75 %). Предел прочности на сжатие при этом также увеличивается и достигает значений ~ 2,44 ГПа.

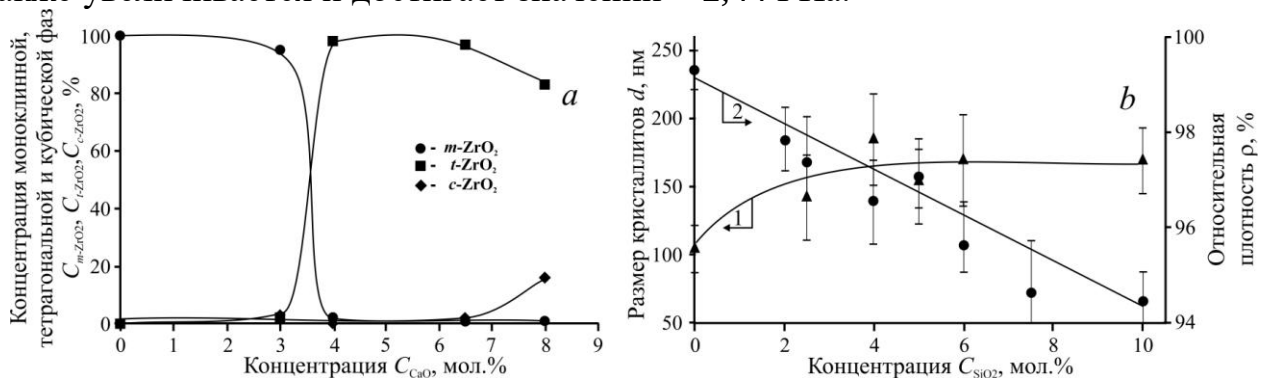


Рисунок 3 – Зависимости фазового состава (а), среднего размера кристаллитов и относительной плотности (b) керамики Ca-ATZ+ SiO_2 от концентрации в ней SiO_2

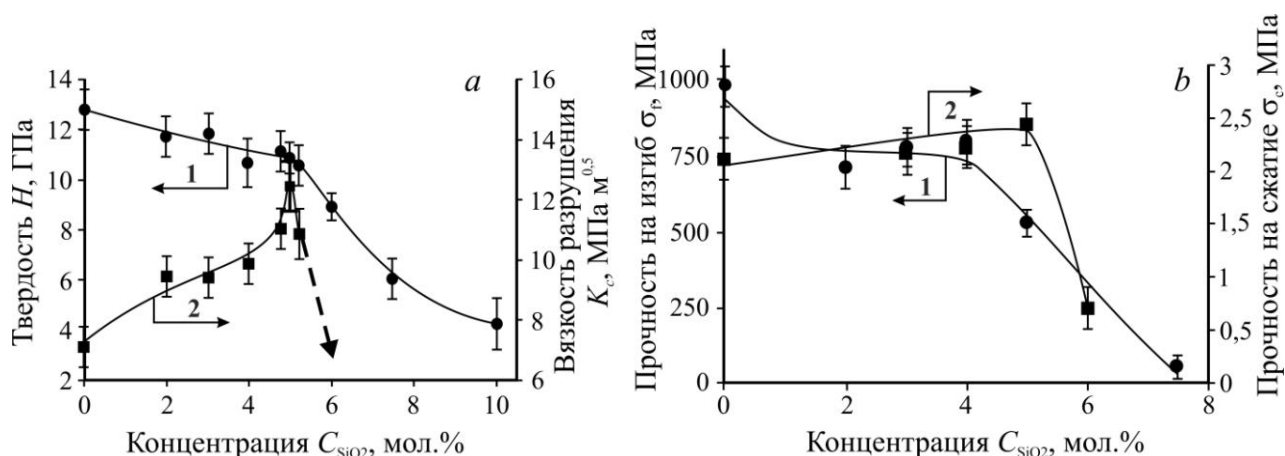


Рисунок 4 – Зависимости твердости, вязкости разрушения (a) и пределов прочности на изгиб и на сжатие (b) керамики Ca-ATZ+SiO_2 от концентрации в ней SiO_2

Независимыми взаимодополняющими методами (многоциклового наноиндентирования, рентгеновской дифрактометрии и рамановской спектроскопии) установлено, что введение SiO_2 в ATZ керамику вызывает увеличение трансформируемости тетрагональной фазы $t\text{-ZrO}_2$ за счет снижения энергетического барьера при $t \rightarrow m$ переходе. Таким образом, показано, что в кремнийсодержащей керамике (Ca-ATZ+SiO_2) механизм трансформационного упрочнения действует эффективнее.

В четвертой главе описаны установленные закономерности влияния влаги и гидротермальных воздействий на фазовый состав, структуру, твердость и вязкость разрушения разработанных наноструктурированных керамик Ca-ATZ ($C_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 5$ вес.%) и Ca-ATZ+SiO_2 ($C_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 5$ вес.%, $C_{\text{SiO}_2} = 5$ мол.%). Показано, что использование CaO в качестве стабилизатора $t\text{-ZrO}_2$ обеспечивает высокую стабильность фазового состава разработанных керамик Ca-ATZ и Ca-ATZ+SiO_2 (по сравнению с циркониевыми керамиками, стабилизированными Y_2O_3 [2,3]) в гидротермальных условиях (Рис. 5, a). Отметим, что согласно [2], один час используемых в работе (см. главу 2) гидротермальных воздействий эквивалентен 3 – 4 годам старения циркониевых керамик в естественных условиях.

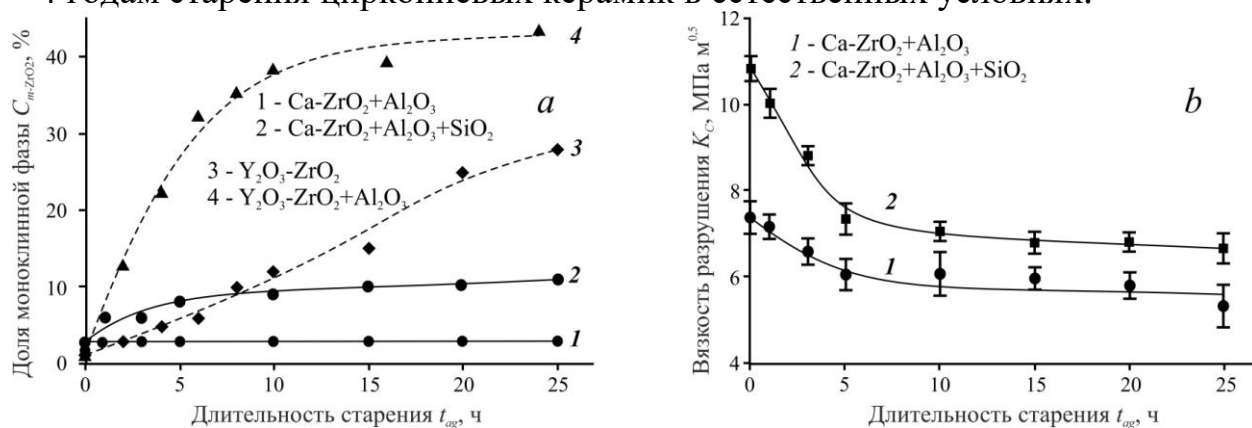


Рисунок 5 – Зависимости относительной доли моноклинной фазы $m\text{-ZrO}_2$ (a) и вязкости разрушения (b) от длительности гидротермального воздействия, характерные для керамик Ca-ATZ ($C_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 5$ вес.%) - 1, Ca-ATZ+SiO_2 ($C_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 5$ вес.%, $C_{\text{SiO}_2} = 5$ мол.%) - 2, $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ - 3 и $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$ - 4. Кривые 3 и 4 адаптированы из [2, 3].

Тем не менее, гидротермальные воздействия вызывают уменьшение твердости H и вязкости разрушения K_C разработанных керамик. Установлено, что основные изменения механических свойств проявляются в течение первых нескольких часов гидротермальной обработки ($t_{ag} = 5 - 10$ ч). В качестве

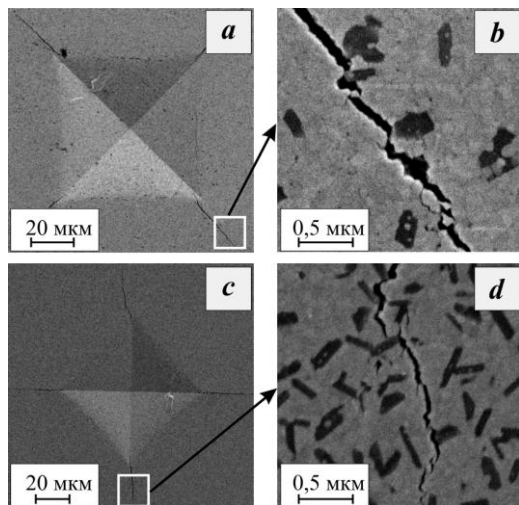


Рисунок 6 – Характерные СЭМ изображения отпечатков индентора (a и c) и участков с радиальными трещинами (b и d) образцов Ca-ATZ с содержанием Al_2O_3 5 вес.% (a) и 25 вес.% (c)

примера, на Рис. 5, b представлены зависимости $K_C(t_{ag})$ для керамик Ca-ATZ и Ca-ATZ+ SiO_2 . Видно, что достигнутое введением диоксида кремния 75-процентное увеличение вязкости разрушения керамик Ca-ATZ+ SiO_2 , обеспечивает им сравнительно высокую трещиностойкость ($K_C = 6,7 \pm 0,3$ МПа $m^{0,5}$) даже после 25 часов ускоренного старения (эквивалентного ~ 100 ч эксплуатации в нормальных условиях). Полученные результаты свидетельствуют о высокой (в сравнении с аналогами) стойкости разработанных керамик к низкотемпературной деградации, что, с учетом улучшенного соотношения твердости, вязкости разрушения и прочности на изгиб и на сжатие, обеспечивает возможность их использования для изготовления изделий, эксплуатируемых при повышенной влажности.

В пятой главе обсуждаются предложенные модельные представления влияния примесей Al_2O_3 и SiO_2 на структуру, фазовый состав и, как следствие на механические свойства разработанных наноструктурированных керамик Ca-ATZ и Ca-ATZ+ SiO_2 . Данные электронной микроскопии демонстрируют проявление дисперсионного механизма упрочнения разработанных керамик (Рис. 6). Видно, что распространяющиеся радиальные трещины огибают встречающиеся препятствия (частицы Al_2O_3), теряя при этом часть энергии. Показано, что частота таких событий (элементарных актов отклонения трещин от первоначального направления) пропорциональна концентрации $C_{Al_2O_3}$. То есть, эффективность дисперсионного механизма упрочнения нарастает с увеличением $C_{Al_2O_3}$, но, очевидно, выходит в насыщение задолго до

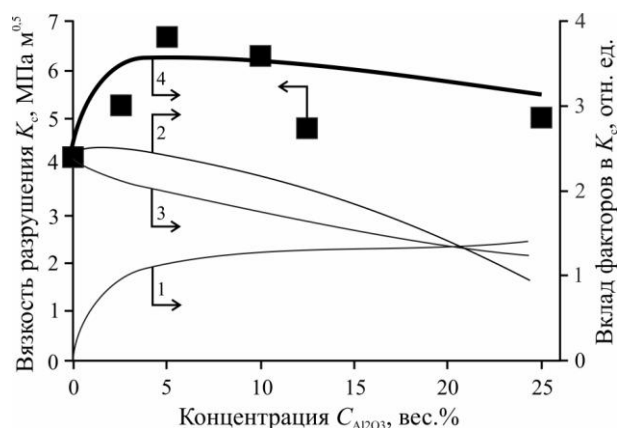


Рисунок 7 – Экспериментальная зависимость (черные квадраты) вязкости разрушения керамики Ca-ATZ от концентрации Al_2O_3 . Кривые 1, 2, 3 и 4 отражают качественный характер вкладов различных факторов в изменение K_C в зависимости от концентрации Al_2O_3

достижения условия $C_{\text{Al}_2\text{O}_3} = C_{\text{ZrO}_2}$ (Рис. 7, кривая 1). Увеличение концентрации Al_2O_3 эквивалентно уменьшению содержания ZrO_2 и, соответственно, снижению вклада трансформационного механизма упрочнения (Рис. 7, кривая 2). Наконец, согласно полученным данным (Рис. 1, а), доля тетрагональной фазы $t\text{-ZrO}_2$ уменьшается с увеличением $C_{\text{Al}_2\text{O}_3}$, что отрицательно сказывается на вязкости разрушения (Рис. 7, кривая 3). Таким образом, результирующая вкладов 3-х перечисленных факторов (каждый из которых нелинейно зависит от $C_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ и оказывает влияние на вязкость разрушения) представляет собой кривую с максимумом при малых концентрациях Al_2O_3 (Рис. 7, кривая 4). Видно, что полученная кривая удовлетворительно описывает экспериментально полученную зависимость $K_{\text{IC}}(C_{\text{Al}_2\text{O}_3})$ для керамики Ca-ATZ.

Анализ данных, полученных независимыми методами (многоцикловое наноиндентирование, рентгеновская дифрактометрия и рамановская спектроскопия) позволил заключить, что введение SiO_2 в керамику Ca-ATZ способствует повышению трансформируемости тетрагональной фазы, что обусловлено взаимодействием SiO_2 и CaO с образованием силикатов кальция и нарушением баланса концентраций ZrO_2 и стабилизатора. Отсутствие на регистрируемых дифрактограммах рефлексов, соответствующих диоксиду кремния или силикатам, свидетельствует об аморфном состоянии кремнийсодержащих фаз. Анализ данных элементного картирования (выполненного методом EDS) участка поверхности скола образца Ca-ATZ+ SiO_2 (Рис. 8) позволил заключить, что обогащенная диоксидом кремния фаза равномерно распределена в матрице Ca-ATZ. С учетом нерастворимости SiO_2 и силикатов в диоксиде циркония при комнатной температуре, с большой долей вероятности кремнийсодержащая фаза распределена в виде тонкого аморфного слоя на границах зерен керамики Ca-ATZ+ SiO_2 .

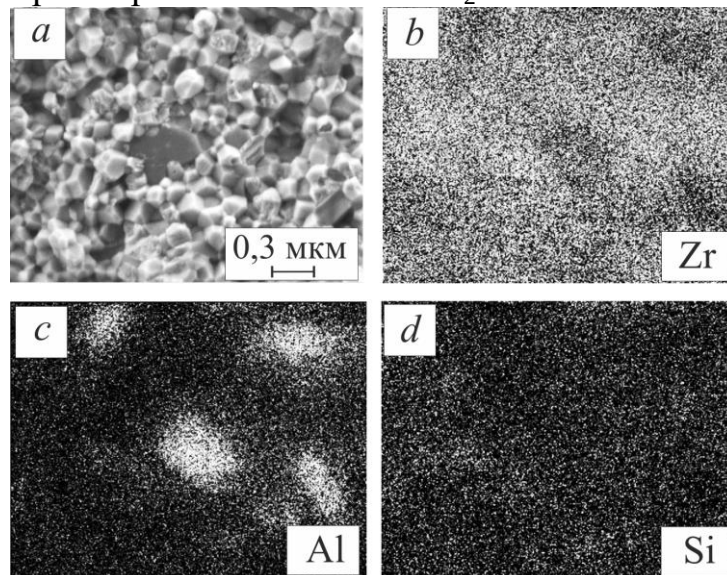


Рисунок 8 – Характерное СЭМ-изображение участка поверхности скола керамики Ca-ATZ+ SiO_2 ($C_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 5$ вес.%, $C_{\text{SiO}_2} = 5$ мол.%) (a) и карты распределения Zr (b), Al (c) и Si (d) по тому же участку поверхности

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

1. Экспериментально подтверждена эффективность использования CaO в качестве стабилизатора тетрагональной фазы диоксида циркония при изготовлении наноструктурированной керамики на основе ZrO_2 , упрочненной Al_2O_3 (Ca-ATZ), а также Ca-ATZ с добавлением SiO_2 (Ca-ATZ+ SiO_2). Установлено, что при концентрации стабилизатора $C_{CaO} = 6,5$ мол.% (относительно ZrO_2) керамики Ca-ATZ и Ca-ATZ+ SiO_2 характеризуются высоким содержанием тетрагональной фазы ($C_{t-ZrO_2} > 96$ мол.%), что обеспечивает эффективное проявление трансформационного механизма упрочнения.

2. Установлен нелинейный характер зависимостей фазового состава, структуры (относительная плотность и средний размер кристаллитов) и комплекса механических характеристик (твердость, вязкость разрушения, предел прочности на изгиб) Ca-ATZ керамики от концентрации Al_2O_3 (в диапазоне от 0 до 25 вес.%). Показано, что наилучшее соотношение механических характеристик (твердость $H = 12,48 \pm 0,25$ ГПа, вязкость разрушения $K_c = 6,70 \pm 0,35$ МПа $m^{0,5}$ и предел прочности на изгиб $\sigma_f = 980 \pm 70$ МПа) достигается при концентрации оксида алюминия $C_{Al_2O_3} = 5$ вес.%.

3. Выявлены закономерности влияния концентрации примеси SiO_2 (в диапазоне от 0 до 10 мол.%) на фазовый состав, структуру (относительную плотность и средний размер кристаллитов) и комплекс механических характеристик (твердость, вязкость разрушения, пределы прочности на изгиб и на сжатие) Ca-ATZ+ SiO_2 керамики. Установлена концентрация диоксида кремния ($C_{SiO_2} = 5$ мол.%) при которой достигается наилучшее соотношение механических характеристик ($H = 10,9 \pm 0,5$ ГПа, $K_c = 12,43 \pm 0,35$ МПа $m^{0,5}$ и $\sigma_f = 980 \pm 70$ МПа, $\sigma_c = 2,44 \pm 0,15$ ГПа) Ca-ATZ+ SiO_2 керамики.

4. Независимыми взаимодополняющими методами (рентгеновская дифрактометрия, рамановская спектроскопия и многоцикловое наноиндентирование) показано, что введение в наноструктурированную Ca-ATZ керамику примеси SiO_2 (в концентрации $C_{SiO_2} = 5$ мол.%) способствует повышению трансформируемости тетрагональной фазы $t-ZrO_2$ за счет снижения энергетического барьера $t \rightarrow m$ перехода. Это повышает роль трансформационного механизма упрочнения Ca-ATZ+ SiO_2 керамики и, соответственно, вызывает увеличение ее вязкости разрушения.

5. Показано, что разработанные наноструктурированные Ca-ATZ и Ca-ATZ+ SiO_2 керамики превосходят мировые аналоги (циркониевые керамики, стабилизированные Y_2O_3 и их композиты с Al_2O_3) по уровню стабильности фазового состава и механических свойств в условиях гидротермальных воздействий, что с учетом достигнутых высоких показателей рабочих характеристик делает их перспективными для практических приложений.

6. Установлены составы и выявлены технологические режимы изготовления наноструктурированных Ca-ATZ и Ca-ATZ+ SiO_2 керамик, обладающих высокими показателями механических свойств и проявляющих высокую стойкость по отношению к воздействию влаги и гидротермальным воздействиям.

7. Предложены непротиворечивые модельные представления, согласно которым, комплексное улучшение механических свойств Ca-ATZ и Ca-ATZ+SiO₂ керамик, наблюдаемое при определенном (выявленном в работе) соотношении концентраций их компонентов, объясняется конкурентным влиянием нескольких факторов (структура, фазовый состав, а также эффективность дисперсионного и трансформационного механизмов упрочнения), каждый из которых нелинейным образом зависит от концентрации Al₂O₃ и/или SiO₂.

ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА:

1. Basu, B. Advanced structural ceramics / B. Basu, K. Balani. – Wiley, 2011. – P. 173-214.
2. Chevalier, J. Critical effect of cubic phase on aging in 3 mol% yttria-stabilized zirconia ceramics for hip replacement prosthesis / J. Chevalier, S. Deville, E. Münch, R. Jullian, F. Lair // Biomaterials. – 2004. – V. 25. – С. 5539–5545.
3. Alban, M.P. Effect of ZrO₂ content on ageing resistance and osteogenic cell differentiation of ZrO / M.P. Albano, H.L. Calambás Pulgarin, L.B. Garrido, E.P. Ferraz, A.L. Rosa, P.T. de Oliveira // Ceramics International. – 2016. – V. 42. – P. 11363.

ОСНОВНЫЕ НАУЧНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

(статьи в рецензируемых изданиях, включенных в перечень ВАК, Scopus и Web of Science):

1. Дмитриевский, А.А. Влияние содержания корунда и температуры спекания на механические свойства керамических композитов CaO–ZrO₂–Al₂O₃ / А.А. Дмитриевский, А.И. Тюрин, А.О. Жигачев, Д.Г. Гусева, П.Н. Овчинников // Письма в журнал технической физики. – 2018. – Т. 44. - № 4. – С. 25-33.
2. Дмитриевский, А.А. Структура и механические свойства композиционной керамики CaO–ZrO₂–Al₂O₃ при малых концентрациях корунда / А.А. Дмитриевский, А.О. Жигачев, Д.Г. Жигачева, А.И. Тюрин // Журнал технической физики. – 2019. – Т. 89. - № 1. – С. 107-111.
3. Дмитриевский, А.А. Стойкость фазового состава и механических свойств наноструктурированных композиционных керамик на основе CaO-ZrO₂ к гидротермальным воздействиям / А.А. Дмитриевский, Д.Г. Жигачева, Н.Ю. Ефремова, А.В. Умрихин // Российские нанотехнологии. – 2019. – Т. 14. - № 3–4. – С. 39–45.
4. Дмитриевский, А.А. Влияние диоксида кремния на стабильность фазового состава и механические свойства циркониевой керамики, упрочненной оксидом алюминия / А.А. Дмитриевский, Д.Г. Жигачева, В.В. Родаев // Журнал технической физики. – 2020. – Т. 90. - № 12. – С. 2108-2117.

(публикации в других изданиях):

1. Дмитриевский, А.А. Влияние содержания корунда на механические свойства композиционной керамики ZrO₂(CaO) – Al₂O₃ / А.А. Дмитриевский, Д.Г. Жигачева, А.О. Жигачев, А.И. Тюрин, А.Д. Вишняков, П.Н. Овчинников //

Вестник ТГУ (серия естественные и технические науки). – 2018. – Т. 23. - №.122. – С. 81-84.

2. **Жигачева, Д.Г.** Влияние соотношения концентраций диоксида циркония и оксида алюминия на структуру, фазовый состав и пористость композиционной керамики $ZrO_2(CaO) - Al_2O_3$ / Д.Г. Жигачева, А.А. Дмитриевский, А.И. Тюрин, А.О. Жигачев, Н.Ю. Ефремова, Т.А. Лапшева, А.А. Столяров // Вестник ТГУ (серия естественные и технические науки). – 2018. – Т. 23. - №.122. – С.95 – 98.

3. Дмитриевский, А.А. Механические свойства композиционной керамики $ZrO_2(CaO) - Al_2O_3$ с различным содержанием корунда / А.А. Дмитриевский, Д.Г. **Жигачева**, А.О. Жигачев, А.И. Тюрин, А.Д. Вишняков, А.А. Топчий // Актуальные проблемы прочности – 2018: материалы 60-ой Международной научной конференции. – г. Витебск, Белоруссия, 2018.

4. Дмитриевский, А.А. Механические свойства и стойкость композиционной керамики $ZrO_2(CaO)-Al_2O_3$ к гидротермальным воздействиям / А.А. Дмитриевский, Д.Г. **Жигачева**, А.И. Тюрин, А.В. Умрихин, П.Н. Овчинников // Фазовые превращения и прочность кристаллов: материалы X Международной конференции. – Черногоровка, 2018.

5. Дмитриевский, А.А. Влияние примеси SiO_2 на комплекс механических свойств композиционной керамики $CaO-ZrO_2+Al_2O_3$ / А.А. Дмитриевский, Д.Г. **Жигачева**, А.И. Тюрин, Н.Ю. Ефремова, Г.В. Григорьев, В.М. Васюков // Международный симпозиум «Перспективные материалы и технологии» - Брест, Белоруссия, 2019.

6. Дмитриевский, А.А. Фазовый состав и механические свойства циркониевой керамики, упрочненной корундом, и их стойкость к гидротермальным воздействиям / А.А. Дмитриевский, Д.Г. **Жигачева**, А.О. Жигачев, Н.Ю. Ефремова, А.В. Умрихин, Г.В. Григорьев // Актуальные проблемы прочности: материалы LXI Международной конференции. – Тольятти, 2019.

7. Дмитриевский, А.А. Структура и механические свойства циркониевой керамики с добавлением Al_2O_3 и SiO_2 / А.А. Дмитриевский, Д.Г. **Жигачева**, В.В. Родаев, П.Н. Овчинников, Д.Б. Дмитриевская, Д.А. Кабанов // Актуальные проблемы прочности: материалы международной научной конференции. – Витебск, Белоруссия, 2020.

Патенты:

1. Пат. 2701765 РФ, МПК C04B 35/486, B82Y 40/00. Способ получения наноструктурированной композиционной керамики на основе оксидов циркония, алюминия и кремния/ А.А. Дмитриевский, Д.Г. **Жигачева**, А.О. Жигачев, А.И. Тюрин, В.М. Васюков; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО ТГУ имени Г.Р. Державина. - №2018134249; заявл. 27.09.2018; опубл. 01.10.2019, Бюл. №28

Подписано в печать _____. Формат 60×84/16. Печать офсетная.
Усл.печ.л. 1.0. Тираж 100 экз. Заказ_____.