

На правах рукописи



Дуанзупа Чатчай

**СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ
НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ И ВОЛЛАСТОНИТА**

Специальность 01.04.07 - Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Томск 2021

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор
Кульков Сергей Николаевич

Официальные оппоненты: **Иванов Юрий Федорович**, доктор физико-математических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт сильноточной электроники Сибирского отделения Российской академии наук, главный научный сотрудник лаборатории плазменной эмиссионной электроники, г. Томск.

Прибытков Геннадий Андреевич - доктор технических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук, главный научный сотрудник лаборатории физики наноструктурных функциональных материалов, г. Томск.

Защита состоится « 9 » июня 2021 г. в 15:00 часов на заседании диссертационного совета ДС.ТПУ.03 при ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», по адресу: 634028, г. Томск, пр. Ленина, , 2а строение 4, аудитория 245.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: г. Томск, ул. Белинского, 55 и на сайте <http://www.dis.tpu.ru>

Автореферат разослан «___» марта 2021 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
ДС.ТПУ.03, доктор
технических наук



С.А. Гынгазов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. В настоящее время керамика находит все более широкое применение в качестве конструкционного материала. Причиной этого являются ее свойства: высокая жаропрочность, коррозионная и эрозионная стойкость, износостойкость, высокая вязкость разрушения. Керамические изделия используются в электронике (например, датчики кислорода в жидких металлах и датчики влажности), в электротехнике (в качестве изоляторов), в оптике, в биохимии.

Среди всех керамических материалов диоксид циркония, стабилизированный оксидом магния, занимает особое место благодаря уникальному сочетанию разнородных свойств: высокой огнеупорности, износостойкости, термостойкости, химической стойкости, устойчивости к излучениям, особо следует отметить его биологическую совместимость. Керамика ZrO_2-MgO востребована в различных отраслях промышленности и техники. Например, она используется в металлургии благодаря высокой огнеупорности и термостойкости, хорошей стойкости при взаимодействии с расплавами металлов и шлаков.

Известно, что предел прочности при изгибе для частично стабилизированного диоксида циркония (PSZ)-керамики находится в параметрах от 500 до 2500 МПа и напрямую зависит от подготовки исходного порошка, метода и режима получения керамики. Высокие значения предела прочности при изгибе (2000÷2500 МПа) и трещиностойкости (не менее 15 МПа*м^{1/2}) были получены для керамических материалов на основе PSZ, изготовленных методом горячего прессования. Хотя метод спекания на воздухе позволяет получать материалы с более низкими значениями прочности при изгибе (800÷1000 МПа), он обладает относительной простотой, что является преимуществом данного метода.

Полученная традиционными методами свободного спекания керамика ZrO_2-MgO имеет крупнозернистую структуру, а размер зерна может достигать сотен микрон, поэтому ее прочностные характеристики низкие. Это ограничивает область ее применения. Между тем известно, что при уменьшении размера зерна до величин порядка 1÷5 мкм происходит уменьшение пористости, увеличение прочности и количества тетрагонального диоксида циркония.

Высокодисперсные порошки ZrO_2-MgO получают в основном химическими методами. В методе плазмохимии за счет высокой скорости охлаждения продуктов реакции возможно получать высокотемпературные фазы, в том числе в неравновесном состоянии, например, твердые растворы с низкой растворимостью в равновесных условиях одного компонента в другом. Следует отметить, что прочностные свойства керамики на основе плазмохимических порошков ZrO_2-MgO изучены недостаточно. В частности, отсутствует единое мнение относительно того, каким образом будет изменяться предел прочности керамики ZrO_2-MgO при добавлении различного рода упрочнителей или вторых фаз. На протяжении последних десятилетий целью многих исследований в области керамики стало повышение

прочностных свойств керамик путем изменения заданных параметров микроструктуры или добавлением различного рода вторых фаз. В качестве одной из возможных фаз, которая является упрочнителем матрицы из диоксида циркония, можно рассматривать волластонит (силикат кальция, CaSiO_3).

Волластонит – природный метасиликат кальция (CaSiO_3) с характерной игольчатой структурой кристаллов. Игольчатая форма зерна волластонита определяет основное направление его использования в качестве микроармирующего наполнителя в различных материалах. Комплекс уникальных физико-химических свойств позволяет использовать волластонит в виде регулирующей и модифицирующей добавки в производстве керамики, огнеупоров в металлургической промышленности, фрикционных изделий, тепло-электроизоляционных изделий, а также в высокотехнологичных отраслях, таких как производство керамических материалов сверхвысокого сопротивления, высокочастотной керамики, биокерамики, используемой в ортопедии и других областях медицины. Добавление волластонита снижает температуру обжига керамики, повышает ее прочность, уменьшает усадку при сушке и обжиге, а также уменьшает температуру образования стеклофазы. За счет всего перечисленного волластонит обеспечивает прочность и улучшенные характеристики материала.

Однако в литературе недостаточно данных о параметрах тонкой кристаллической структуры и фазовом составе материала на основе $\text{ZrO}_2\text{-MgO}$ полученного с добавлением волластонита.

Таким образом, изучение влияния температуры спекания и содержания фазы волластонита на фазовый состав, параметры кристаллической решетки, пористость и прочность керамики $\text{ZrO}_2(\text{MgO})\text{-CaSiO}_3$ позволит получить комплекс данных о ее структурных и фазовых превращениях, а также выработать рекомендации по созданию новых материалов с заданными свойствами. Именно это и определяет **актуальность** данного исследования.

Степень разработанности темы исследования.

Исследования, посвященные системе диоксид циркония-волластонит практически отсутствуют. Известны литературные данные, описывающие свойства, кристаллическую структуру, фазовый состав диоксида циркония и отдельных систем, созданных на его основе. Так, Aksay I.A. и Pask J.A. установили, что ZrO_2 существует в трех кристаллических модификациях: тетрагональной, моноклинной и кубической; выявили, что возможно изменение температур фазовых переходов и величины температурного интервала, в котором происходит фазовое превращение. Согласно исследованиям Betz U., Sturm A., Loeffler J.F., Wagner W., Wiedenmann A., Hahn H, на кинетику фазовых превращений и рост кристаллитов в процессе термической обработки керамических порошков большое влияние оказывает не только вид, но и количество стабилизатора, которое, может приводить к изменению границ температурного интервала тетрагонально моноклинного фазового перехода. Значительный вклад в развитие представлений о закономерностях керамики композита на основе $\text{ZrO}_2\text{-CaSiO}_3$ внесли De Aza P.N., Luklinska Z.B., Anseau M.R. Керамические композиты на основе $\beta\text{-CaSiO}_3\text{-ZrO}_2$ (3Y) описаны Лихуа

Лонг, Фаминг Шанг, Лей Чен, Лидонг Чен и Джианг Чанг. Их исследования в значительной мере способствовали изучению физико-механических свойств керамики на основе диоксида циркония-волластонита с целью ее применения как биоактивного материала для изготовления ортопедических изделий, а также для улучшения механических свойств биополимеров за счет высокой биоактивности и биосовместимости. Однако в настоящее время остается открытым ряд вопросов, связанных с изучением системы $ZrO_2-CaSiO_3$, в том числе формирование различных фаз при спекании композита, структура, морфология, размер зерна, как диоксида циркония, так и волластонита, которые могут значительно меняться в зависимости от количества и вида стабилизирующей добавки, вводимой в диоксид циркония.

В связи с этим все основные результаты, связанные с разработкой рекомендаций по созданию новых композиционных материалов с заданными свойствами получены впервые и являются оригинальными.

Исходя из вышеизложенного, сформулирована **цель диссертационной работы**: изучить структуру и основные свойства композита «диоксид циркония-волластонит» в широком интервале содержания волластонита и температур спекания.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

1. Изучить основные закономерности спекания системы $ZrO_2(MgO)-CaSiO_3$.
2. Исследовать фазовый состав спеченных материалов и его изменение при различных температурах спекания.
3. Изучить изменения параметров кристаллической структуры фаз, образующихся при различных температурах спекания и с различным содержанием $CaSiO_3$.
4. Исследовать механические свойства керамики $ZrO_2(MgO)-CaSO_3$ и определить связь с фазовым составом и параметрами кристаллической структуры.

Положения, выносимые на защиту:

1. Установлен фазовый состав, параметры тонкой кристаллической структуры, микроструктуры и механические свойства композита «диоксид циркония-волластонит».
2. Выявлено, что добавление $CaSiO_3$ приводит к уменьшению размеров зерен композита, причем уменьшается также и их дисперсия по размерам, что свидетельствует о формировании более однородной структуры с ростом содержания $CaSiO_3$.
3. Установлено, что твердость спеченных композитов $ZrO_2(MgO)-CaSiO_3$ определяется не размерами структурных элементов на макро-и микроуровнях, а их плотностью.

Научная новизна. Достижение поставленной в данной работе цели в полной мере выражает научную новизну полученных результатов:

1. Установлено, что температура спекания и содержание волластонита являются основными факторами, определяющими сложную структуру и

механические свойства композиционных материалов в системе $ZrO_2(3\%MgO)-CaSiO_3$.

2. Обнаружено, что увеличение содержания $CaSiO_3$ на основе диоксида циркония, частично стабилизированного оксидом магния, приводит к уменьшению размеров зёрен, причём уменьшается также и их дисперсия по размерам, что свидетельствует о формировании более однородной структуры.
3. Выявлено, что установленное значение энергии активации спекания в системе $ZrO_2(3\%MgO)-CaSiO_3$ равно 50 кДж/моль на порядок меньше энергии самодиффузии, это свидетельствует о том, что процесс спекания определяется поверхностной диффузией.
4. Определен интервал температур, при которых наблюдается интенсивное межфазное взаимодействие между компонентами композита, определяющее комплексный характер формирования их структуры и механических свойств: 1100-1300°C.
5. Показано, что уменьшение размеров кристаллитов оксида циркония приводит к изменению микродисторсии решетки в системе $ZrO_2(3\%MgO)-CaSiO_3$.
6. Показано, что на формирование механических свойств – прочности и твердости, оказывают влияние два основных фактора: совместное изменение плотности и фазового состава композита, приводящее к появлению максимальной прочности на сжатие и твердости керамики при изменении температуры спекания.

Теоретическая значимость работы. Диссертационная работа соискателя вносит вклад в установление закономерностей изменения структуры и механических свойств композита «диоксид циркония-волластонит», при увеличении содержания волластонита и температуры спекания. Совокупность экспериментальных данных позволяет расширить представления:

- о влиянии температуры спекания и содержания волластонита на характеристики формирования структуры, фазовые превращения, фазовый состав, параметры тонкой кристаллической структуры и механические свойства композита «диоксид циркония-волластонит»;
- об изменениях параметров тонкой кристаллической структуры – размеры кристаллитов и микроискажений кристаллической решетки, фазового состава керамики $ZrO_2(MgO)$, полученной с добавлением волластонита;
- о взаимосвязи между механическими свойствами керамики с микроструктурой, фазовым составом и параметрами кристаллической структуры композита «диоксид циркония-волластонит».

Практическая значимость работы. Результаты исследований легли в основу рекомендаций по созданию новых материалов с заданными свойствами. Композиты на основе диоксида циркония-волластонита обладают многими потенциально полезными свойствами для практического применения. Разработанные композиционные материалы могут быть использованы в автомобильной и металлургической промышленности, в частности:

- в автомобильных каталитических нейтрализаторах выхлопных газов, так как при сопоставимой пористости $>70\%$, прочность на сжатие выше, чем у традиционных фильтров более чем в 2 раза;
- в качестве фильтров для дизельного топлива с высокой пористостью материала до 73% , что выше, чем у традиционных фильтров для очистки дизельного топлива более, чем в 1,3 раза;
- в качестве сотовых фильтров для очистки расплавленного металла за счет высокой огнеупорности, термостойкости, при этом пористость композитов $ZrO_2(3\%MgO)-CaSiO_3$ в 3 раза выше, чем у традиционных керамических сотовых фильтров, что приводит к повышению эффективности очистки.

Методология и методы исследования. Основными методами исследования в диссертационной работе являются: рентгеноструктурный анализ, оптическая микроскопия, растровая электронная микроскопия, механические испытания на одноосное сжатие и твердость по Виккерсу.

Достоверность результатов исследований, представленных в диссертации, обеспечивается комплексным использованием современных методов исследований на сертифицированном оборудовании, согласованием полученных результатов с литературными данными, статистической обработкой результатов эксперимента.

Апробация работы. Результаты работы докладывались и обсуждались на конференциях, симпозиумах, семинарах: III Университетской научно-практической конференции «Коммуникация иностранных студентов, магистрантов и аспирантов в учебно-профессиональной и научной сферах» (Россия, г. Томск, 13 - 17 апреля 2009г.), V Всероссийской конференции молодых ученых «Физика и химия высокоэнергетических систем» (Россия, г. Томск, 22 - 25 апреля 2009г.), IX Всероссийской школе-семинаре, аспирантов кафедры материаловедения в машиностроении машиностроительного факультета Томского политехнического университета «Новые материалы. Создание, структура, свойства-2009» (Россия, г. Томск, 9 - 11 июня 2009г.), Всероссийской конференции с элементами научной школы для молодежи «Новые материалы. Создание, структура, свойства - 2009» (Россия, г. Томск, 8 - 11 сентября 2009г.), III Всероссийской научно-практической конференции «Научная инициатива иностранных студентов и аспирантов российских вузов» (Россия, г. Томск, 19-21 мая 2010 г.), IV Университетской научно-практической конференции «Коммуникация иностранных студентов, магистрантов и аспирантов в учебно-профессиональной и научной сферах» (Россия, г. Томск, 12 - 16 апреля 2010г.), Международной конференции NEMs-2010 «Высокоэнергетические материалы: демилитаризм и гражданское применение» (Россия, г. Бийск, 8 - 10 сентября 2010г.), V Университетской научно-практической конференции «Коммуникация иностранных студентов, магистрантов и аспирантов в учебно-профессиональной и научной сферах» (Россия, г. Томск, 18 - 22 апреля 2011г.), IV Всероссийском смотре научных и творческих работ иностранных студентов и аспирантов «Иностранный студент

в корпоративной среде университета» (Россия, г. Томск, 24 - 26 мая 2011 г.), Международной конференции по физической мезомеханике, компьютерному конструированию и разработке новых материалов (Россия, г. Томск, 5 - 9 сентябрь 2011г.), IX Международной конференции студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (Россия, г. Томск, 24 - 27 апреля 2012 г.), V Всероссийской научно-практической конференции «Научная инициатива иностранных студентов и аспирантов российских вузов» (Россия, г. Томск, 25 - 27 апреля 2012 г.), 7th International Forum on Strategic Technology «IFOST 2012» (Russia, Tomsk, 18 - 21 September 2012).

Публикации. По материалам кандидатской диссертации опубликовано 12 работ, 2 из которых в журналах, входящих в перечень ВАК, 2 - в журналах, индексируемых международной базой данных Scopus, 8 публикаций в сборниках материалов конференций.

Личный вклад автора состоит в формулировании целей исследования, проведении экспериментов, обработке полученных результатов, формулировании выводов и положений для защиты, написании статей по теме диссертации при содействии научного руководителя.

Соответствие диссертации паспорту специальности. Диссертационная работа по своим целям, задачам, содержанию, методам исследования и научной новизне соответствует пункту 2 «Теоретическое и экспериментальное исследование физических свойств неупорядоченных неорганических и органических систем, включая классические и квантовые жидкости, стекла различной природы и дисперсные системы» и 7 «Технические и технологические приложения физики конденсированного состояния» паспорта специальности 01.04.07 «Физика конденсированного состояния», технические науки.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения, списка литературных источников из 141 наименований и включает 167 страниц машинописного текста, в том числе 24 таблицы и 78 рисунков.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность выбранной темы исследования, степень ее разработанности, сформулированы цель и задачи диссертационной работы, представлена научная новизна, приведены теоретическая и практическая значимость, методология и методы исследования, изложены основные положения, выносимые на защиту, представлены достоверность результатов, апробация работы, публикации, описана структура и объем диссертации.

В первой главе представлен обзор научной литературы, касающийся стабилизированного диоксида циркония (ZrO_2). В главе описываются керамические материалы на основе диоксида циркония, имеющие широкую область применения за счет своих уникальных механических свойств. Описаны системы на основе диоксида циркония, кристаллическая структура диоксида циркония и волластонита, такие свойства диоксида циркония и волластонита, как прочность и пористость, и зависимость прочности керамики от объемного содержания волокон.

Во второй главе сформулированы задачи эксперимента. Представлено описание материалов и методик экспериментальной деятельности, используемых в работе: компактирование порошков, спекание, шлифовка и полировка, изучение структуры материала с помощью метода растровой электронной микроскопии, оптической микроскопии и рентгеноструктурного анализа, а также методы изучения механических свойств данного материала.

В третьей главе описан процесс спекания системы диоксида ZrO_2 (MgO)- $CaSiO_3$ и мониторинг изменения свойств композита при увеличении содержания волластонита в композиционном материале. В работе изучено изменение плотности и пористости, среднего размера зерна, дисперсии по размерам и энергия активации спекания композитов. Исследование структуры спеченных композитов ZrO_2 (MgO) с различным содержанием $CaSiO_3$ (1, 5, 10 и 25 объем.%), при различных температурах спекания в диапазоне 1000-1650°C проводилось методами растровой электронной микроскопии (РЭМ). Исследованы зависимости размера зерна спеченных образцов с различным содержанием волластонита. Показано, что размер зёрен композитов ZrO_2 (MgO)- $CaSiO_3$ изменяется от 0,7 до 3,9 мкм, и их дисперсия по размерам уменьшается с 0,8 до 0,2 определяется содержанием $CaSiO_3$. На Рисунке 1 представлены зависимости размеров зерна в спеченных образцах от содержания волластонита. Видно, что добавление $CaSiO_3$ приводит к заметному уменьшению их размеров, причем уменьшается также и дисперсия по размерам зерен. Это свидетельствует о формировании более однородной структуры с ростом содержания $CaSiO_3$.

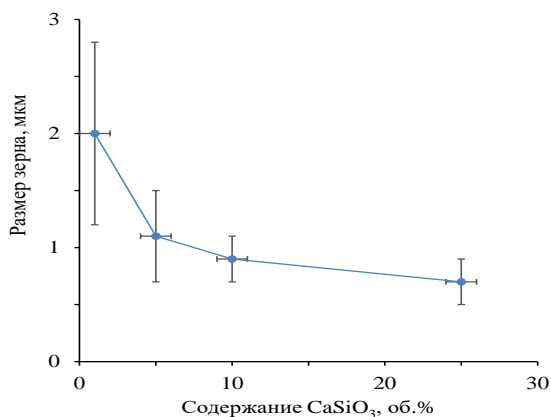


Рисунок 1. Зависимость размеров зерна спеченных композитов от содержания волластонита в исходной смеси

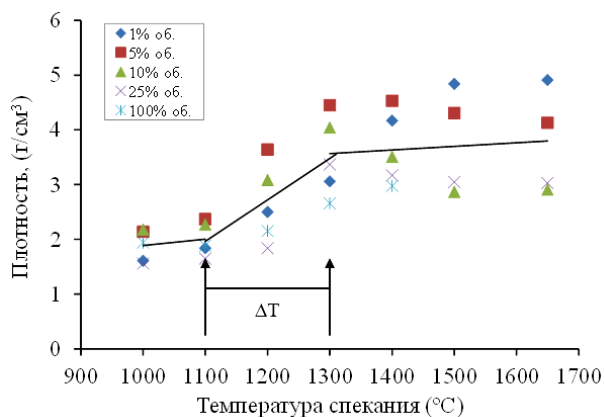


Рисунок 2. Изменение плотности композитов при увеличении температуры спекания и содержании волластонита; ΔT – в диапазоне температуры за счёт интенсивного взаимодействия между компонентами композита

Представлены результаты определения физико-механических свойств композиционных материалов в зависимости от температуры спекания и количества волластонита в композите. Показано, что после спекания плотность изменяется в диапазоне от 1,56 до 4,91 г/см³, а пористость уменьшается на 73-17% при увеличении температуры спекания и зависит от содержания $CaSiO_3$. На Рисунке 2 представлена зависимость плотности образцов от температуры спекания. Видно, что в целом с ростом температуры наблюдается ее

увеличение, однако для составов, содержащих более 10% после температуры 1300°C происходит разуплотнение образцов, т.е. процесс уплотнения заканчивается при больших концентрациях волластонита после 1300°C. По-видимому, это связано с межфазным взаимодействием между диоксидом циркония и волластонитом. Взаимосвязь между плотностью и пористостью всех спеченных образцов представлена на рисунке 3 показала, что такая зависимость линейная для всех составов.

Повышение температуры спекания от 1100 до 1300°C приводит к резком увеличению, по-видимому, за счёт межфазного взаимодействия оксида циркония и волластонита, однако после достижения температуры 1300°C происходит некоторое разуплотнение образцов, т.е. процесс уплотнения заканчивается. Согласно теории спекания, важнейшим показателем процесса спекания является кажущаяся энергия активации. Оценка энергии активации, рис.4, показала, что она оказалась равной 50 кДж/моль.

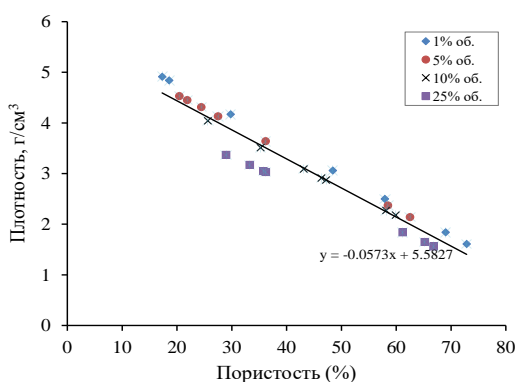


Рисунок 3. Соотношение между плотностью и пористостью всех спеченных образцов

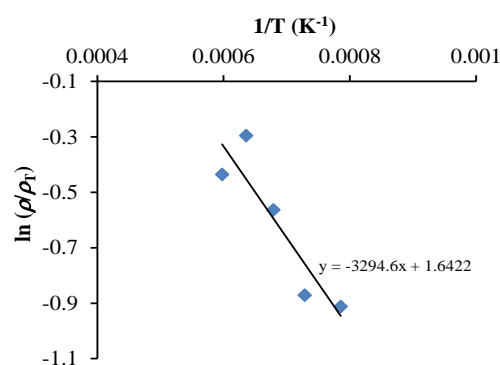


Рисунок 4. Зависимость плотности спеченных композиционных материалов от температуры спекания в координатах «Ln(ρ/ρ_T) - 1/T»

Данные значения энергии активации на порядок меньше энергии активации самодиффузии, например, для системы ZrO₂-CaO, для которой эта энергия для Zr и Ca равна 390 кДж/моль и 420 кДж/моль соответственно. Это свидетельствует о том, что процесс роста зерна в исследуемой системе, скорее всего, определяется поверхностной диффузией.

В четвертой главе исследовано изменение фазового состава, параметров тонкой кристаллической структуры спеченных композиционных материалов ZrO₂(MgO)-CaSiO₃, содержащих 1 - 25 (объем.% CaSiO₃). Согласно рентгеновскому анализу в образцах присутствуют пять фаз: тетрагональная, кубическая, моноклинная форма диоксида циркония, а также моноклинная и триклинная формы волластонита, при этом фазовый состав спеченных композитов изменяется с повышением температуры незначительно. При увеличении температуры спекания происходит превращение тетрагонального диоксида циркония в смесь трех фаз: кубической, тетрагональной и моноклинной, причем моноклинная – основная фаза с содержанием до 94%. Количество тетрагональной фазы циркония составляло от 3 до 19 % и уменьшалось, как с увеличением количества волокон волластонита в композитах, так и с повышением температуры спекания. По-видимому, фаза кубического диоксида циркония образуется во время спекания и изменяется от 3-13%.

Содержание фазы волластонита триклинной модификации составляло 1 - 5%, а моноклинной фазы увеличивается с ростом содержания CaSiO_3 и варьируется в диапазоне 3 - 8%.

Значения параметров решетки определяли методом обработки Ритфелда и проводили сравнение со справочными данными Международного центра дифракционных данных (ICDD). В Таблице 1 представлены изменения параметров решетки моноклинного диоксида циркония.

Таблица 1 – Параметры решетки моноклинного диоксида циркония $m\text{-ZrO}_2$

Температура (°C)	Параметры решетки $m\text{-ZrO}_2$ $\text{ZrO}_2(3\%\text{MgO})\text{-}5\%\text{CaSiO}_3$				
	a [Å]	b [Å]	c [Å]	β [°]	V [Å ³]
1000	5,2132	5,1129	5,1835	97,377	137
1100	5,2649	5,2073	5,1765	98,612	140,3
1200	5,3205	5,2100	5,1059	98,254	140,1
1300	5,1250	5,1942	5,2852	99,371	138,8
1400	5,1297	5,1808	5,3074	99,304	139,2
1500	5,2469	5,1822	5,2773	96,28	142,6
1650	5,2073	5,1776	5,3072	98,081	141,7

Параметры решетки a и b уменьшались при увеличении температуры спекания, а c –увеличивается, при этом угол β [°] моноклинного диоксида циркония уменьшается.

Измерение межплоскостных расстояний $d_{(hkl)}$ во всех фазах композита показало, что резко изменяются при температурах 1200 - 1300°C связанное с межфазным взаимодействием, обуславливающее смену структурного состояния фаз и приводит к изменениям параметров решетки, рис.5, 6. Поскольку температура спекания определяет плотность композита, то аналогичные зависимости имеют межплоскостные расстояния от плотности, рис. 7, 8.

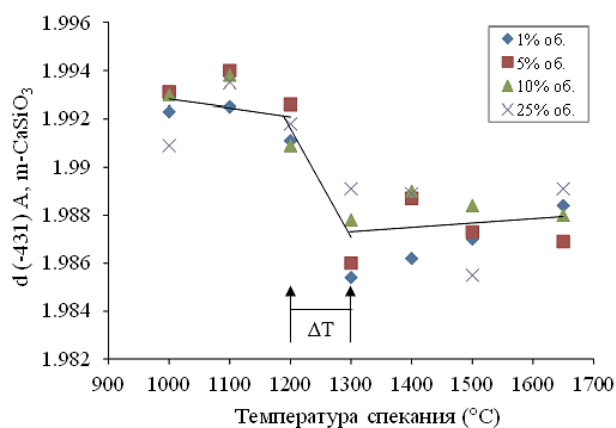
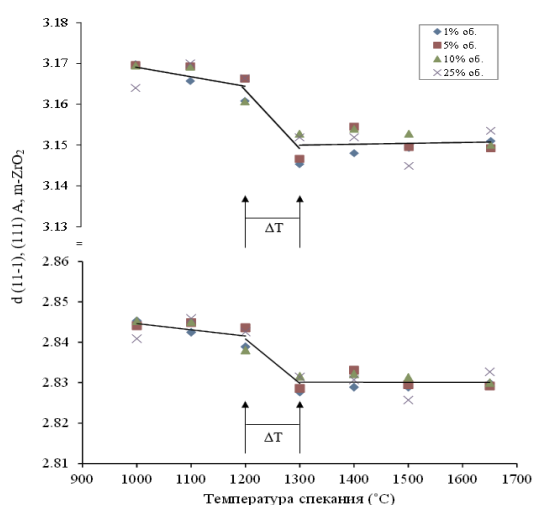


Рисунок 5. Изменение межплоскостного расстояния $d_{\{11-1\}}$ и $d_{\{111\}}$ моноклинного диоксида циркония от температуры спекания; ΔT – в диапазоне температуры за счёт интенсивного взаимодействия между компонентами композита

Рисунок 6. Зависимость межплоскостного расстояния d_{-431} моноклинной модификации волластонита от температуры спекания

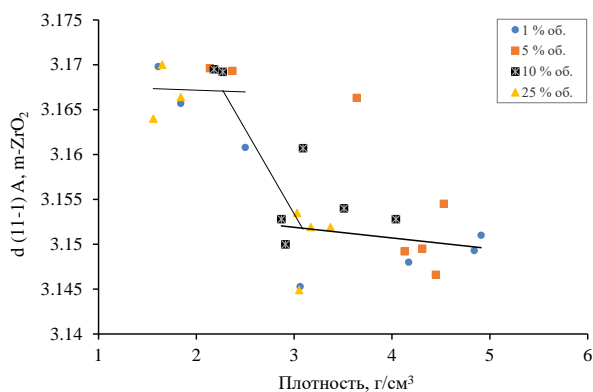


Рисунок 7. Зависимость межплоскостного расстояния d_{11-1} моноклинного диоксида циркония от плотности

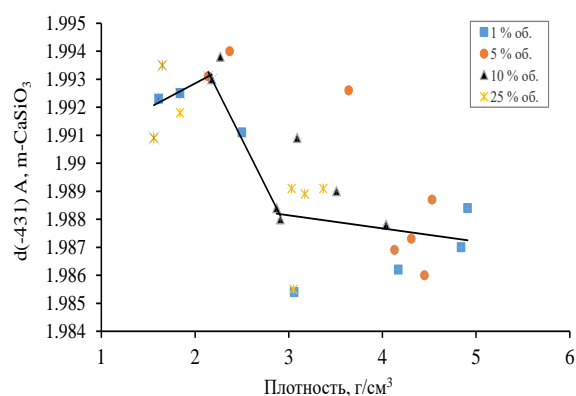


Рисунок 8. Зависимость межплоскостного расстояния d_{-431} моноклинной модификации волластонита от плотности

Зависимости межплоскостных расстояния в ряде фаз от плотности показано на Рисунках 13 и 14. Видно, что при температуре 1200-1300°C, наблюдается резкое изменение межплоскостных расстояний, как в фазах диоксида циркония, так и волластонита. Это согласуется с интервалом резкого изменения плотности.

В пятой главе представлены результаты исследования тонкой кристаллической структуры при различных содержаниях волластонита и температурах спекания. Результаты показали, что размер кристаллитов тетрагональной фазы $t\text{-ZrO}_2$ изменялся от 20-80 нм, кубической $c\text{-ZrO}_2$ варьировался от 19 до 38 нм, а моноклинной $m\text{-ZrO}_2$ изменялся от 35 до 65 нм, в то время как размер кристаллитов $m\text{-CaSiO}_3$ составлял 20-45 нм, а размер кристаллитов $t\text{-CaSiO}_3$ изменялся в пределах 25-55 нм. При этом они уменьшаются при увеличении температуры спекания.

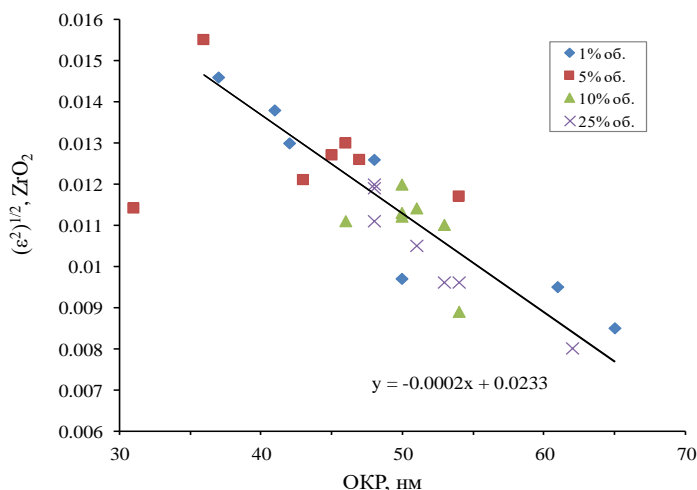


Рисунок 9. Зависимость микродеформации $(\varepsilon^2)^{1/2}$ от ОКР моноклинного диоксида циркония в спеченных композитах

На рисунке 9 приведены зависимости микродеформации $(\varepsilon^2)^{1/2}$ моноклинного диоксида циркония от размера кристаллитов (ОКР) моноклинного диоксида циркония. По-видимому, с ростом размеров ОКР, которые зависят от температуры спекания происходит их очистка от различного рода дефектов, нашедшихся в исходных порошках. Аналогичная зависимость для волластонита показала, что микро-деформация решетки CaSiO_3 не зависит от размера кристаллитов.

В шестой главе представлено исследование механических свойств, спечённых керамических композитов $ZrO_2(3\%MgO)-CaSiO_3$. - прочности на сжатие, изгиб определение эффективного модуля упругости после спекания при различных температурах. Определено, что максимальное значение прочности на сжатие керамических композитов $ZrO_2(3\%MgO)-CaSiO_3$ равно 270 МПа и модуль упругости достигается при 1650°C в образцах, содержащих 1 (объем.% $CaSiO_3$) и в образцах, содержащих 5 (объем.% $CaSiO_3$), спеченных при 1300°C (Рисунок 10).

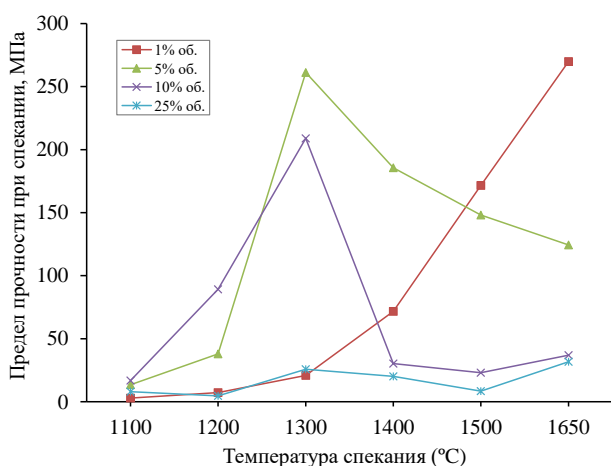


Рисунок 10. Зависимость предела прочности при сжатии от температуры спекания в композитах с различным содержанием волластонита

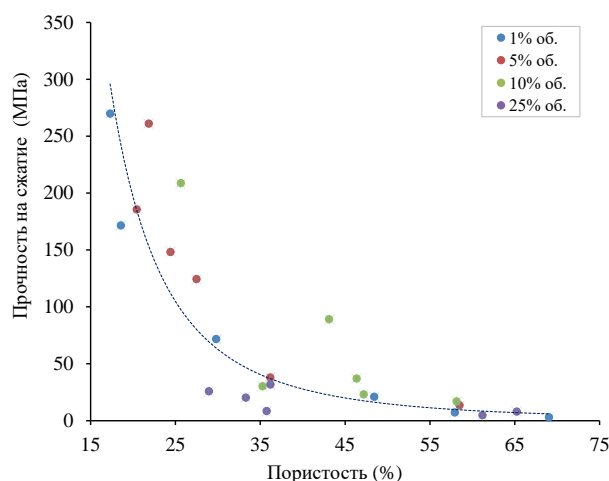


Рисунок 11. Зависимость прочности на сжатие от пористости

Можно выделить три группы композитов. В первой - образцы с малым содержанием $CaSiO_3$, для которых наблюдается постоянный рост прочности с ростом температуры спекания. Вторая группа - образцы промежуточного уровня с содержанием 5 и 10 об.% $CaSiO_3$, в которых прочность изменяется с максимумом, определяемым началом межфазного взаимодействия. Третья группа - образцы с большим содержанием волластонита. Повышение температуры спекания приводит к увеличению содержания моноклинной и триклинной модификации волластонита и моноклинной модификации диоксида циркония, что обуславливает очень низкие механические свойства.

Таким образом, содержание волокон $CaSiO_3$ и температура спекания являются главными факторами, определяющими сложную структуру и механические свойства керамики, при этом прочность экспоненциально зависит от пористости, рис.11.

На рисунке 12 представлены данные измерений твердости спеченных композитов. Все зависимости имеют вид кривых с максимумом при 1400 - 1500°C., который совпадает с температурой окончания межфазного взаимодействия. Таким образом, показано, что максимальная плотность и твердость композита $ZrO_2(3\%MgO)-CaSiO_3$ (670 ± 7 МПа) достигается при температуре спекания 1400 - 1500°C, при этом происходит превращение тетрагонального диоксида циркония в смесь трех фаз: кубической, тетрагональной, моноклинной.

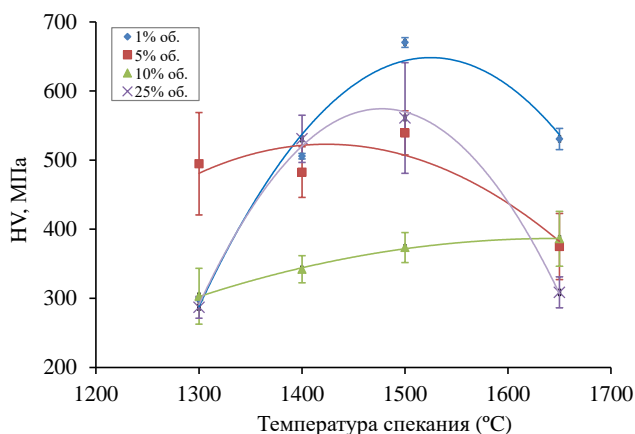


Рисунок 12. Зависимость твердости от температуры спекания для композитов разного состава

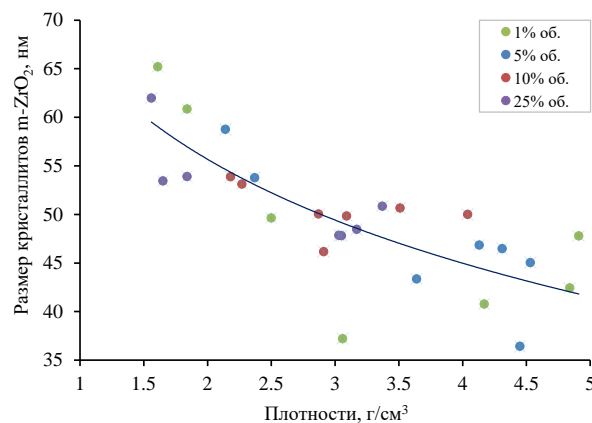


Рисунок 13. Зависимость размеров кристаллитов, определенных по рентгеновским данным, от плотности спеченных композитов

Анализ рентгенограмм показал, что средний размер кристаллитов моноклинной фазы диоксида циркония существенно зависит от плотности спеченного композита для всех составов, рис. 13 - увеличение плотности приводит к заметному уменьшению размеров кристаллитов, по-видимому, вследствие их дробления за счет внутренних микронапряжений.

Анализ зависимости твердости от размеров зерна, рис. 14, показал, что рост размеров зерна приводит к существенному, в два раза увеличению твердости. Это anomальное изменение твердости свидетельствует о том, что на нее в первую очередь оказывает влияние плотность образцов, вследствие формирования более однородной структуры с ростом содержания CaSiO_3 .

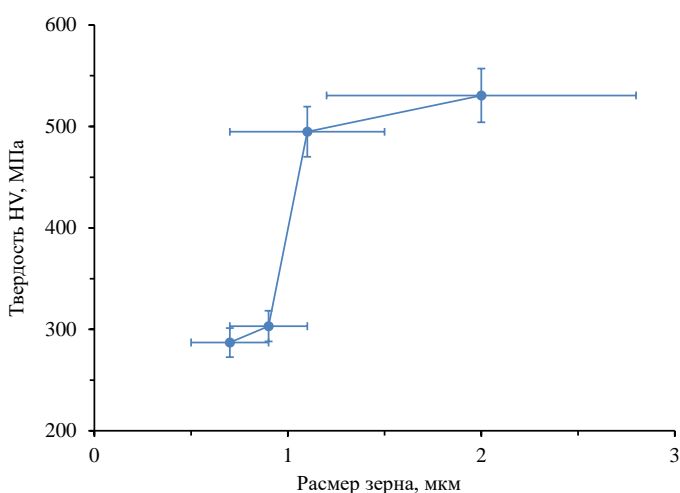


Рисунок 14. Зависимость твердости от размеров зерна и дисперсии их размеров спеченных композитов

Определенные изменения среднего размера кристаллитов (ОКР) по уширению рентгеновских линий, позволили проанализировать связь микроструктурных параметров с изменениями твердости. Как показали исследования все измеренные значения твердости распределились по двум «трендам», причем наклоны аппроксимирующих прямых для каждого одинаковы.

Каждый из этих «трендов» принадлежит образцам с различной пористостью, полученным при разных температурах спекания и свидетельствует о том, что твердость спеченных композитов $\text{ZrO}_2(\text{MgO})-\text{CaSiO}_3$ определяется не размерами структурных элементов на макро- и микроуровнях, а их плотностью.

Увеличение содержания CaSiO_3 приводит к заметному уменьшению размеров зерен, причем уменьшается также и дисперсия по размерам зерен, что свидетельствует о формировании более однородной структуры с ростом содержания CaSiO_3 .

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Установлено, что процесс роста зерен в данной системе определяется поверхностной диффузией и температурой спекания, которые являются основными факторами, определяющими сложную структуру и механические свойства материала. Оценена энергия активации спекания, равная 50 кДж/моль.
2. Показано, что при изменении температуры спекания от 1100 до 1300°C наблюдается интенсивное межфазное взаимодействие в композиционных материалах между диоксидом циркония и волластонитом, определяющее комплексный характер формирования их структуры и механических свойств материала.
3. Показано, что фазовый состав $\text{ZrO}_2\text{-CaSiO}_3$ при низкотемпературном спекании представляет собой смесь моноклинной модификации диоксида циркония и смесь моноклинного и триклинного волластонита, при этом при увеличении температуры спекания происходит превращение тетрагонального диоксида циркония в смесь трех фаз: кубическую, тетрагональную и моноклинную, причем содержание моноклинной (основной) фазы составляет до 94%.
4. Анализом физического уширения рентгеновских рефлексов определена микродеформация кристаллической решётки керамики системы $\text{ZrO}_2(3\%\text{MgO})\text{-CaSiO}_3$ в зависимости от размера кристаллитов оксида циркония. Обнаружено, что уменьшение размеров кристаллитов оксида циркония приводит к микродеформации.
5. Показано, что максимальная твердость обеспечивается спеканием при температуре 1500°C и равна 670 ± 7 МПа, а максимальная прочность на сжатие равная 270 МПа достигается при 1650°C в образцах, содержащих 1% об. CaSiO_3 и в образцах, содержащих 5% об., спеченных при 1300°C.
6. Показано, что твердость спеченных композитов $\text{ZrO}_2(3\%\text{MgO})\text{-CaSiO}_3$ определяется не размерами структурных элементов на макро-и микроуровнях, а их плотностью (пористостью). Добавление CaSiO_3 ведет к резкому уменьшению размеров зерна и уменьшению дисперсии по размерам, что обеспечивает образование более однородной структуры.
7. Показано, что механические свойства композитов на основе $\text{ZrO}_2(3\%\text{MgO})\text{-CaSiO}_3$, оказывают влияние два основных фактора: совместное увеличение их плотности, и фазового состава композита, что приводит к появлению максимальной прочности на сжатие и твердости керамики при изменении температуры спекания.
8. Определено влияние температуры спекания и увеличения содержания волластонита на изменение в формировании их структуры, сложного

фазового состава и механических свойств керамического материала в системе $ZrO_2(3\%MgO)-CaSiO_3$.

Список основных публикаций по теме диссертации

Публикации в изданиях, входящих в Перечень ВАК РФ / индексируемых БД Scopus / Web of Science

1. Кульков С.Н., Дуанзупа Ч.Ч., Структура и свойства спеченной системы $ZrO_2(Y_2O_3) - CaSiO_3$. // Известия высших учебных заведений. Физика. 2011, №9/2. С. 79 - 81.
2. Кульков С.Н., Дуанзупа Ч.Ч., Кульков С.С. Структура и свойства композитов $ZrO_2(MgO) - CaSiO_3$. // Известия высших учебных заведений. Физика. 2012, №5/2. С. 163 - 165.
3. **Duangsupa C.**, Kulkov S.N. Structure and mechanical properties of $ZrO_2(MgO) - CaSiO_3$ composites // 2012. Proceedings - 2012 7th International Forum on Strategic Technology, IFOST 2012. 6357572. С. 368-371.
4. **Duangsupa C.**, Kulkov S.N. Structure and properties of $ZrO_2(MgO) - CaSiO_3$ ceramics composites. // Journal of Advanced Research in Dynamical and Control Systems, 2020, 12(4 Special Issue), стр. 733–737.

Публикации в сборниках конференций:

5. **Duangsupa C.**, S.P.Buyakova, S.N.Kulkov. Structure and mechanical properties of $ZrO_2(Mg) - wollastonite$ composites // Сборник трудов III Университетской научно-практической конференции «Коммуникация иностранных студентов, магистрантов и аспирантов в учебнопрофессиональной и научной сферах» Россия, г.Томск, 13 - 17 апреля 2009г. С. 48-49.
6. Дуанзупа Ч.Ч., Буякова С.П., Строение и механические свойства композиционного материала $ZrO_2(Mg) - wollastonite$ // Сборник трудов V Всероссийской конференции молодых ученых «Физика и химия высокоэнергетических систем» Россия, г.Томск, 22 - 25 апреля 2009г. С. 73 - 76.
7. **Duangsupa C.**, Buyakova S.P., Kulkov S.N., Structure and mechanical properties of $ZrO_2(Mg) - wollastonite$ composites. // Всероссийская конференция с элементами научной школы для молодежи «Новые материалы. Создание, структура, свойства-2009» Россия, г.Томск, 8 – 11 сентября 2009 г. С. 26-30.
8. **Duangsupa C.**, Kulkov S.N., Buyakova S.P., Structure and mechanical properties of $ZrO_2(MgO) - wollastonite$ composites // Сборник трудов IV Университетской научно-практической конференции «Коммуникация иностранных студентов, магистрантов и аспирантов в учебно-профессиональной и научной сферах» Россия, г.Томск, 12 - 16 апреля 2010 г. С. 71.
9. Дуанзупа Ч., Кульков С.Н., Строение и механические свойства композиционного материала диоксид циркония-волластонит // Сборник трудов IV Всероссийской научно-практической конференции «Научная

инициатива иностранных студентов и аспирантов российских вузов» Россия, г.Томск, 24 -2 6 мая 2011 г. С. 272 - 275.

10. Дуанзупа Ч., Кульков С.Н., Структура и механические свойства композитов ($ZrO_2+3\%MgO$) - $CaSiO_3$ // Сборник трудов Международной конференции по физической мезомеханике, компьютерному конструированию и разработке новых материалов Россия, г.Томск, 5 - 9 сентябрь 2011г. С. 343 - 344.
11. **Duangsupa C.**, Kulkov S.N., Structure and mechanical properties of ZrO_2 (MgO) – $CaSiO_3$ composites // Prospects of fundamental sciences development IX International Conference of students and young scientists Russia, Tomsk, April 24 – 27, 2012. pp. 275-277.
12. Дуанзупа Ч., Кульков С.Н., Структура и механические свойства композитов на основе диоксида циркония и волластонита // Сборник трудов V Всероссийской научной конференции «Научная инициатива иностранных студентов и аспирантов российских вузов» Россия, г.Томск, 25 – 27 апреля 2012г. С. 315 - 318.