ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи

Шевелев Сергей Анатольевич

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ZrO_2-$3Y_2O_3$ ИЗ ПОРОШКОВ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ МЕТОДОМ СООСАЖДЕНИЯ

2.6.14. Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов
Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
д.т.н., профессор
Гынгазов С.А.

Томск – 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение 5
1 Современные технологии получения керамики на основе частично стабилизированного диоксида циркония 14
1.1 Структура, свойства и применение керамических материалов на основе диоксида циркония 14
1.2 Способы синтеза порошков диоксида циркония и их влияние на кристаллическую структуру и фазовый состав 17
1.3 Способы получения циркониевой керамики 26
1.3.1 Способы получения плотных керамических изделий 28
1.3.2 Компактирование порошков 29
1.3.3 Термическое спекание в технологии керамических материалов 31
1.3.4 Радиационно-термический способ получения керамики 33
1.4 Постановка цели и задач исследования 36
2 Характеристика исходных материалов, методы исследования и методология работы 39
2.1 Описание прекурсоров 39
2.2 Синтез гидроксидов циркония и иттрия методом соосаждения из водных растворов нитратных и хлоридных солей 39
2.3 Методика изготовления керамических образцов 41
2.4 Методы исследования и методики определения свойств 42
2.4.1 Рентгенофазовый анализ 42
2.4.2 Термогравиметрия и дифференциально-сканирующая калориметрия 43
2.4.3 Дилатометрия 45
2.4.4 Исследование микроструктуры методами электронной микроскопии 46
2.4.5 Гранулометрический анализ порошков 47
2.4.6 Методика определения плотности и пористости образцов 48
2.4.7 Методика определения микротвердости 49
2.4.8 Методика измерения коэффициента теплопроводности 50
2.5 Методология диссертационного исследования 50

3 Синтез циркониевых порошков методом соосаждения из нитратных и хлоридных прекурсоров 53

3.1 Фазовый и дисперсный состав синтезированных порошков 53

3.2 Влияние температуры кристаллизационного отжига на свойства порошков ZrO_2-$3Y_2O_3$, полученных из нитратных и хлоридных прекурсоров 60

3.2.1 Термический анализ синтезированных порошков 60

3.2.2 Рентгенофазовый анализ порошков, отожженных при различных температурах 64

3.2.3 Влияние температуры отжига на морфологию и микроструктуру порошков 70

3.2.4 Дисперсный состав и распределение частиц по размерам порошков диоксида циркония 74

Выводы по главе 3 80

4 Разработка технологии получения керамики ZrO_2-$3Y_2O_3$ 82

4.1 Физико-химические процессы уплотнения и формирования структуры при термическом спекании керамики 82

4.1.1 Влияние температуры отжига прекурсоров на процессы спекания керамики 82

4.1.2 Влияние давления прессования на компактирование прессовок и их спекание 92

4.1.3 Влияние двухстадийного компактирования с промежуточной деструкцией прессовок на процессы спекания и свойства керамики 106

4.1.4 Влияние механической активации порошков на кинетику спекания и свойства керамики 117

4.2 Сравнительный анализ свойств образцов керамики, полученных термическим и радиационно-термическим методами 128

4.2.1 Спекание керамики из порошков, синтезированных из нитратных прекурсоров 129

4.2.2 Спекание керамики из порошков, синтезированных из хлоридных прекурсоров 134

4.3 Разработка технологических схем получения циркониевой керамики из порошков, синтезированных методом соосаждения 137

4.3.1 Технологическая схема для порошков, синтезированных из нитратных прекурсоров 138
4.3.2 Технологическая схема для порошков, синтезированных из хлоридных прекурсоров 139
Выводы по главе 4 142
Заключение 144
Список литературы 147

Введение

Актуальность работы

Керамика на основе диоксида циркония обладает уникальным комплексом свойств: высокой твердостью, трещиностойкостью и химической стабильностью. Особый интерес представляют трансформационно-упрочняемые материалы на основе частично стабилизированного ZrO_2, их механические характеристики сопоставимы с высокопрочными сталями. Свойства такой керамики определяются характеристиками исходного сырья. Наилучшие показатели достигаются при использовании высокодисперсных слабоагрегированных порошков. Однако современные методы их синтеза либо технологически сложны, либо не обеспечивают требуемой производительности. Доступный метод соосаждения из растворов («мокрая химия») обладает преимуществом в стоимости и простоте, но его применение ограничено склонностью порошков к образованию жестких агрегатов, формирующих структурную неоднородность готовых изделий. Получение качественной керамики из такого сырья требует специальных приемов, снижающих влияние агрегации на всех этапах технологического цикла.

Для получения наноструктурной керамики необходимо не только исходное нанодисперсное сырье, но и сдерживание рекристаллизации при спекании. Традиционные методы активации (SPS, микроволновое спекание) эффективны, но требуют дорогостоящего оборудования. Перспективной альтернативой является радиационно-термическая технология (РТС) на базе промышленных ускорителей электронов. Метод обеспечивает объемный разогрев и активацию спекания за счет сочетания теплового воздействия и ионизационных эффектов, что способствует интенсификации диффузионных процессов.

Исследования закономерностей консолидации порошков с различной предысторией синтеза в условиях радиационно-термического воздействия актуальны для создания высокоэффективных технологий получения наноструктурных материалов с заданным комплексом свойств.

Степень разработанности темы диссертационного исследования.

Влияние радиационно-термического воздействия на процессы синтеза и спекания сложнооксидных и ферритовых материалов, портландцементных клинкеров, а также при вскрытии и обогащении минерального сырья исследовалось в работах Института химии твердого тела СО РАН, Института ядерной физики СО РАН, Национального исследовательского технологического университета МИСиС, Томского политехнического университета и Томского государственного университета. При этом было доказано явление многократной интенсификации процессов синтеза и спекания при электронно-пучковой обработке. Применительно к керамике на основе частично стабилизированного иттрием диоксида циркония исследования проводились для порошков, полученных плазмохимическим методом. Систематические исследования влияния природы используемых прекурсоров (нитратных и хлоридных солей) на эффективность активационных способов спекания (термического и радиационно-термического) порошков диоксида циркония, полученных методом соосаждения, ранее не проводились.

Объект исследования – нанопорошки частично стабилизированного иттрием диоксида циркония (ZrO_2-3мол.% Y_2O_3), полученные из нитратных и хлоридных солей методом соосаждения и керамические материалы на их основе.

Предмет исследования – физико-химические процессы уплотнения, формирования структуры и фазового состава, а также функциональные свойства керамических материалов на основе ZrO_2-3 мол. % Y_2O_3 при термическом и радиационно-термическом спекании при воздействии высокоинтенсивным пучком ускоренных электронов.

Цель работы – разработка технологии получения керамических материалов на основе иттрий-стабилизированного диоксида циркония, из порошков, синтезированных методом соосаждения из нитратных и хлоридных исходных компонентов, с использованием термического и радиационно-термического способов спекания.

Для достижения цели решались следующие **задачи**.

1. Исследование влияния природы исходных прекурсоров (нитратных и хлоридных солей) и режимов предварительной термомеханической обработки на дисперсность, фазовый состав и морфологию агломератов синтезированных нанопорошков диоксида циркония.
2. Установление закономерностей формирования механических и теплофизических свойств керамики в зависимости от вида используемых прекурсоров, параметров кристаллизационного отжига порошков, режимов их механической активации и условий статического прессования.
3. Выявление специфических особенностей процессов консолидации и фазовой стабилизации нанокерамики в условиях радиационно-термического спекания непрерывным пучком ускоренных электронов с энергией 1,4 МэВ.
4. Сравнительный анализ эффективности термического и радиационно-термического методов спекания для получения высокоплотной наноструктурной керамики из порошков с различной агломератной предысторией.
5. Разработка практических рекомендаций по выбору оптимальных технологических схем подготовки и спекания нанопорошков диоксида циркония, полученных методом соосаждения.

Научная новизна работы.

1. Установлена закономерность формирования морфологии высокодисперсных порошков в системе ZrO_2-3 мол. % Y_2O_3 в зависимости от анионного состава исходных солей. Доказано, что использование нитратных прекурсоров ($ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ и $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) инициирует интенсивное уплотнение геля на стадии сушки, приводящее к образованию плотных агрегатов осколочной формы. Напротив, применение хлоридных солей ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ и $YCl_3 \cdot 6H_2O$) обеспечивает сохранение развитой губчатой поверхности частиц за счет более длительного удержания гидратных оболочек и замедленного удаления летучих

компонентов, что препятствует преждевременному формированию жестких межчастичных связей.

2. Установлен эффект сверхранней кинетической активации спекания нанопорошков системы ZrO_2-3 мол. % Y_2O_3, полученных методом соосаждения. Экспериментально показано, что сочетание высокоэнергетической механической активации и ускоренного нагрева (30 °C/мин) инициирует начало макроскопической усадки прессовок в диапазоне температур 401-403 °C, что на 270 градусов ниже температур начала консолидации при традиционных режимах спекания (681-713 °C).
3. Установлено, что для компактов на основе хлоридных прекурсоров ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ и $YCl_3 \cdot 6H_2O$) радиационное спекание обеспечивает превосходство в плотности и микротвердости (до 14,3 ГПа) во всем температурном диапазоне (1000-1400 °C). Напротив, в образцах на основе нитратных солей ($ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ и $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$), характеризующихся жесткой агрегатной структурой, при температурах выше 1100 °C обнаружена инверсия эффективности в пользу термического спекания, обусловленная локальным радиационным перегревом межзеренных границ внутри агрегатов.
4. Установлено, что сочетание предварительной механохимической гомогенизации и ионизационного воздействия электронного пучка обеспечивает полную фазовую стабилизацию тетрагональной модификации диоксида циркония в образцах на основе хлоридных прекурсоров ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ и $YCl_3 \cdot 6H_2O$). Доказано, что данный комбинированный метод подавляет образование моноклинной фазы, позволяя получать 100% тетрагональную керамику без использования дополнительных термических выдержек.
5. Установлено, что в керамических материалах на основе нитратных прекурсоров ($ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ и $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) наблюдается аномальный рост коэффициента теплопроводности при увеличении объемной доли пор. Доказано, что данный эффект обусловлен сменой доминирующего механизма

теплопереноса с фононного на радиационный (лучистый), протекающий через сеть высокодефектных поровых каналов.

Теоретическая значимость работы заключается в установлении зависимостей структурной организации и морфологии нанопорошков ZrO_2-3 мол. % Y_2O_3 от анионного состава прекурсоров, развитии представлений о физических механизмах сверхранней кинетической активации спекания нанокерамики, а также получении новых данных о закономерностях консолидации и 100% стабилизации тетрагональной фазы при радиационно-термическом воздействии высокоэнергетического пучка электронов. На основе анализа компактов из нитратных прекурсоров доказана смена доминирующего механизма теплопереноса с фононного на радиационный.

Практическая значимость диссертационной работы.

1. Разработаны и предложены научно обоснованные технологические схемы получения высокоплотной наноструктурной керамики из порошков системы ZrO_2-$3Y_2O_3$, синтезированных методом соосаждения. Выбор схемы (традиционное спекание для нитратных порошков или радиационно-термическое спекание для хлоридных) позволяет целенаправленно управлять фазовой стабильностью и микротвердостью готовых изделий в зависимости от вида исходных прекурсоров.
2. Показана эффективность использования высокоэнергетических пучков электронов непрерывного действия (ускоритель серии ЭЛВ-6) для интенсификации процессов консолидации порошков на основе хлоридных прекурсоров. Применение РТС позволяет достичь микротвердости материала 14,3 ГПа, что на 12% выше показателей традиционного печного спекания, при полном сохранении фазовой чистоты тетрагональной модификации.
3. Рекомендовано применение режимов ускоренного нагрева (30 °С/мин) для реализации механизма кинетической активации спекания. Это обеспечивает существенное снижение энергозатрат за счет смещения температурных

интервалов уплотнения в низкотемпературную область (на 270 °C) и сокращения общего времени высокотемпературного цикла.

4. Разработаны технологические регламенты механической активации порошков, полученных из нитратных ($ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$, $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) и хлоридных ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, $YCl_3 \cdot 6H_2O$) прекурсоров. Соблюдение данных режимов (7,5-10 и 30 минут соответственно) обеспечивает получение высокоплотной (до 87,0%) нанокерамики со 100% содержанием тетрагональной фазы и микротвердостью до 14,3-15,7 ГПа. Разработанные рекомендации позволяют предотвратить процессы вторичной агрегации и гарантируют высокую воспроизводимость эксплуатационных характеристик изделий.
5. Результаты работы предлагается использовать при проектировании автоматизированных линий радиационно-термического спекания на предприятиях по производству конструкционной и биомедицинской керамики, а также в учебном процессе при подготовке специалистов в области физики твердого тела и радиационного материаловедения.

Методология диссертационной работы.

В основу работы положена научная гипотеза о возможности синергетического эффекта интенсификации процессов консолидации наночастиц в материалах на основе иттрий-стабилизированного диоксида циркония при сочетании предварительной термомеханической обработки порошков и последующего радиационно-термического спекания.

Методологический подход базировался на сравнительном анализе кинетики уплотнения и формирования структуры керамики, полученной из двух типов прекурсоров (нитратных и хлоридных солей). Предполагалось, что высокоэнергетическая механическая активация обеспечит деструкцию жестких агрегатов и повысит активность нанопорошков, а последующий быстрый нагрев в пучке ускоренных электронов позволит «заморозить» наноразмерное состояние зерна за счет радиационно-стимулированной диффузии и сокращения времени высокотемпературного цикла.

Для реализации поставленных задач и обеспечения достоверности результатов использовался комплекс современных взаимодополняющих методов исследования.

- Анализ состава и морфологии порошков: рентгенофазовый анализ (РФА) для контроля фазовой чистоты; просвечивающая (ПЭМ) и сканирующая (СЭМ) электронная микроскопия для визуализации формы частиц и агломератов; метод лазерной дифракции для определения гранулометрического состава.
- Изучение процессов спекания: высокотемпературная дилатометрия для фиксации температур начала усадки ($T_{0.5}$) и максимальной скорости уплотнения ($T_{МАКС}$).
- Определение свойств керамики: метод гидростатического взвешивания для определения кажущейся плотности; микротвердометрия по Виккерсу (HV) для оценки механической прочности; методы термогравиметрии (ТГ) и дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) для изучения процессов газовыделения и фазовых переходов; метод монотонного режима (серийный измеритель ИТ–λ–400) для установления температурной зависимости коэффициента теплопроводности (КТ) от температуры.
- Специфические методы: спекание в непрерывном пучке ускоренных электронов с энергией 1,4 МэВ на промышленном ускорителе серии ЭЛВ-6.

Положения, выносимые на защиту.

1. Формирование кристаллической структуры порошков с осколочной морфологией частиц при использовании нитратных солей ($ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$, $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) и губчатой – для хлоридных ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, $YCl_3 \cdot 6H_2O$) требует термического отжига при 400-500 °C, который обеспечивает завершение дегидратации при сохранении высокой реакционной способности порошков и предотвращает неконтролируемую усадку и трещинообразование на этапе спекания керамики.
2. Эффект кинетической активации спекания нанопорошков состава ZrO_2-3 мол. % Y_2O_3, синтезированных из нитратных солей ($ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$, $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$),

заключающийся в снижении температуры начала усадки на 270 °С, достигается за счет сочетания высокоэнергетической активации порошков и ускоренного термического нагрева компактов (30 °С/мин), подавляющих низкотемпературную поверхностную диффузию и сохраняющих избыточную поверхностную энергию наночастиц до начала интенсивного объемного уплотнения при спекании.

3. Эффективность радиационно-термического спекания керамики (пучок 1,4 МэВ) определяется морфологией порошков: в компактах, полученных из хлоридных солей, РТС за счет радиационной интенсификации массопереноса обеспечивает формирование керамики относительной плотностью 87 % и с микротвердостью 14,3 ГПа. В образцах на основе нитратных солей при температурах спекания выше 1100 °С РТС вызывает радиационный перегрев межзеренных границ внутри жестких агломератов, и более эффективным оказывается термическое спекание.
4. Стабилизация тетрагональной модификации диоксида циркония в образцах на основе хлоридных солей, обусловленная совместным действием предварительной механохимической гомогенизации и ионизационных эффектов электронно-лучевого воздействия, обеспечивается принудительным вхождением ионов иттрия в кристаллическую решетку ZrO_2, что полностью подавляет образование моноклинной фазы во всем объеме материала без использования дополнительных термических выдержек.

Достоверность результатов исследования.

Подтверждается тем, что экспериментальные исследования проведены в аттестованных лабораториях на оборудовании, имеющем сертификаты, удостоверяющие их соответствие российским стандартам; использованием современных стандартных и оригинальных методик, приборов и технических средств; многократным повторением экспериментов; статистической обработкой экспериментальных данных; отсутствием противоречий с основными физико-химическими и материаловедческими правилами и закономерностями.

Личный вклад автора.

Автор принимал участие в постановке цели и задач научного исследования. Лично были проведены все экспериментальные исследования с применением инструментальных методов и разработка технологических основ получения керамики. Были проведены расчетные и экспериментальные исследования, результаты которых были проанализированы, интерпретированы и подготовлены к публикации. Анализ полученных результатов и формулирование выводов проводилось совместно с научным руководителем.

Автор выражает глубокую признательность ведущему научному сотруднику лаборатории оптических материалов и покрытий СФТИ ТГУ Татьяне Дмитриевне Малиновской и заведующему лабораторией Валентине Владимировне Жек за предоставленные для исследований экспериментальные образцы порошков и содействие на этапе их синтеза.

1 Современные технологии получения керамики на основе частично стабилизированного диоксида циркония

1.1 Структура, свойства и применение керамических материалов на основе диоксида циркония

Создание конструкционной и функциональной керамики с комплексом заданных физико-химических характеристик является приоритетным направлением современного материаловедения. Особое место в ряду таких материалов занимает керамика на основе диоксида циркония (ZrO_2) [1], интерес к которой обусловлен уникальным сочетанием свойств, таких как высокие твердость, температура плавления, вязкость разрушения, трещиностойкость, устойчивость в агрессивных средах и биологическая совместимость. Столь уникальный набор свойств обеспечивает использование циркониевой керамики во многих отраслях промышленности. Она применяется при производстве огнеупорных материалов, режущего и абразивного инструмента, адсорбционно-полупроводниковых газовых сенсоров [2, 3], тонкопленочных покрытий [4, 5], селективных сорбентов, ионообменных материалов и катализаторов химических реакций [6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19], а также в качестве термозащитных покрытий лопаток газовых турбин [20, 21, 22, 23]. Тонкие слои частично стабилизированного диоксида циркония используются в качестве электролита твердооксидных топливных элементов [24, 25, 26, 27]. Особо стоит выделить использование циркониевой керамики для биологических и медицинских применений – так называемой биокерамики [28, 29]. По оценкам [30] потребность в таких материалах в мире ежегодно возрастает на 18-20%. В частности, в [31, 32] показано, что наилучшими характеристиками для использования в качестве костных и стоматологических имплантатов обладает титан-стабилизированный диоксид циркония.

Большие возможности для управления свойствами керамики открывает явление фазового полиморфизма [33]. Диоксид циркония может существовать в трех взаимно обратимых кристаллических модификациях: моноклинной – m-ZrO_2,

тетрагональной – t-ZrO_2 и кубической – c-ZrO_2. Переход из одной модификации в другую происходит при определенной температуре [34, 35, 36, 37] (рисунок 1.1).

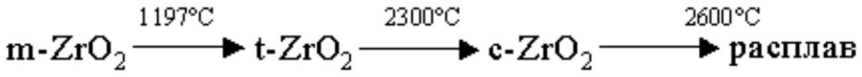


Рисунок 1.1 – Фазовые переходы в чистом диоксиде циркония: моноклинная (m-ZrO_2), тетрагональная (t-ZrO_2), кубическая (c-ZrO_2) модификация ZrO_2.

При переходе к высокотемпературным модификациям плотность диоксида циркония возрастает. Так плотности m-, t- и c- фаз ZrO_2 составляют 5,56; 6,10 и 6,27 г/см^3 соответственно. Фазовый переход диоксида циркония из моноклинной в тетрагональную сопровождается уменьшением объема зерна на величину до 5-8% [38], что приводит к короблению и растрескиванию керамики, спекаемой из чистого ZrO_2. Для устранения этого эффекта, и стабилизации обладающих большими плотностями высокотемпературных модификации в чистый диоксид циркония вводится добавка в виде оксидов металлов [39, 40, 41]. При этом возможны два механизма стабилизации. В первом механизме добавка образует с ZrO_2 твердый раствор (Y_2O_3, CaO, MgO и т.п.). При этом происходит замещение части ионов Zr^{4+} ионами, имеющими более высокую степень ионизации (Y^{3+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}) и возникает соответствующее количество кислородных вакансий в анионной подрешетке. В результате кристаллическая решетка ZrO_2 приобретает новые прочные устойчивые связи [42, 43]. Благодаря введению стабилизирующей добавки снижается температура m-ZrO_2 → t-ZrO_2 перехода, причем конкретное значение зависит от вещества стабилизатора [44]. Оптимальные условия стабилизации ZrO_2 соответствуют сочетанию трехвалентности вводимого катиона и достаточной близости его радиуса с радиусом Zr^{4+} (0,87Å). Оксид иттрия является наиболее распространенным стабилизатором для диоксида циркония, так как его введение в определенных концентрациях способствует сохранению при комнатной температуре метастабильной тетрагональной модификации (t-ZrO_2). Именно способность этой фазы к мартенситному превращению в моноклинную (t→m) в поле напряжений растущей трещины обеспечивает эффект трансформационного

упрочнения, определяющий высокие механические характеристики материала [45]. При этом увеличение количества стабилизирующей добавки приводит к ухудшению спекаемости, вследствие того, что структурные дефекты, которые возникают при формировании кубического твердого раствора, тормозят диффузионные процессы, сопровождающие спекание, т.е. чем выше степень стабилизации ZrO_2, тем ниже его спекаемость [46]. Для обоснования выбора концентрации стабилизирующей добавки на рисунке 1.2 представлена фазовая диаграмма системы ZrO_2-$3Y_2O_3$ [47]. Она наглядно демонстрирует температурные границы существования различных модификаций твердых растворов и позволяет определить фазовый состав материала в зависимости от содержания оксида иттрия.

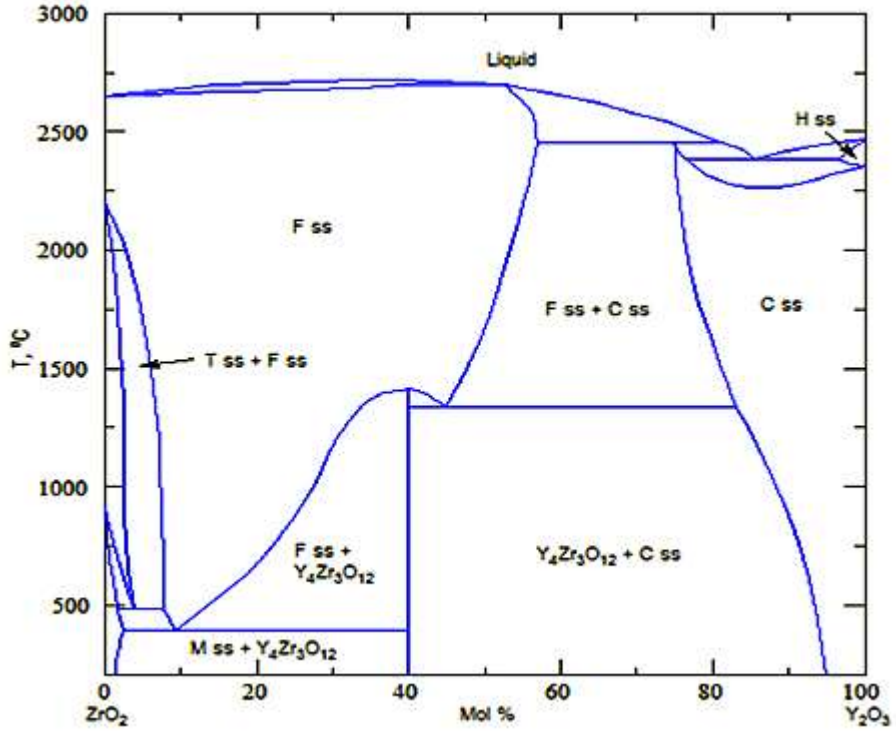


Рисунок 1.2 – Диаграмма состояния системы ZrO_2-Y_2O_3 [47]. M_{ss}, T_{ss}-моноклинный и тетрагональный твердые растворы на основе ZrO_2, F_{ss}-кубический флюоритоподобный твердый раствор на основе ZrO_2, H_{ss}-гексагональный твердый раствор на основе Y_2O_3, C_{ss}-кубический твердый раствор на основе Y_2O_3

При использовании второго механизма в качестве стабилизирующей добавки используются вещества (Al_2O_3, Si_3N_4, MgO, муллит), обладающие большим по сравнению с диоксидом циркония модулем упругости и меньшим тепловым

расширением. В результате после остывания в материале формируется жесткая матрица, которая удерживает t-ZrO_2 в поле сжимающих напряжений и тем самым стабилизирует его [28, 38, 48, 49].

Также известен способ [50, 51, 52] стабилизации метастабильных высокотемпературных модификаций ZrO_2 без использования добавок. При достижении порогового значения размера отдельных кристаллитов, равного 20-30 нм и менее, поверхностная энергия тетрагональной модификации оказывается ниже, чем моноклинной, что и приводит к ее стабилизации. При превышении этого размера происходит спонтанный t-m переход. В то же время в работе [53] показано, что частицы размером менее 20 нм также могут переходить из тетрагональной модификации в моноклинную. Авторы связывают стабилизацию метастабильных модификаций с химической предысторией синтеза, в частности, с влиянием природы аниона в исходных солях и условиями гидролиза. Эти факторы определяют состояние координационных сфер циркония в гелях и последующую полимеризацию оксо-гидроксидных цепей, что в конечном итоге задает фазовый состав и степень дефектности кристаллической решетки при кристаллизации. Ведущая роль процессов такой полимеризации в механизме образования метастабильных фаз (ZrO_2) и кинетике перехода из аморфного состояния в кристаллическое подтверждается в работе [54]. Таким образом, можно говорить о том, что значительное влияние на фазовый состав порошка, используемого в качестве исходного сырья для получения керамики, оказывает как выбор исходных реагентов, так и метод его получения.

1.2 Способы синтеза порошков диоксида циркония и их влияние на кристаллическую структуру и фазовый состав

Синтез исходного порошка является первым и одним из самых важных этапов изготовления керамики, так как известно [55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63], что свойства готовых изделий в значительной степени зависят от характеристик исходного порошкового материала. Свойства порошков-прекурсоров, в свою очередь, определяются методом их получения [64], который оказывает влияние на

особенности их структуры, такие как размер зерен, морфология частиц, поверхность границ раздела и их состояние, пористость и другие дефекты [28, 65, 66, 67, 68, 69]. Установлено, что керамические порошки одного и того же химического состава, но полученные разными методами, могут обладать существенно отличными физическими свойствами. Следовательно, для них характерны различные закономерности компактирования и спекания или, другими словами, различные технологические свойства. Это приводит к существенно отличающимся схемам организации производства для получения качественной керамики из исходных порошков, полученных разными методами [70].

Для получения качественной керамики необходимо использовать порошки, обладающие рядом специфических свойств, а именно: узкое распределение частиц по размерам, низкий уровень агломерированности, высокая степень чистоты и гомогенность, контролируемый химический и фазовый состав [12, 71, 72, 73 ,74, 75]. Большой интерес представляют наноразмерные порошки (характерный размер структурных элементов – менее 100 нм), применение которых позволяет получить керамические материалы с новыми физико-механическими свойствами [76, 77]. Установлено, что порошки с размером частиц порядка 10 нм спекаются в 10^6-10^8 раз быстрее, чем порошки микронного размера [78, 79].

В промышленности для производства ZrO_2 используются минералы бадделеит и циркон. Бадделеит представляет собой природный диоксид циркония. Несмотря на высокое содержание целевого продукта его применение ограничено значительным количеством примесей (SiO_2, TiO_2, SO_3, Fe_2O_3) и в сочетании с химической инертностью, что затрудняет его переработку традиционными химическими методами. Доля бадделеитосодержащих руд оценивается в 5% от мировых промышленных запасов циркония. Значительно шире в промышленном производстве используется циркон, представляющий собой силикат циркония $ZrSiO_4$. Содержание диоксида циркония в нем составляет порядка 70-80%. Однако высокое содержание кремния и гафния приводит к необходимости использования сложной многоступенчатой и энергозатратной технологии для извлечения

диоксида циркония [80, 81, 82]. Учитывая недостатки непосредственного использования бадделеита и сложности работы с цирконом, наиболее распространенными стали методы получения ZrO_2 из предварительно синтезированных химических соединений циркония.

В современной технологии получения порошковых материалов применяется множество методов, обладающих собственными преимуществами и недостатками. В научной литературе представлено несколько классификаций этих методов, основанных на различных критериях [82]. Наиболее распространенными являются классификация по принципу изменения размера частиц в процессе синтеза и по природе физико-химических процессов, лежащих в основе метода.

Наибольшее распространение в настоящее время получила классификация, основанная на природе преобладающих процессов (рисунок 1.3). В соответствии с ней все методы подразделяют на три основные группы: механические; физические и химические. Необходимо отметить, что такое разделение в значительной степени условно. Например, химические реакции играют важную роль при испарении в среде реакционных газов, а многие химические методы основаны на физических явлениях. Далее рассмотрены ключевые методы получения порошков диоксида циркония [75, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91], использующиеся в рамках предложенной классификации.

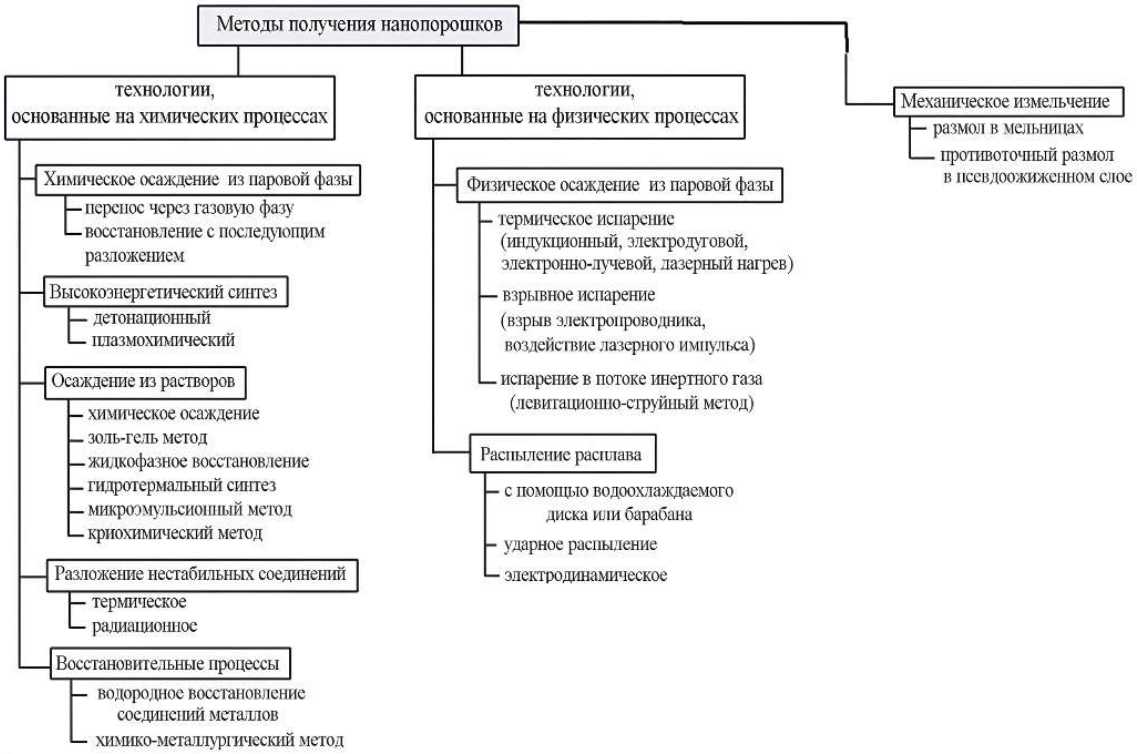


Рисунок 1.3 – Классификация методов получения дисперсных материалов по природе используемых процессов

Группа механических методов основана на измельчении в мельницах различного типа: шаровых, вибрационных, центробежных, планетарных. Обобщенные данные по видам воздействий и достигаемым размерам частиц представлены на рисунке 1.4 [63]. К основным недостаткам метода относят большой размер получаемых частиц, загрязнение продукта примесями футеровки и мелющих тел, а также большую длительность и энергоемкость процесса [82, 92].

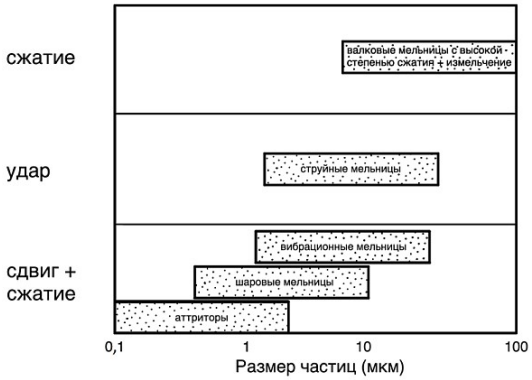


Рисунок 1.4 – Диапазон размеров частиц, достигаемый в мельницах различных типов [63]

Обработка в мельницах часто используется как дополнительная операция совместно с другими методами синтеза порошков. Это позволяет получить более узкое распределение частиц по размерам путем разрушения агломератов. Дополнительно возможна активация порошка: образование высокодефектной структуры, создание новых поверхностей и эффективное удаление адсорбированных газов [88, 93].

Физические методы основаны на процессах испарения-конденсации вещества в вакууме, в разреженном газе либо в струе плазмы. Частицы получают испарением при контролируемой температуре с последующей конденсацией вблизи или на холодной поверхности. Представителем рассматриваемой группы методов, позволяющим получать порошки диоксида циркония в промышленных количествах, является плазмохимический. Суть метода заключается в протекании реакции в низкотемпературной (4000-8000 К) плазме в неравновесном состоянии, что позволяет получить высокую скорость зародышеобразования и при этом малую скорость их роста. Последнее достигается за счет ускоренного охлаждения потока плазмы, в котором происходит конденсация из газовой фазы. Так в работах [74, 94] получены порошки Al_2O_3-ZrO_2 с размером частиц 0,01-0,03 мкм. В работе [95] сообщается о получении агломерированного порошка ZrO_2, состоящего из зерен размером 60-110 нм. К достоинствам плазмохимического метода получения порошков относят одностадийность и большую скорость процесса, гомогенное распределение фаз с заданным стехиометрическим составом, высокую чистоту продукта, а также возможность стабилизации высокотемпературных фаз в процессе синтеза. К недостаткам метода следует отнести широкое гранулометрическое распределение частиц в получаемых порошках (от 5 до 5000 нм) значительные затраты электроэнергии (до 4 кВт·ч/кг), дорогостоящее оборудование [82, 95, 96]. Помимо испарения в плазме в физических методах получения порошков используются также индуктивный и лазерный нагрев, дуговой разряд и распыление [91].

Химические методы синтеза порошковых материалов базируются на переходе из гомогенных растворов исходных солей в твердую фазу путем управляемых химических реакций. Классическим представителем данной группы является метод соосаждения, заключающийся в реакции гидролиза неорганических соединений под воздействием осадителя, что приводит к образованию гелеобразного осадка. В качестве исходных веществ для получения диоксида циркония используются водные растворы хлорида $ZrCl_4$, сульфата $Zr(SO_4)_2$, а также солей цирконила: оксихлорида ($ZrOCl_2$), оксисульфата ($ZrOSO_4$) и нитрата цирконила ($ZrO(NO_3)_2$). В зависимости от химической природы осадителя различают оксалатный, карбонатный и гидроксидный варианты синтеза. Получаемые в результате осадки, как правило, рентгеноаморфны и содержат большое количество воды, которое, в свою очередь, зависит от температуры синтеза. Для дегидратации осадка используются различные методы: сушка при различных температурах, центрифугирование, криообработка, отжиг при различных температурах.

Наноразмерные порошки диоксида циркония получены в работе [97] методом осаждения $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ водным раствором аммиака. Средний размер кристаллитов при этом составил от 13 до 20 нм в зависимости от метода сушки. В работе [98] методом прямого осаждения водным раствором аммиака из $ZrO(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ с добавлением полиэтиленгликоля и этанола получен нанокристаллический ZrO_2 с преобладающей тетрагональной фазой. В [99] методом обратного осаждения получены кристаллиты с размером менее 3-5 нм.

К основным достоинствам метода относят техническую доступность аппаратурного оформления, использование недорогого сырьевого сегмента, высокую гомогенность распределения компонентов на молекулярном уровне, а также возможность контроля размеров и формы частиц путем варьирования условий синтеза.

Среди недостатков выделяют склонность порошков к агломерации, необходимость проведения длительных стадий отмывки осадка от остаточных ионов, а также технологическую сложность обеспечения воспроизводимости свойств на каждой из стадий синтеза [100]. Высокая степень агломерации порошка приводит к образованию большого количества пор и заметно снижает механические характеристики готовых изделий.

Формирование агломератов происходит на этапе синтеза порошка. Известно, что образующиеся на этапе осаждения гидроксидов коллоидные частицы геля связаны через оксо- и гидрокси-группы. Это вызывает удержание молекул воды в гелевом каркасе. При испарении молекул воды (на этапе сушки) из капилляров гелевой структуры частицы осадка сближаются под действием высокого поверхностного натяжения, и заданная на этапе синтеза структура определяет морфологию продукта соосаждения. Агломерация характерна для всех способов получения порошков диоксида циркония [72], и обусловлена стремлением системы к снижению избыточной поверхностной энергии [101, 102, 103, 104]. Данный эффект наиболее выражен в нанометровом диапазоне размеров частиц, как в сухом виде, так и в различных дисперсионных средах. Объединения частиц принято разделять на «мягкие» агломераты и «жесткие» (прочные) агрегаты [46, 72, 105, 106, 107]. Под мягкими агломератами понимают группы частиц, объединенные слабыми силами Ван-дер-Ваальса и легко разрушающиеся при приложении нагрузки на стадии прессования. Жесткие агрегаты формируются в результате процессов поликонденсации с образованием прочных химических связей (мостиков) между частицами или вследствие их локального спекания при термической обработке. Их разрушение требует значительных механических воздействий. Наличие жестких агрегатов в прессовках препятствует равномерному уплотнению, создавая зоны структурной неоднородности, что лимитирует достижение теоретической плотности при спекании. Таким образом, для получения керамики с высокими механическими свойствами рекомендуется использовать порошки с менее плотными и прочными агломератами [46, 107].

Имеется большое количество работ, направленных на поиск оптимальных параметров процесса осаждения для получения требуемых свойств конечного продукта [83, 84, 102, 108, 109]. Снижение степени агломерации продукта соосаждения возможно добавлением на этапе синтеза поверхностно-активных веществ или электролитов [110, 111, 112]. Первые способствуют уменьшению поверхностной энергии частиц, а вторые создают на поверхностях частиц одноименные заряды. Однако известно, что это не всегда дает прогнозируемый результат. При отмывке гелеобразного осадка и его последующей сушке предлагается использовать обработку ультразвуком, а также импульсно-волновые воздействия [101, 103, 113]. Для разрушения агломератов в готовых порошках применяется обработка в мельницах.

Следует отметить, что выбор прекурсора и осадителя критически влияет на чистоту конечного продукта. Установлено [114, 115, 116], что применение производных серной кислоты, равно как и использование щелочей на основе натрия или калия, сопряжено с риском захвата осадком трудноудаляемых ионов (SO_4^{2-}, Na^+, K^+). Напротив, системы на основе азотной и хлороводородной кислот лишены данных недостатков: анионы Cl^- и NO^{3-} характеризуются высокой подвижностью, что обеспечивает их эффективное вымывание из гелеобразного осадка или практически полное разложение и десорбцию в процессе последующей термической обработки [104].

Перспективным среди химических методов получения порошков является золь-гель метод, разработанный специально для получения оксидной керамики. Данный метод включает в себя приготовление раствора прекурсора, последовательный перевод его сначала в золь, а затем в гель за счет контролируемых процессов гидролиза и поликонденсации, последующее старение, высушивание и термообработку продукта [117]. Образование золя достигается различными способами: прямым синтезом из алкоксидов, либо пептизацией ранее полученных осадков в воде, кислотах или растворах солей. Удаление жидкой фазы для перевода в гель, а затем и в порошкообразное состояние проводится методами

обычной сушки, лиофилизации (сублимационной сушки) или экстракции органическими растворителями, с последующей обязательной прокалкой для кристаллизации материала. Главным преимуществом золь-гель метода в сравнении с соосаждением является переход от интенсивного, трудно контролируемого процесса массовой кристаллизации и агрегации к стадийному и регулируемому формированию сетки полимера (геля). Это обеспечивает получение высокодисперсных слабоагломерированных нанопорошков заданного состава. К основным недостаткам метода относят высокую стоимость алкоксидных прекурсоров, а также существенную длительность стадий старения и сушки геля [118].

Также к химическим методам получения порошков ZrO_2 относится гидротермальный синтез, основанный на проведении химических реакций в водных растворах при давлениях, превышающих атмосферное и температурах выше 100 °C с возможностью непосредственной кристаллизации растворного материала из жидкой фазы [99]. В качестве прекурсоров применяются водные растворы солей цирконила (оксихлорид $ZrOCl_2$, нитрат $ZrO(NO_3)_2$) или свежеосажденный аморфный гидроксид циркония $Zr(OH)_4 \cdot nH_2O$. С увеличением давления возрастает температура кипения и растворимость промежуточных продуктов, следовательно, осаждение происходит медленнее, что приводит к снижению размеров частиц осадка. К достоинствам метода относят слабую агломерацию частиц и возможность управления фазовым составом и морфологией частиц путем варьирования параметров гидротермальной обработки. Среди недостатков выделяют сложность и высокую стоимость аппаратного оформления.

В отдельную категорию химических методов выделяют криохимический синтез, основанный на реализации низкотемпературных процессов, которые позволяют жестко контролировать химическую и фазовую однородность синтезируемых порошковых систем. В качестве типичных прекурсоров используются оксихлорид циркония ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$), нитрат цирконила ($Zr(NO_3)_2 \cdot nH_2O$), или нитрат циркония ($ZrO(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$). Раствор, суспензия или

гель, полученный в результате химического соосаждения подвергается мгновенному замораживанию (как правило, путем распыления в жидкий азот). Образующиеся при этом мелкие криогранулы характеризуются гомогенным распределением компонентов в стехиометрическом соотношении. Удаление растворителя (льда) производят методами сублимационной сушки в вакууме, криоэкстракции полярными органическими растворителями или криоосаждения в низкотемпературный раствор осадителя. После термического разложения продукта образуются гранулы, которые легко измельчаются в порошок. Отсутствие жидкой фазы при сушке минимизирует действие сил поверхностного натяжения, что предотвращает формирование жестких агрегатов. Размер частиц конечного продукта сопоставим с размером кристаллов солей, сформировавшихся на стадии замораживания. Размер кристаллитов таких оксидных порошков составляет 40-300 нм.

К достоинствам метода относится высокая гомогенность получаемого стабилизированного диоксида циркония, возможность получения нанопорошков с узким распределением частиц по размерам, отсутствие жестких агрегатов. К недостаткам относятся сложность аппаратного оформления, необходимость использования криогенной и вакуумной техники, а также низкая производительность и высокая себестоимость продукции, что затрудняет масштабирование метода до промышленного уровня.

Таким образом, исходные компоненты и технология синтеза в значительной мере определяют физические и технологические свойства порошка диоксида циркония. Широкое применение для получения порошков ZrO_2 в промышленности находят химические методы, в частности метод соосаждения.

1.3 Способы получения циркониевой керамики

Переход от синтезированного нанодисперсного порошка к высокоплотному керамическому материалу является критическим этапом технологии, определяющим комплекс эксплуатационных характеристик готового изделия. В

традиционной порошковой технологии этот этап включает две основные стадии: компактирование (формование прессовки или «сырца») и последующее спекание. Однако для систем на основе частично стабилизированного диоксида циркония (YSZ), характеризующихся высокой удельной поверхностью и склонностью к образованию агрегатов, достижение теоретической плотности сопряжено с преодолением ряда физико-химических барьеров [106, 107].

Основная проблема консолидации нанопорошков заключается в их иерархической структурной организации. Как было отмечено в разделе 1.2, частицы, полученные методами соосаждения, неизбежно объединяются в агломераты. В работах [72, 76, 119] показано, что именно морфология и прочность этих агломератов диктуют выбор метода компактирования. Наличие «жестких» агрегатов, сформированных за счет сильных химических связей на стадии сушки и отжига, препятствует равномерному уплотнению порошкового тела. Это приводит к возникновению структурной неоднородности: плотных зон внутри агрегатов и рыхлых межагломератных пространств [120, 121].

Физический механизм компактирования нанодисперсных систем при комнатных температурах существенно ограничен высоким межчастичным трением и адгезионным взаимодействием, обусловленным избыточной поверхностной энергией частиц [122, 123]. Вследствие малого размера кристаллитов (менее 50-100 нм) и высокой концентрации ненасыщенных связей на их поверхности, традиционное статическое давление часто оказывается недостаточным для разрушения прочных каркасных структур. Это вызывает эффект «запирания» пористости, когда внешняя нагрузка приводит к упругой деформации каркаса агломератов, но не обеспечивает ликвидацию крупных межагломератных пор [124, 125].

Следовательно, для получения беспористой наноструктурной керамики необходимо применение методов, обеспечивающих либо разрушение агрегатов (механическая активация, ультразвуковая обработка), либо использование специальных режимов компактирования и спекания, способных нивелировать

структурную неоднородность, обусловленную характеристиками исходного порошкового сырья [93, 126]. В связи с этим в современной практике рассматривается широкий спектр методов – от традиционного одноосного прессования до высокоэнергетических и радиационно-термических воздействий, направленных на интенсификацию процессов массопереноса и достижение фазовой гомогенности материала.

1.3.1 **Способы получения плотных керамических изделий**

Выбор метода формования (консолидации) нанодисперсных порошков является определяющим этапом, формирующим микроструктурные параметры будущего керамического материала. В современной технологии технической керамики на основе диоксида циркония выделяют два принципиальных технологических пути: методы пластического формования (шликерное литье, литье под давлением, экструзия) и методы прессования (сухое и полусухое).

Методы шликерного литья основаны на заполнении пористой формы (обычно гипсовой) стабильной водной или органической суспензией порошка. Преимуществом данного подхода является возможность получения изделий сложной геометрической формы и высокая гомогенность распределения частиц, обусловленная действием капиллярных сил. Однако для нанопорошков реализация этого метода затруднена из-за экспоненциального роста вязкости шликеров при увеличении удельной поверхности частиц, а также длительностью и сложностью этапа контролируемой сушки, на котором часто возникают градиентные напряжения и микротрещины [127, 128].

Литье под давлением и экструзия применяются для массового производства длинномерных или сложнопрофильных изделий. Эти методы требуют введения значительного количества органического связующего (пластификатора), что обеспечивает текучесть массы. Основным недостатком здесь является необходимость длительного и крайне осторожного выжигания связующего

(удаления пластификатора), в процессе которого в структуре нанокерамики могут образовываться макродефекты и избыточная пористость [129].

Наиболее широкое распространение в производстве конструкционной циркониевой керамики получили методы прессования. Они характеризуются высокой производительностью, чистотой процесса и минимальным содержанием временных технологических добавок. Однако именно при прессовании нанопорошков наиболее остро проявляется проблема агрегации: качество и плотность получаемого компакта критически зависят от способности агломератов к деформации и разрушению под действием внешних сил. Таким образом, прессование является не только методом придания формы, но и мощным инструментом механической активации системы, эффективность которого определяется физико-механическими свойствами исходных порошковых систем [120, 130].

1.3.2 **Компактирование порошков**

Процесс компактирования порошковых тел представляет собой сложный комплекс явлений, включающий взаимное перемещение частиц, их упругую и пластическую деформацию, а также частичное или полное разрушение агрегатов. Согласно [131, 132], кривая уплотнения порошкового тела при прессовании отражает последовательную смену механизмов массопереноса, эффективность которых для наносистем существенно ограничена их структурно-морфологической предысторией, сформированной на стадиях химического синтеза и отжига.

На начальном этапе внешнее давление приводит к интенсивной перегруппировке и скольжению агломератов, что обеспечивает заполнение крупных межагломератных пустот. Для нанодисперсных систем данная стадия завершается крайне быстро вследствие малого размера структурных единиц и высокого вклада сил межчастичного трения.

Последующая стадия деформации и разрушения агломератов является определяющей для качества будущего изделия, так как именно здесь проявляется

влияние их морфологии. В то время как «мягкие» агломераты легко разрушаются под нагрузкой, обеспечивая гомогенную упаковку частиц, «жесткие» агрегаты формируют устойчивый пространственный каркас. Физический смысл данного «каркасного эффекта», подробно описанного в работах [57, 72], заключается в том, что энергия прессования экранируется прочными связями внутри самих агрегатов. Это ведет к возникновению выраженной микронеоднородности плотности: в зонах контактов жестких агломератов возникают области локального переуплотнения, в то время как межагломератное поровое пространство остается изолированным.

В области высоких давлений дальнейшее уплотнение происходит за счет деформации самих частиц и сжатия каркаса. Однако для наносистем накопленная энергия упругой деформации при снятии нагрузки часто высвобождается, что инициирует рост микротрещин и расслоение компакта – эффект, известный в порошковой технологии как «перепрессовка» [124, 133].

Механика компактирования нанопорошков ZrO_2 осложняется высоким межчастичным трением. Уменьшение размера частиц до 10-50 нм ведет к резкому возрастанию числа контактов на единицу объема и усилению адгезионного взаимодействия. Электростатическое притяжение в наносистемах становится сопоставимым с внешними механическими силами [122, 123, 125, 134]. Это объясняет низкую прессуемость нанопорошков диоксида циркония без использования специальных добавок или методов динамической активации, а также стабилизацию плотности компактов на сравнительно низком уровне (35-45 % от теоретической) [120, 130].

В современной технологии для преодоления указанных барьеров применяются различные методы приложения нагрузки:

1. Одноосное статическое прессование в жестких пресс-формах – наиболее распространенный метод, эффективность которого, однако, снижается при росте дисперсности из-за пристеночного трения [125, 135, 136].

2. Холодное изостатическое прессование (ХИП) – обеспечивает равномерное всестороннее сжатие, минимизируя внешнее трение, но часто не способно разрушить внутренние связи в жестких агрегатах [120, 124, 137].
3. Многостадийное (циклическое) компактирование. В исследовании [138] предполагается, что последовательное приложение нагрузки с промежуточной деструкцией прессовки (двухстадийное прессование) может способствовать разрушению агломератных каркасов. Однако практическая реализация таких схем для нанопорошков сопряжена с риском «запирания» поровых газов и формирования дефектов, что требует детального экспериментального изучения.

Таким образом, сложность достижения структурной однородности прессовок при использовании традиционных схем компактирования диктует необходимость применения методов высокоэнергетического воздействия на порошок, среди которых определяющее положение занимает механическая активация [88, 93].

1.3.3 **Термическое спекание в технологии керамических материалов**

Традиционный способ изготовления изделий на основе диоксида циркония представляет собой классическую технологическую последовательность, в которой итоговая микроструктура и фазовый состав материала формируются в результате термического воздействия на предварительно скомпактированное порошковое тело. Переход от стадии компактирования к стадии спекания является критическим моментом технологии: именно на этом этапе дефекты упаковки, сформированные при прессовании (градиенты плотности, межагломератные пустоты, закрытая пористость), либо нивелируются за счет диффузионного массопереноса, либо превращаются в неустранимые макродефекты готового изделия [106, 107, 109, 120, 121, 131, 132, 139, 140, 141].

Связующим звеном между прессованием и спеканием является топология порового пространства компакта. В нанодисперсных системах ZrO_2-$3Y_2O_3$ спекание протекает не в однородной среде, а в иерархически организованном каркасе, где мелкие внутриагломератные поры обладают избыточным

капиллярным давлением и стремятся к быстрому исчезновению, в то время как крупные межагломератные поры могут выступать в роли стоков для вакансий, замедляя общее уплотнение. Также известно, что формирование структурных дефектов, вызванных присутствием в компакте областей различной плотности, может вызывать ухудшение свойств керамики даже при уменьшении размеров частиц [94, 95, 96, 106, 107, 120, 121, 124, 131, 132, 139, 140, 142]. Таким образом, эффективность керамического способа напрямую зависит от способности выбранного температурно-временного режима нагрева преодолеть структурную неоднородность прессовки.

Само спекание является процессом самопроизвольного превращения пористого компакта в плотное поликристаллическое тело под действием термической активации. Движущей силой этого процесса является стремление системы к минимизации избыточной свободной энергии за счет сокращения площади межфазных границ. Для нанодисперсных систем, обладающих колоссальным запасом поверхностной энергии, потенциал к спеканию теоретически очень высок, однако его реализация на практике ограничивается конкуренцией между процессами уплотнения и роста зерен.

Согласно классическим моделям Гегузина Я.Е., массоперенос осуществляется по нескольким механизмам: поверхностная, зернограничная и объемная диффузия, а также вязкое течение. Для нанокерамики решающее значение имеет соотношение скоростей этих механизмов. Поверхностная диффузия, активирующаяся при относительно низких температурах, часто приводит к «неуплотняющему спеканию» – огрублению структуры и росту перешейков между частицами без общей усадки. Это явление снижает движущую силу процесса до того, как вступают в действие механизмы зернограничной диффузии, ответственные за реальное уплотнение.

В этой связи в современном материаловедении особое внимание уделяется кинетике нагрева. Традиционные режимы с малыми скоростями (2-10 °С/мин) способствуют длительному пребыванию системы в области «неуплотняющего

спекания», что ведет к потере активности поверхности наночастиц. Использование повышенных скоростей нагрева, порядка 30-100 °С/мин, позволяет реализовать эффект кинетической активации. Механизм данного эффекта заключается в минимизации времени пребывания системы в температурном интервале активного протекания поверхностной диффузии, что позволяет сохранить высокую плотность дефектов и избыточную энергию поверхности наночастиц до начала процессов интенсивной объемной консолидации. Это инициирует сверхраннюю усадку и позволяет получить высокоплотную керамику с сохранением наноразмерного зерна.

Однако при работе с сильно агломерированными порошками керамический способ сталкивается с проблемой запирания поровых газов [143]. При этом уменьшение размеров частиц способствует к агломерации [73, 107, 120, 121, 124, 131, 132, 139, 140, 142]. При быстром замыкании каналов пор внутри жестких агрегатов давление газа начинает уравновешивать капиллярное давление спекания, что останавливает уплотнение. Этот физический барьер диктует необходимость поиска альтернативных методов энергетического воздействия, способных интенсифицировать диффузию во всем объеме материала, минуя ограничения традиционного печного нагрева.

1.3.4 **Радиационно-термический способ получения керамики**

Наряду с традиционными и активационными методами термического спекания, в последние десятилетия активно развивается направление высокоэнергетической консолидации порошковых материалов. Радиационно-термическое спекание (РТС) представляет собой инновационный метод, основанный на одновременном тепловом и радиационном воздействии высокоэнергетического потока заряженных частиц, как правило, ускоренных электронов [144, 145, 146]. В отличие от традиционного керамического способа, где нагрев осуществляется за счет теплопроводности и конвекции, РТС характеризуется объемным выделением энергии непосредственно в материале. Это позволяет достигать экстремально высоких скоростей нагрева (до нескольких

сотен градусов в минуту) и инициировать специфические радиационно-стимулированные процессы, недоступные при обычном термическом обжиге [146, 147].

Физическая природа интенсификации спекания при РТС в диэлектрических материалах, к которым относится частично стабилизированный диоксид циркония, связана с диссипацией энергии ускоренных электронов. При прохождении пучка через порошковое тело энергия электронов расходуется на ионизацию атомов, возбуждение электронной подсистемы и создание короткоживущих радиационных дефектов [148]. Согласно данным [149], основным фактором интенсификации массопереноса при РТС является радиационно-стимулированная диффузия. Суть этого явления заключается в генерации неравновесной концентрации вакансий и межузельных атомов в зонах межчастичных контактов под действием электронной бомбардировки. Это существенно снижает энергетический барьер миграции ионов и ускоряет «залечивание» пор уже на ранних стадиях процесса.

Особую роль в радиационных технологиях играет эффект ионизации [149]. В нанодисперсном диоксиде циркония электронный пучок инициирует перезарядку дефектов и изменение валентного состояния ионов на поверхности наночастиц. Это приводит к возникновению дополнительных кулоновских сил притяжения в зонах контактов, что способствует более быстрой перегруппировке частиц и их сближению [150-151]. Для систем, характеризующихся исходной фазовой нестабильностью, ионизационные эффекты пучка электронов могут выступать катализатором механохимической гомогенизации, ускоряя вхождение ионов иттрия в кристаллическую решетку ZrO_2 и обеспечивая полную стабилизацию тетрагональной фазы при более низких температурах, чем в условиях термического спекания.

Важным преимуществом использования ускорителей электронов непрерывного действия, таких как серия ЭЛВ-6, является возможность точного управления мощностью поглощенной дозы [152, 153]. Высокая проникающая способность электронов с энергией до 5 МэВ обеспечивает равномерный прогрев

образцов и минимизирует температурные градиенты, которые часто являются причиной растрескивания нанокерамики при быстром нагреве.

Особое место в развитии радиационно-термических технологий занимает использование ускорителей электронов непрерывного действия серии ЭЛВ-6, разработанных в Институте ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН. Технические характеристики данных установок, в частности, энергия электронов в диапазоне 1,2–1,5 МэВ и высокая мощность пучка (до 100 кВт), позволяют реализовывать режимы спекания с уникальными параметрами тепловых полей. В отличие от импульсных ускорителей, непрерывный пучок обеспечивает стабильный подвод энергии, что критически важно для предотвращения термических ударов в хрупких керамических заготовках на основе диоксида циркония.

Специфика формирования температурного поля при РТС заключается в том, что источником тепла является не внешняя среда, а диссипация энергии пучка ускоренных электронов за счет ионизационных потерь и возбуждения электронной подсистемы непосредственно в объеме материала. Согласно расчетам, при энергии 1,4 МэВ глубина проникновения электронов в прессовку из диоксида циркония плотностью около 3 г/см^3 составляет несколько миллиметров, что сопоставимо с размерами исследуемых образцов. Это обуславливает инверсный профиль температур: в процессе нагрева температура в центре образца может превышать температуру на поверхности из-за радиационных потерь последней. Такой объемный характер нагрева минимизирует внутренние напряжения, характерные для термического спекания, где поверхность всегда перегрета относительно ядра [149].

Важным аспектом, определяющим преимущество РТС для нанодисперсных систем, является синергетический эффект радиационного и термического воздействий. При высоких плотностях тока электронного пучка в диэлектрической керамике возникает эффект «радиационного отжига» дефектов, который протекает одновременно с их генерацией. В работах [154, 155] показано, что это приводит к

динамическому равновесию концентрации вакансий на уровне, значительно превышающем термодинамически равновесный. Для порошков, обладающих рыхлой структурой и высокой удельной поверхностью, такой избыток вакансий становится решающим фактором, ускоряющим массоперенос по границам зерен и обеспечивающим достижение высокой плотности при сокращении времени изотермической выдержки.

Однако при переходе к системам, характеризующимся жесткой агрегатной структурой, проявляется ограничение метода РТС. Высокая интенсивность электронной бомбардировки может вызывать локальную перегрузку межзеренных контактов внутри прочных агрегатов, что ведет к их преждевременному спеканию (запиранию агрегата) до завершения процесса общей усадки каркаса.

Таким образом, радиационно-термический способ является не просто альтернативой традиционному обжигу, а самостоятельным методом физико-химической активации вещества. Его эффективность напрямую зависит от технологической предыстории порошка (метода получения), что диктует необходимость проведения сравнительных исследований ТС и РТС для материалов, полученных из различных прекурсоров.

1.4 Постановка цели и задач исследования

В соответствии с представленными в литературном обзоре данными керамика на основе иттрий-стабилизированного диоксида циркония является востребованным конструкционным и функциональным материалом с уникальным сочетанием механико-физических свойств. К настоящему времени выполнен большой объем исследований по проблемам, связанным с изучением ее структуры и свойств. В частности, получены закономерности изменения физических свойств в зависимости от химического и фазового составов, микроструктуры.

Однако, как следует из анализа современного состояния вопроса (п. 1.1-1.3), достижение теоретической плотности при сохранении наноразмерного состояния зерна остается сложной научно-технической задачей. Основные трудности

консолидации нанопорошков связаны с их неустранимой агломерацией, которая формируется на стадиях химического синтеза и высокотемпературного отжига.

Востребованность циркониевой керамики ставит на повестку дня применение для ее производства высокоэффективных, высокопроизводительных методов синтеза порошкового сырья, разработки технологических режимов получения из него высококачественной керамики, в том числе с применением активационных методов спекания, в частности в пучке ускоренных электронов.

Несмотря на значительный прогресс в разработке методов интенсификации спекания (таких как использование высоких скоростей нагрева и радиационно-термических воздействий), в литературе практически отсутствуют систематические данные о сравнительной эффективности этих подходов для порошков с различной «агломератной предысторией». Также не до конца изучен вопрос влияния корреляции между химической предысторией прекурсоров (анионным составом нитратных и хлоридных систем) и эффективностью последующих методов активации. Выяснение закономерностей того, как морфология и прочность агломератов, заложенные на стадии осаждения, определяют синергетический отклик системы при радиационно-термическом воздействии, является ключом к созданию управляемой технологии нанокерамики.

В связи с вышесказанной целью диссертационного исследования является разработка технологии получения керамических материалов на основе иттрий-стабилизированного диоксида циркония, из порошков, синтезированных методом соосаждения из нитратных и хлоридных исходных компонентов, с использованием термического и радиационно-термического способов спекания.

Для достижения цели решались следующие **задачи**:

1. Исследование влияния природы исходных прекурсоров (нитратных и хлоридных солей) и режимов предварительной термомеханической обработки на дисперсность, фазовый состав и морфологию агломератов синтезированных нанопорошков диоксида циркония.

2. Установление закономерностей формирования механических и теплофизических свойств керамики в зависимости от вида используемых прекурсоров, параметров кристаллизационного отжига порошков, режимов их механической активации и условий статического прессования.
3. Выявление специфических особенностей процессов консолидации и фазовой стабилизации нанокерамики в условиях радиационно-термического спекания непрерывным пучком ускоренных электронов с энергией 1,4 МэВ.
4. Сравнительный анализ эффективности термического и радиационно-термического методов спекания для получения высокоплотной наноструктурной керамики из порошков с различной агломератной предысторией.
5. Разработка практических рекомендаций по выбору оптимальных технологических схем подготовки и спекания нанопорошков диоксида циркония, полученных методом соосаждения.

2 Характеристика исходных материалов, методы исследования и методология работы

В данной главе приведено описание исходных прекурсоров, методики синтеза порошковых систем и технологических параметров получения керамических материалов. Для решения поставленных задач и обеспечения достоверности научных результатов реализован комплексный подход, основанный на сочетании современных методов анализа фазового состава, микроструктуры и морфологии синтезированных порошков с физическими методами исследования механических и теплофизических свойств керамики.

2.1 Описание прекурсоров

В работе исследовались нанопорошки частично стабилизированного иттрием диоксида циркония состава ZrO_2-3 мол. % Y_2O_3, синтезированные методом химического соосаждения из водных растворов солей. Метод основан на осаждении смеси солей требуемых металлов при их нейтрализации щелочным агентом. Рассматривались два типа порошков, различающиеся природой прекурсоров: полученные из нитратов (цирконила азотнокислого двухводного $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ («ч.д.а.» ТУ 6-09-1406-76) и нитрата иттрия шестиводного $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ («ч.д.а.» ТУ 6-09-4676-78)) и из хлоридов (оксихлорида циркония $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ («ч.д.а.» ГОСТ 9336-75) и хлорида иттрия $YCl_3 \cdot 6H_2O$ («ч.д.а.» ТУ 6-09-04-192-77)). В обоих случаях в качестве осадителя использовался 25 % водный раствор аммиака $NH_3 \cdot H_2O$ квалификации «ч.д.а.» (ГОСТ 3760-79).

2.2 Синтез гидроксидов циркония и иттрия методом соосаждения из водных растворов нитратных и хлоридных солей

Технологическая схема синтеза порошков обоих типов полностью идентична и представлена на рисунке 2.1.



Рисунок 2.1 – Технологическая схема синтеза порошков.

Все этапы синтеза, за исключением термической сушки, осуществлялись при комнатной температуре. Соотношение исходных компонентов рассчитывалось исходя из стехиометрического состава системы ZrO_2 (97 мол.%) – Y_2O_3 (3 мол.%). Приготовление растворов исходных солей и промывка осадка производились дистиллированной водой. Полноту удаления остаточных нитрат- или (и) хлорид-ионов контролировали фотометрическим методом с салициловой кислотой (ФР.1.31.2007.03766). Сушку полученного продукта проводили на эмалированных подложках в сушильном шкафу ШС 80-01 СПУ в атмосфере воздуха.

Выбранный метод соосаждения характеризуется отсутствием необходимости в дорогостоящих прекурсорах и специализированном оборудовании, а также

низким энергопотреблением. Данные преимущества в сочетании с технологической простотой обеспечивают высокую масштабируемость процесса для промышленного производства.

2.3 Методика изготовления керамических образцов

Объектом исследования в настоящей работе являлась керамика на основе диоксида циркония, частично стабилизированного оксидом иттрия. Образцы изготавливали из порошков, синтезированных по методике изложенной в п. 2.2. Исследовались как исходные порошки, так и прошедшие стадии термической и механической обработки (п. 3.2 и 4.1). Отжиг производили в высокотемпературной муфельной печи СНОЛ 12/16 [156]. Программа отжига для всех порошков идентична: нагрев до требуемой температуры, изотермическая выдержка 1 час, охлаждение до 300 °С, свободное остывание с печью до комнатной температуры. Скорость нагрева и охлаждения – 10 °С/мин.

Формование опытных образцов осуществляли по традиционной керамической технологии методом холодного одноосного прессования на лабораторном гидравлическом прессе ПГР-10. Порошок засыпали в цилиндрическую пресс-форму диаметром 9 мм. Давление прессования варьировалось в диапазоне 140-1080 МПа. Для уменьшения пристеночного трения применяли графитовую смазку. Механическую активацию порошков производили путем сухого помола в высокоэнергетической шаровой мельнице Retsch Emax («Retsch», Германия) с использованием мелющих тел из диоксида циркония (d = 10 мм).

Спекание керамики выполняли термическим и радиационно-термическим методами. Для термического спекания использовались устройства двух типов: механический дилатометр Dil402C с фиксацией кинетики усадки и в муфельной печи СНОЛ 12/16. Режим спекания: температура 1000-1400 °С, выдержка один час, скорость нагрева и охлаждения 10 °С/мин.

Радиационно-термическое спекание в пучке электронов осуществляли на ускорителе непрерывного действия ЭЛВ-6 (ИЯФ СО РАН, г. Новосибирск). Процесс проводили при температурах 1000-1400 °С с выдержкой в течение одного часа при энергии электронов 1,4 МэВ. Скорость нагрева составляла 30 °С/мин, охлаждения – 20 °С/мин.

2.4 Методы исследования и методики определения свойств

2.4.1 Рентгенофазовый анализ

Рентгенодифракционный анализ используется для идентификации и количественного анализа кристаллических фаз в исследуемых материалах. В основу метода положено явление дифракции рентгеновского излучения на кристаллической решетке вещества. Взаимодействие излучения с электронами исследуемого материала вызывает образование вторичных отклоненных пучков. Когерентные пучки интерферируют и усиливают отраженный сигнал. Регистрация значений интенсивности рассеянного пучка при изменении угла между образцом и первичным потоком позволяет получить так называемую дифрактограмму. Положения пиков дифрактограммы определяются межплоскостными расстояниями, а их интенсивности – параметрами элементарной ячейки вещества образца. Индивидуальность этих значений для каждой фазы позволяет идентифицировать вещество путем сравнения результатов измерения с эталонными дифрактограммами. При наличии в материале нескольких фаз его дифрактрограмма является суммой дифрактограмм каждой из фаз.

Неоднородность химического состава, различие в размерах кристаллитов, дефектообразование и прочие факторы приводят к формированию индивидуальных физических особенностей материалов. Эти явления в совокупности с так называемыми инструментальными эффектами вызывают снижение интенсивности и уширение пиков дифрактограмм относительно эталонов. Математическая обработка результатов измерений позволят разделить вклад различных факторов в формирование микроструктуры образца. Наибольшее

распространение для обработки рентгенодифракционных измерений получил метод Ритвельда, принцип которого состоит в использовании независимых измерений интенсивности в каждой точке дифрактограммы. Полученный набор точек описывается аналитическими функциями, параметры которых учитывают вклад структурных, приборных и других характеристик. Уточнение параметров функций для подгонки к результатам измерения проводится нелинейным методом наименьших квадратов. Результатом обработки является оценка размеров кристаллитов и упругих деформаций в материале.

В данной работе рентгенофазовый анализ (РФА) производился на рентгеновском дифрактометре ARL X'tra (Thermo Fisher Scientific, Швейцария), оснащенном полупроводниковым водоохлаждаемым Si (Li) детектором Пельтье. Съемка велась на монохроматизированном CuKα-излучении в вертикальной геометрии Брэгга-Брентано. Использование горизонтального предметного столика обеспечивало стабильное положение порошковых проб в процессе измерения. Регистрация данных проводилась в диапазоне углов $2\theta = (15\text{-}90)°$ с шагом сканирования 0,02°. Точность позиционирования гониометра составляла ± 0,00025°.

Идентификация кристаллических фаз осуществлялась путем сопоставления экспериментальных данных с эталонными дифрактограммами международной базы PDF-4+ (ICDD). В качестве структурных моделей использовались данные для тетрагональной (№ 01-070-6627) и моноклинной (№ 04-013-6951) модификаций диоксида циркония. Количественный фазовый анализ и уточнение структурных параметров проводились полнопрофильным методом Ритвельда в программном комплексе Powder Cell 2.4.

2.4.2 **Термогравиметрия и дифференциально-сканирующая калориметрия**

При изменении температуры в веществе происходят физические и химические превращения, сопровождающиеся переходом энергии из одних видов в другие. Эти переходы сопровождаются тепловыми эффектами, которые могут

быть зафиксированы при помощи приборов. Под термическим анализом понимают группу методов, основанных на количественном измерении физических величин, наблюдаемых при изменении температуры исследуемого образца в определенной атмосфере. Краткая характеристика методов этой группы, используемых в настоящей работе, приведена ниже.

При проведении термогравиметрического анализа фиксируется изменение массы вещества от температурно-временного режима и состава газовой атмосферы. В ходе исследования производится нагревание (охлаждение) образца по заданной температурной программе в печи термогравиметрического анализатора. Изменение температуры фиксируется термопарой, а массы – весами. Конструкция прибора позволяет одновременно получать кривые изменения массы (термогравиметрическая кривая – ТГ) и скорости изменения массы (дифференциальная термогравиметрическая кривая – ДТГ) то есть производную массы по температуре.

В методе дифференциальной сканирующей колориметрии измеряется разность температур между тиглями с исследуемым веществом и с веществом-эталоном. Количественные характеристики тепловых эффектов (экзотермических и эндотермических), сопровождающих изменение температуры образца, рассчитываются по площади пиков на кривой ДСК.

Исследования проводились на термическом анализаторе STA 449C Jupiter (Netzsch-Gerätebau GmbH, Германия). Чувствительность весовой системы составляет 0,1 мкг, разрешение ДСК-сенсора – 1 мкВт. Измерения выполнялись в контролируемой газовой атмосфере с получением зависимостей изменения массы (ТГ), скорости изменения массы (ДТГ) и теплового потока (ДСК) от температуры. Внешний вид установки представлен на рисунке 2.2.



Рисунок 2.2 – Синхронный термический анализатор STA 449C Jupiter

Для идентификации состава выделяющихся газообразных продуктов термический анализатор сопряжен с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403C Aëlos (Netzsch-Geratebau GmbH, Германия). Транспортировка выделяющихся газов осуществлялась через обогреваемый до 300 °C капилляр, что исключает конденсацию летучих компонентов (см. рисунок 2.2). Масс-спектрометрический анализ проводился в диапазоне атомных масс 1-300 а.е.м. с пределом детектирования до 1 ppm. Объединение методов СТА и МС позволило обеспечить детальную интерпретацию тепловых эффектов и установить температурные интервалы удаления функциональных групп и примесных соединений.

2.4.3 **Дилатометрия**

Группа дилатометрических методов предназначена для фиксации изменения размеров исследуемого образца при изменении внешних условий: электрических и магнитных полей, ионизирующих излучений, температуры.

Процессы термического расширения и кинетика усадки компактных керамических образцов при спекании исследовались методом высокотемпературной дилатометрии. Измерения проводились в воздушной атмосфере на прецизионном дилатометре DIL 402C (Netzsch-Gerätebau GmbH, Германия). Внешний вид установки показан на рисунке 2.3.

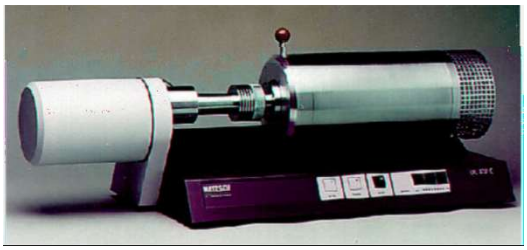


Рисунок 2.3 – Дилатометр DIL402C

Конструкция прибора с горизонтальным расположением образца и цифровым сенсором перемещения позволяет фиксировать изменение линейных размеров с разрешением до 0,125 нм. В данной работе дилатометрический анализ применялся для определения температурных интервалов интенсивного уплотнения, установления температур начала и окончания спекания синтезированных материалов.

Измерения выполнялись в температурном диапазоне от комнатной до 1400 °C при скоростях нагрева 10 °C/мин. Обработка результатов проводилась с использованием специализированного пакета программ Netzsch Proteus Analysis.

2.4.4 **Исследование микроструктуры методами электронной микроскопии**

Изучение микроструктуры твердых тел методами электронной микроскопии основано на взаимодействии материала образца с пучком ускоренных электронов с энергией 5-30 кВ. При этом регистрироваться могут различные отклики: рентгеновское излучение, отраженные, проходящие, вторичные электроны. В зависимости от метода формирования изображения различают сканирующую (СЭМ) и просвечивающую электронную микроскопию (ПЭМ). В просвечивающей микроскопии специальным детектором фиксируются электроны, прошедшие через образец. Интенсивность принятого сигнала пропорциональна числу электронов, прошедших заданный участок и, следовательно, толщине образца. Таким образом формируется карта рельефа сразу по всей исследуемой области. В методе СЭМ изображение формируется для каждой точки исследуемой области последовательно по мере движения сканирующего электронного пучка. Отсюда следует второе название метода – растровая электронная микроскопия. При этом

фиксируются вторичные электроны, которые генерируются в результате взаимодействия между падающими электронами и исследуемым веществом. Интенсивность сигнала, принятого детектором пропорциональна удаленности исследуемого участка от зонда (топографии поверхности) и природе участка образца (в меньшей степени). Таким образом проводя сканирование поверхности объекта электронным пучком можно получить карту рельефа исследуемой зоны.

Исследование морфологии синтезированных порошков, а также микроструктуры компактов и керамики проводилось методами СЭМ и ПЭМ. Комплексное использование данных методов позволило определить размеры первичных частиц, а также оценить степень и характер их агломерации.

Морфология порошковых систем исследовалась на сканирующем электронном микроскопе Philips SEM 515 (Нидерланды) и просвечивающем электронном микроскопе JEOL JEM-2100 (Япония). При подготовке образцов для ПЭМ использовалось ультразвуковое диспергирование порошков в среде 95 % этанола с последующим нанесением суспензии на медные сетки с углеродной подложкой.

Анализ микроструктуры и рельефа поверхности спеченных керамических материалов выполнялся на сканирующем электронном микроскопе TM-3000 (Hitachi, Япония). Для предотвращения накопления статического заряда на поверхность непроводящих керамических образцов методом катодного распыления наносилось тонкое проводящее покрытие (золото).

2.4.5 **Гранулометрический анализ порошков**

Гранулометрический состав порошков определяли методом лазерной дифракции, который основан на измерении распределения интенсивности рассеянного света при прохождении лазерного луча через диспергированный в жидкости образец в зависимости от угла рассеяния, длины волны и поляризации света. При использовании метода средним размером является значение диаметра эквивалентной сферы - это диаметр сферы, которая имеет такой же объем или вес,

что и реальная частица. Расчет распределения частиц по размерам происходит на основании теории светорассеяния Ми, пересчет объемного распределения в количественное – посредством уравнений Хэтча и Чоата.

Измерения выполнены на лазерном анализаторе размеров частиц SALD-7101 (SHIMADZU, Япония). В качестве дисперсной среды использовался изопропиловый спирт. Для обеспечения полноты деагломерации применялась двухстадийная ультразвуковая подготовка:

1. предварительное диспергирование навески в изопропиловом спирте в УЗ-ванне Град 28-35 (110 Вт, 35 кГц) в течение десяти минут;
2. дополнительная УЗ-обработка непосредственно в измерительной ячейке анализатора (40 Вт, 40 кГц) в режиме постоянной циркуляции суспензии.

2.4.6 **Методика определения плотности и пористости образцов**

Плотность порошковых компактов определялась геометрическим методом на основе их массы и линейных размеров. Плотность и пористость спеченных керамических образцов оценивались методом гидростатического взвешивания. Для исключения погрешностей, обусловленных наличием открытой пористости, образцы подвергались предварительному насыщению дистиллированной водой до достижения постоянной массы. Значения плотности и открытой пористости образца вычислялись по выражениям:

$$\rho = \frac{m_в \cdot \rho_ж}{m_в^ж - m_ж}, \tag{2.1}$$

$$\theta = \frac{m_в^ж - m_ж}{m_в - m_ж} \tag{2.2},$$

где $m_в$ - вес сухого образца в воздухе, $\rho_ж$ - плотность жидкости, $m_в^ж$ - вес образца насыщенного жидкостью на воздухе, $m_ж$ - вес образца при гидростатическом взвешивании в жидкости. Полная пористость определялась через отношение экспериментальной и теоретической плотностей по формуле:

$$\theta_{П} = 1 - \frac{\rho_{э}}{\rho_{T}} \tag{2.3}$$

Расчет теоретической плотности проводился на основании результатов рентгенофазового анализа по выражению:

$$\rho_{T} = \frac{1}{\frac{M_1}{\rho_1} + \frac{M_2}{\rho_2} + \frac{M_3}{\rho_3} + \ldots + \frac{M_n}{\rho_n}} \tag{2.4}$$

где M_n - доля вещества отдельной фазы, определяемая РФА; ρ_n - табличное значение плотности соответствующей фазы.

Измерения проводились на аналитических весах Shimadzu AUW-220D (точность ± 0,1 мг), укомплектованных специализированным набором для гидростатического взвешивания.

2.4.7 **Методика определения микротвердости**

Микротвердость спеченных керамических образцов (H_V) определялась методом статического вдавливания алмазной пирамиды Виккерса (угол между гранями 136°). Измерения проводились на полуавтоматическом микротвердомере ZHV1M (ZwickRoell GmbH & Co. KG, Германия).

Определение микротвердости методом Виккерса основано на вдавливании индентора в поверхность образца на определенное время. Размер полученного отпечатка определяется с помощью микроскопа.

Подготовка поверхности образцов включала многостадийную шлифовку и полировку до зеркального блеска с использованием алмазных суспензий, что необходимо для обеспечения четкости границ отпечатка. Испытания выполнялись при нагрузке 4,9 Н (500 г) и времени выдержки индентора 5 с.

Значение микротвердости рассчитывалось по отношению приложенной нагрузки к площади поверхности полученного отпечатка:

$$H_v = 0{,}1891\frac{P}{d^2} \quad (2.5)$$

где P – нагрузка на индентор, Н; d – среднее арифметическое длин диагоналей отпечатка, мм. Для получения статистически достоверных данных на каждом образце выполнялось не менее 10 инденторных уколов.

2.4.8 **Методика измерения коэффициента теплопроводности**

Температурная зависимость коэффициента теплопроводности (КТ) керамических материалов исследовалась в интервале 50-400 °С. Измерения проводились методом монотонного режима [157] на серийном измерителе ИТ–λ–400.

Процедура калибровки измерителя включала следующие этапы:

1. градуировку измерительных ячеек для определения аппаратных постоянных;
2. верификацию прибора с использованием государственных стандартных образцов (ГСО).

Для обеспечения идентичности условий теплообмена геометрические параметры исследуемых образцов соответствовали размерам эталонов. Относительная погрешность определения коэффициента теплопроводности во всем исследуемом диапазоне не превышала 10 %.

Для минимизации контактного термического сопротивления на границе «образец – поверхность ячейки» применялась высокодисперсная алюминиевая пудра. Достоверность результатов обеспечивалась проведением серии из не менее чем пяти параллельных экспериментов для каждого образца. Обработка первичных данных и расчет теплофизических характеристик осуществлялись в соответствии с методиками, изложенными в [158].

2.5 Методология диссертационного исследования

В основу работы положена гипотеза о реализации синергетического эффекта при консолидации систем на основе диоксида циркония, стабилизированного

оксидом иттрия. Предполагается, что сочетание предварительной деагломерационной обработки порошков и последующего радиационно-термического спекания в пучке высокоэнергетических электронов обеспечит интенсификацию процессов тепломассопереноса.

При этом предполагалось, что деагломерация и механическая активация позволяют повысить дисперсность и поверхностную энергию порошков, а, следовательно, увеличить их активность при спекании. Быстрый объемный нагрев в электронном пучке инициирует радиационные эффекты в электронной и ионной подсистемах материала, ускоряя диффузионное взаимодействие между частицами. Реализация этих процессов позволит снизить температуру спекания по сравнению с традиционным термическим нагревом и ограничить рекристализационный рост зерен. Совокупность указанных эффектов создает физико-химические предпосылки для формирования наноструктурного состояния керамики с улучшенными эксплуатационными характеристиками.

В работе были использованы следующие современные методы анализа: рентгенофазовый анализ, сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия; лазерная дифракция, гидростатическое взвешивание, термогравиметрия и дифференциально-сканирующая калориметрия, дилатометрия, микротвердометрия.

В соответствии с рабочей гипотезой составлена структурно-методологическая схема работы, представленная на рисунке 2.4.

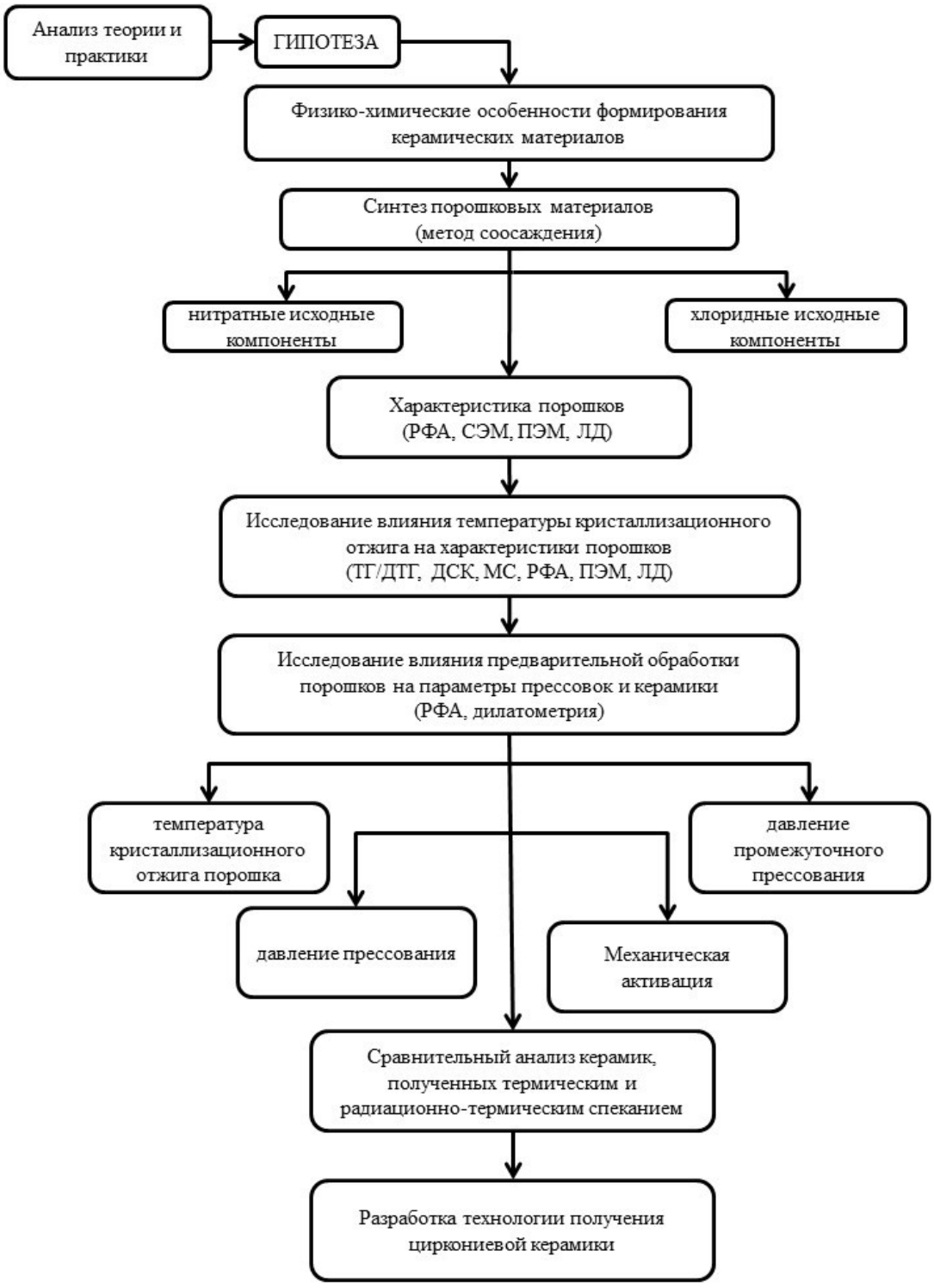


Рисунок 2.4 – Структурно-методологическая схема работы

3 Синтез циркониевых порошков методом соосаждения из нитратных и хлоридных прекурсоров

Как было показано в главе 1, физико-химические свойства прекурсоров и параметры синтеза оказывают значительное влияние на морфологию и активность порошковых систем при последующем спекании. Следовательно, решение основных задач данной работы требует комплексного изучения влияния природы исходных компонентов на структурно-морфологические характеристики синтезируемых порошков.

В данной главе представлены результаты исследований микроструктуры синтезируемых порошков, проведенных методами рентгенофазового анализа, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, лазерной дифракции.

3.1 Фазовый и дисперсный состав синтезированных порошков

Синтезированные порошки, независимо от вида используемых прекурсоров, представляют собой рентгеноаморфный твердый раствор на основе гидроксидов циркония и иттрия. Данные рентгенофазового анализа (рисунок 3.1) подтверждают отсутствие сформированной кристаллической структуры у образцов обоих типов.

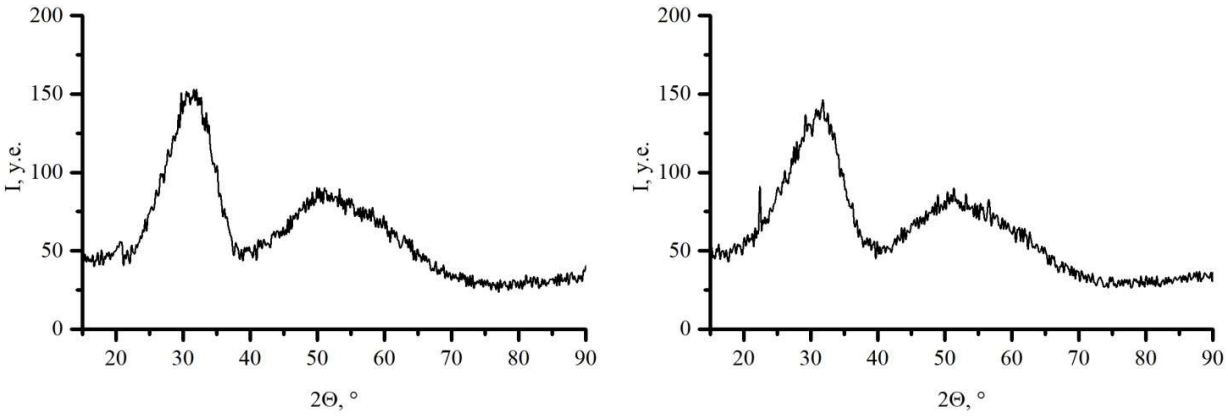


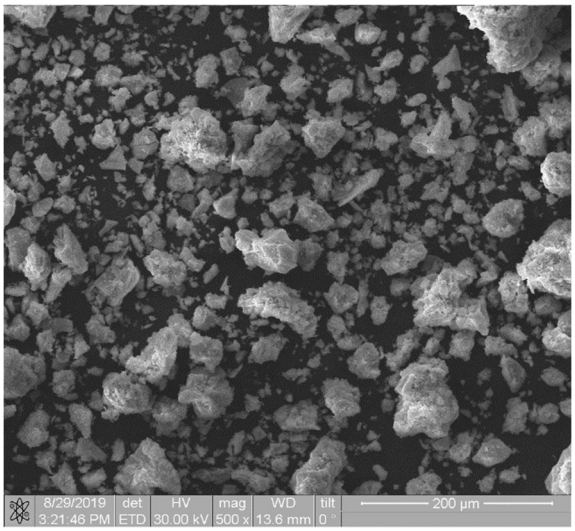
Рисунок 3.1 – Рентгенограммы порошков, синтезированных из нитратных (а) и хлоридных прекурсоров (б).

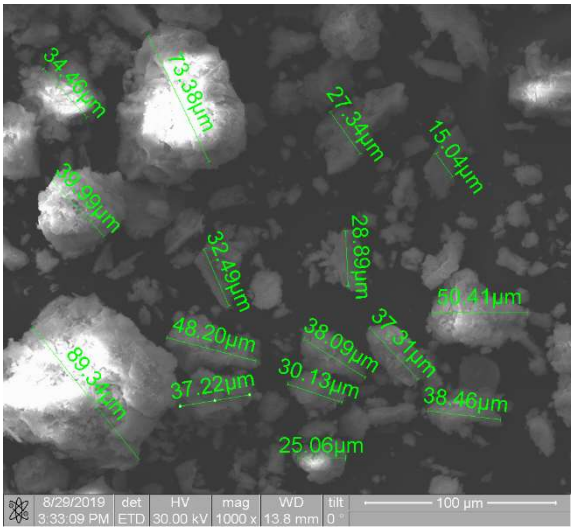
Анализ микрофотографий, полученных методом СЭМ (рисунок 3.2) показал, что для обоих порошков характерна выраженная агломерация. Агломераты

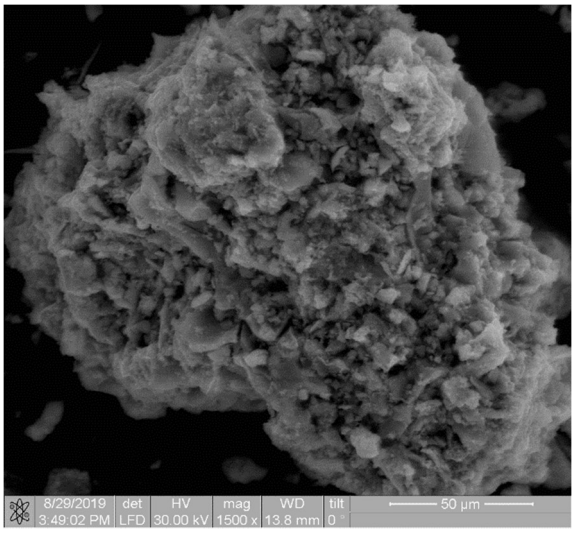
характеризуются отсутствием регулярной структуры, широким распределением по размерам и разнообразием форм. Их характерные размеры варьируются в диапазоне от 10 до более чем 200 мкм.

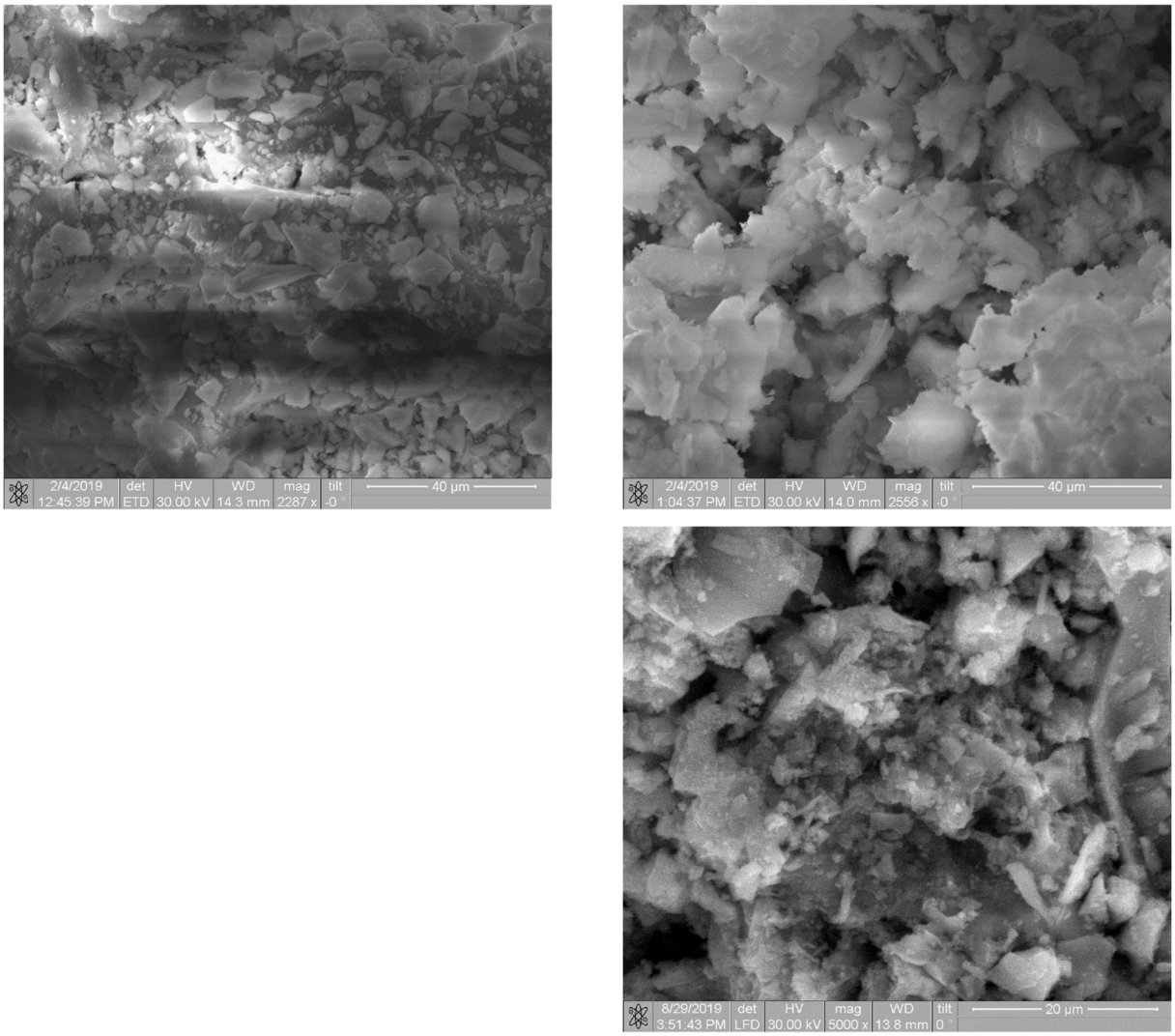
Формирование агломератов происходит в процессе синтеза порошка. Известно, что образующиеся при осаждении гидроксидов коллоидные частицы геля связаны через оксо- и гидрокси-группы, что способствует удержанию молекул воды в структуре геля. В процессе дегидратации (на этапе сушки) под действием капиллярных сил и высокого поверхностного натяжения происходит сближение частиц и образование жестких химических связей. Таким образом сформированная при соосаждении структура закрепляется в конечном продукте.

Дополнительное влияние на морфологию порошка оказывает стадия измельчения в агатовой ступке. Частицы нитратного порошка имеют осколочную форму, характерную для хрупкого разрушения, а хлоридного обладают более рыхлой, губчатой структурой (рисунок 3.2). Это позволяет предположить меньшую прочность агломератов в порошках, синтезированных из хлоридных прекурсоров. Как будет показано далее, морфология и прочность агломератов существенно влияют на прессуемость порошков, определяя плотность и однородность компактов.


8/29/2019
3:21:46 PM
det
ETD
HV
30.00 kV
mag
500 x
WD
13.6 mm
tilt
0 °
200 µm


34.40µm
73.38µm
27.34µm
15.04µm
39.99µm
32.49µm
28.89µm
50.41µm
48.20µm
38.09µm
37.31µm
89.34µm
37.22µm
30.13µm
38.46µm
25.06µm
8/29/2019
3:33:09 PM
det
ETD
HV
30.00 kV
mag
1000 x
WD
13.8 mm
tilt
0 °
100 µm

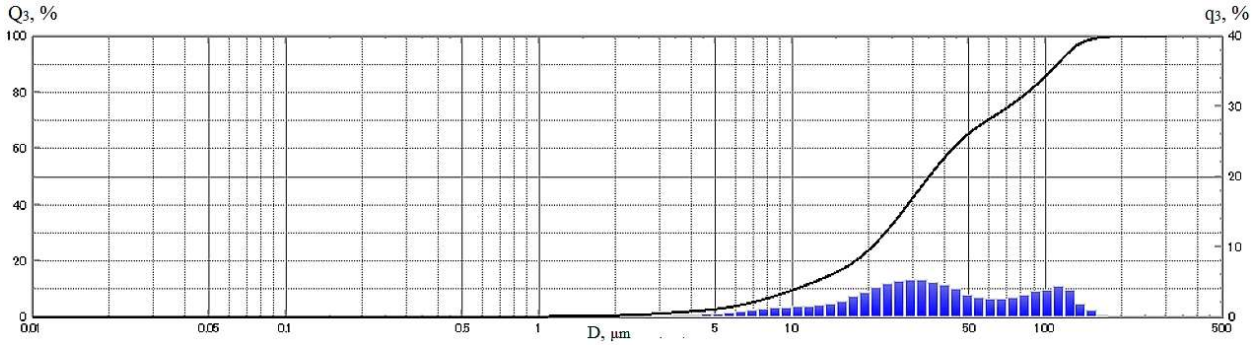

8/29/2019
3:49:02 PM
det
LFD
HV
30.00 kV
mag
1500 x
WD
13.8 mm
tilt
0 °
50 µm



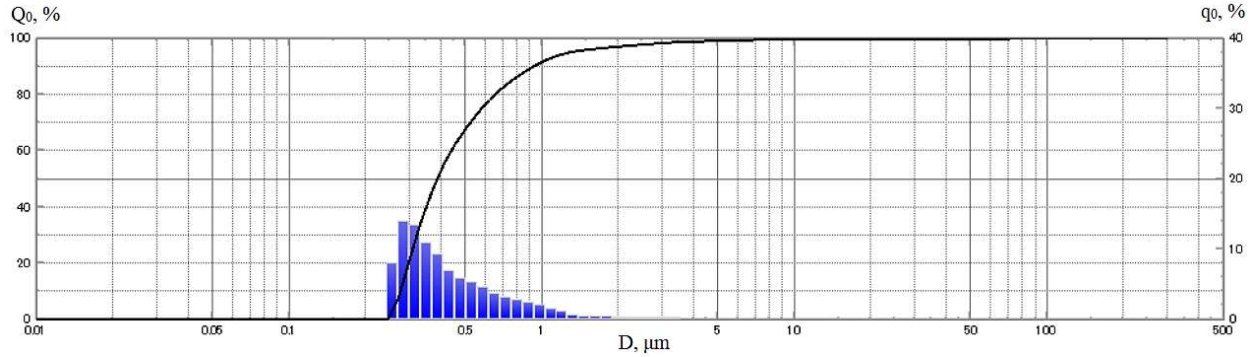
а б

Рисунок 3.2 – Микрофотографии сканирующей электронной микроскопии порошков, синтезированных из нитратных (а) и хлоридных (б) прекурсоров.

Наличие крупных агломератов в порошках, синтезированных из нитратных прекурсоров, подтверждается данными лазерной дифракции (рисунок 3.3).



а

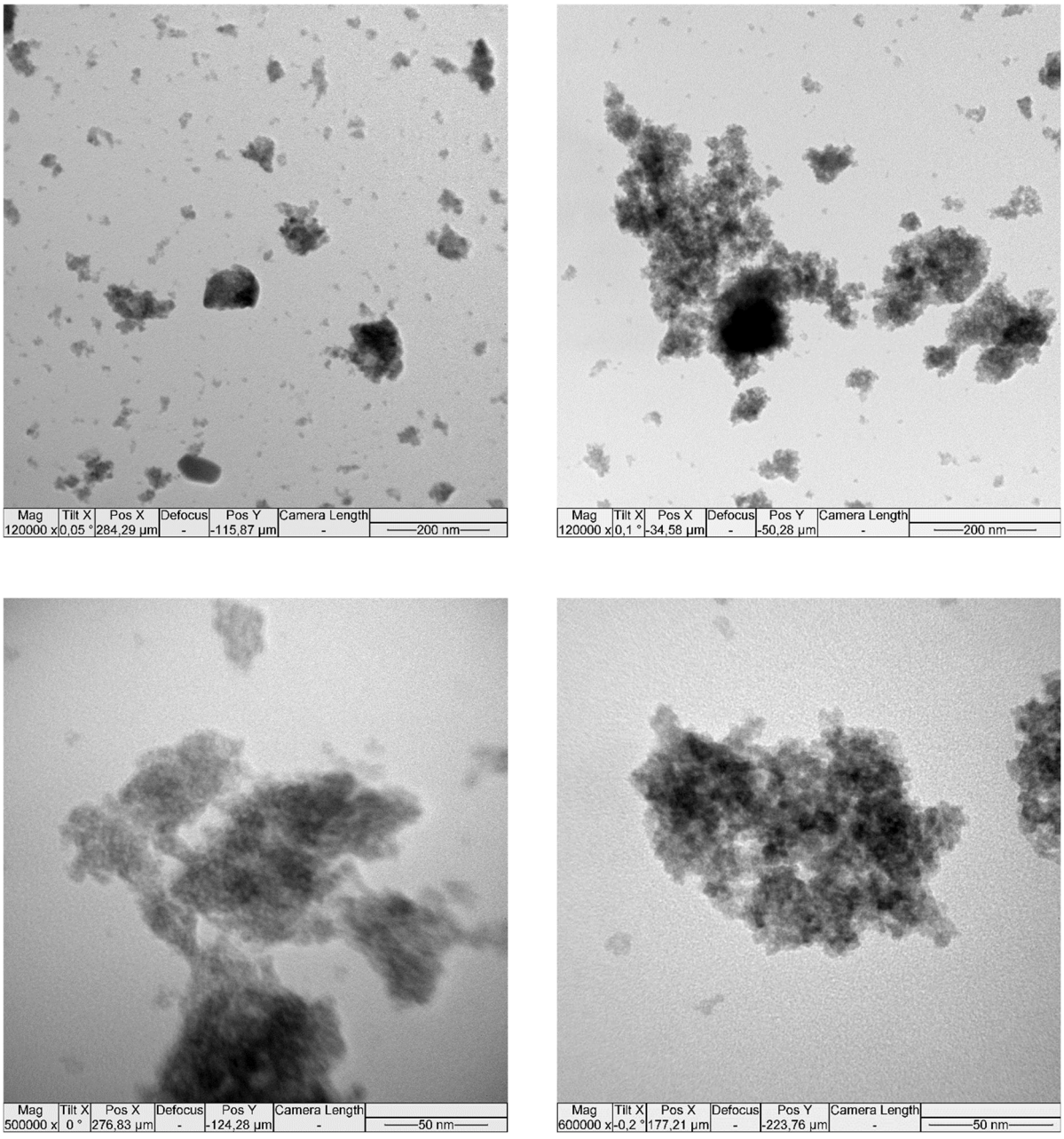


б

Рисунок 3.3 – Дифференциальное и интегральное распределение частиц по размерам для порошка, синтезированного из нитратных прекурсоров (а – объемное, б – количественное), D – эквивалентный размер частиц, мкм; Q_3 – объемная доля частиц с размером D и менее, %; q_3 – количество частиц с размером менее D, отнесенное к общему количеству частиц, %; Q_0 – количественная доля частиц с размером D и менее, %; q_0 – количество частиц с размером менее D, отнесенное к общему количеству частиц, %

Согласно результатам анализа, для порошка, синтезированного из нитратных прекурсоров, характерно бимодальное распределение по объему с максимумами в диапазонах 5-50 мкм и 50-100 мкм. Модальный размер частиц составил d_{50} = 34,4 мкм, массовые вклады указанных фракций сопоставимы и составили 65 и 35 % соответственно. В то же время количественное распределение является унимодальным с d_{50} = 0,385 мкм. Сопоставление этих данных позволяет сделать вывод, что более 90 % общего числа частиц имеют субмикронный размер (менее 1 мкм), однако свыше 90 % массы порошка сосредоточено в крупных агрегатах с эквивалентным диаметром более 10 мкм.

На рисунке 3.4 представлены микрофотографии, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Для подготовки проб порошки подвергались ультразвуковому диспергированию (100 Вт, 35 кГц, 10 минут) в среде 95 % этанола. Сравнение данных СЭМ (рисунок 3.2) и ПЭМ (рисунок 3.4) показывает, что ультразвуковая обработка способствует эффективному разрушению агломератов. По результатам ПЭМ, независимо от выбора прекурсора, частицы порошка имеют размер ~100 нм и представляют собой объединения первичных частиц размером порядка нескольких нанометров. Таким образом, синтезированные порошки являются нанодисперсными и потенциально пригодны для получения наноструктурированной керамики при условии снижения их агломерированности.



а б

Рисунок 3.4 – Микрофотографии просвечивающей электронной микроскопии порошков, синтезированных из нитратных (а) и хлоридных (б) прекурсоров

3.2 Влияние температуры кристаллизационного отжига на свойства порошков ZrO_2–$3Y_2O_3$, полученных из нитратных и хлоридных прекурсоров

3.2.1 Термический анализ синтезированных порошков

Согласно результатам, представленным в п. 3.1, независимо от типа исходных веществ синтезированные порошки представляют собой рентгеноаморфные гидратированные соединения циркония и иттрия. Для использования в технологическом процессе необходимо перевести их в кристаллическую форму с требуемым фазовым состоянием. Проведение спекания без предварительной термической обработки нецелесообразно, так как неконтролируемые фазовые превращения и интенсивная дегидратация могут привести к возникновению избыточных внутренних напряжений, трудно контролируемой неравномерной усадке и нарушению целостности изделия.

Формирование целевой кристаллической структуры ZrO_2 в продуктах соосаждения происходит при термическом воздействии. В связи с этим следующим этапом работы стало изучение температурных интервалов протекания физико-химических процессов при нагреве порошков методами синхронного термического анализа и масс-спектрометрии.

Составы порошковых образцов для исследований и их прекурсоры представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Наименования порошковых образцов и их прекурсоры

Шифр	Прекурсоры
N1	$ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O + Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$
H1	$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O + YCl_3 \cdot 6H_2O$

Анализ термогравиметрических (ТГ) и дифференциальных термогравиметрических (ДТГ) кривых показал, что процесс нагрева для обоих образцов сопровождается значительной потерей массы (рисунок 3.5). В интервале температур 60-300 °С ТГ кривые практически идентичны, что связано с общим

процессом дегидратации образовавшегося рентгеноаморфного гидратированного оксида циркония состава $ZrO_2 \cdot nH_2O$ [159].

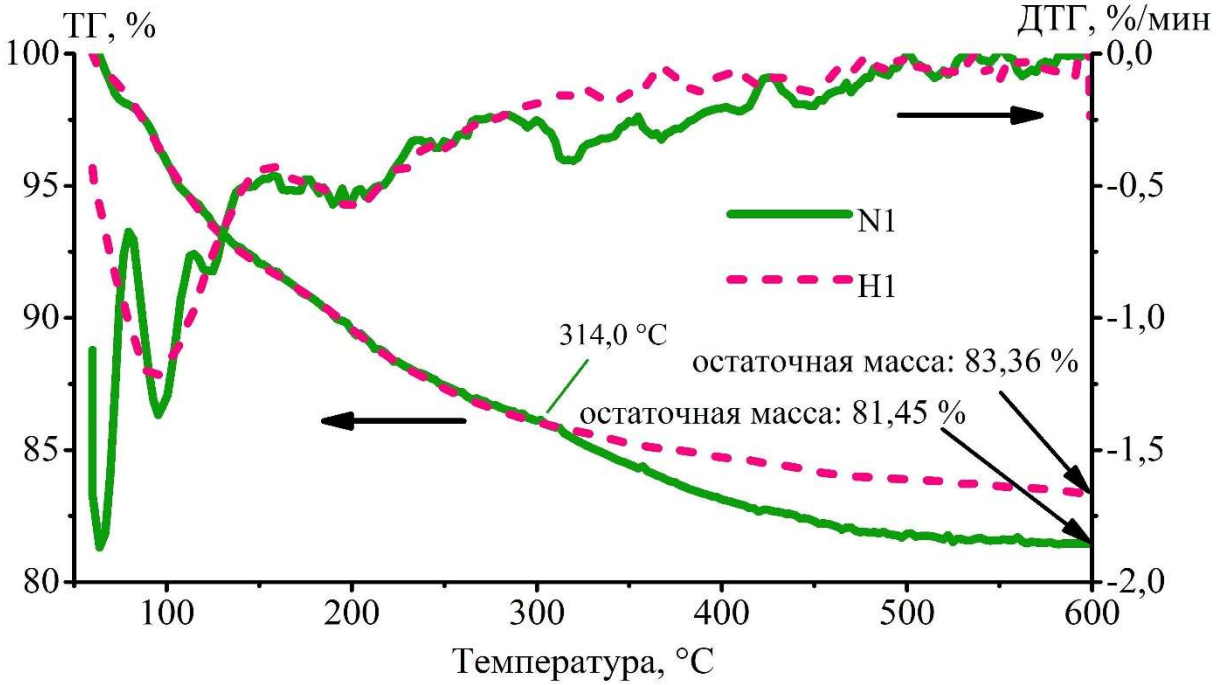


Рисунок 3.5 – ТГ-ДТГ кривые для образцов N1 и H1

В диапазоне 300-500 °C падение массы порошка N1 происходит значительнее, чем для H1. Так как технологическая схема синтеза порошков полностью идентична, можно предположить, что расхождение ТГ/ДТГ кривых обусловлено разложением остаточного азотсодержащего соединения, специфического для нитратных прекурсоров и требующего более высоких температур для удаления. Следовательно, химический состав исходных реагентов оказывает влияние на процессы, происходящие в изучаемых порошках при нагревании в диапазоне температур выше 300 °C. Также, согласно данным ТГ анализа, термическое разложение гидроксидов и основная потеря массы для обоих исследуемых образцов практически завершается при температуре 500 °C. Остаточная масса для H1 (83,36 %) выше, чем для N1 (81,45 %), что подтверждает наличие различных остаточных примесей или различия в исходном составе гидратированных соединений.

Более полная характеристика процессов, происходящих при нагревании синтезированных порошков, может быть получена по результатам дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и МС-анализа, данные которых (рисунки 3.6, 3.7) свидетельствуют о протекании ряда последовательных эндо- и экзотермических стадий. При этом качественно характер протекающих процессов не зависит от типа порошка. На кривых ДСК наблюдаются два эндотермических пика. Первый минимум в диапазоне 50-150 °C соответствует удалению физически адсорбированной воды в виде молекул (H_2O, $m/z = 18$, рисунок 3.7). Пик для N1 при ~80 °C менее интенсивен, чем для H1, что может указывать на различия в морфологии или степени гидратации исходных осадков. Также из рисунка 3.7 видно, что выделение воды в образце H1 происходит менее интенсивно по сравнению с образцом N1. Оба этих фактора могут быть объяснены установленной ранее в данной работе губчатой морфологией частиц порошка, синтезированного из хлоридных прекурсоров.

Вторая группа пиков в диапазоне 150-400 °C связана с разложением структурно-связанных гидроксильных групп (OH^-, $m/z = 17$, рисунок 3.7) и остаточных солей. Эндотермические пики, вызванные термическим разложением перекрываются экзотермическим максимумом, соответствующим началу кристаллизации ZrO_2. Кристаллизация ZrO_2 в обоих типах порошка протекает по ступенчатому механизму и характеризуется серией последовательных экзотермических эффектов (рисунок 3.6), накладывающихся на эндотермические процессы дегидратации. В интервале температур 180-400 °C кристаллизуется мелкодисперсная фракция частиц. Формирование основного объема кристаллической фазы происходит при T≈450 °C, что сопровождается интенсивным узким экзотермическим максимумом (рисунок 3.6), свидетельствующим о высокой скорости фазового превращения при данной температуре.

Полное удаление воды достигается при температуре около 450 °C. Пик около 300 °C более выражен для образца N1. Это коррелирует с более высокой потерей

массы в этом диапазоне на кривой ТГ (рисунок 3.5), а также выходом в диапазоне температур 300-500 °С оксида азота (NO, m/z = 30, рисунок 3.7) и подтверждает термодеструкцию нитратсодержащих остатков.

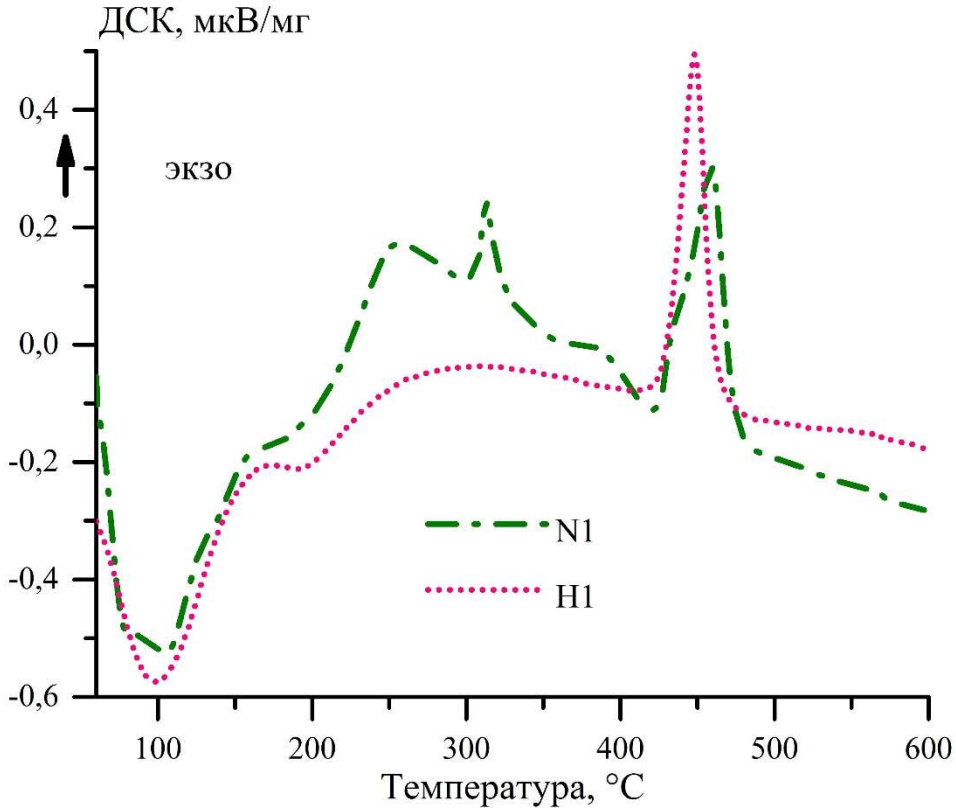
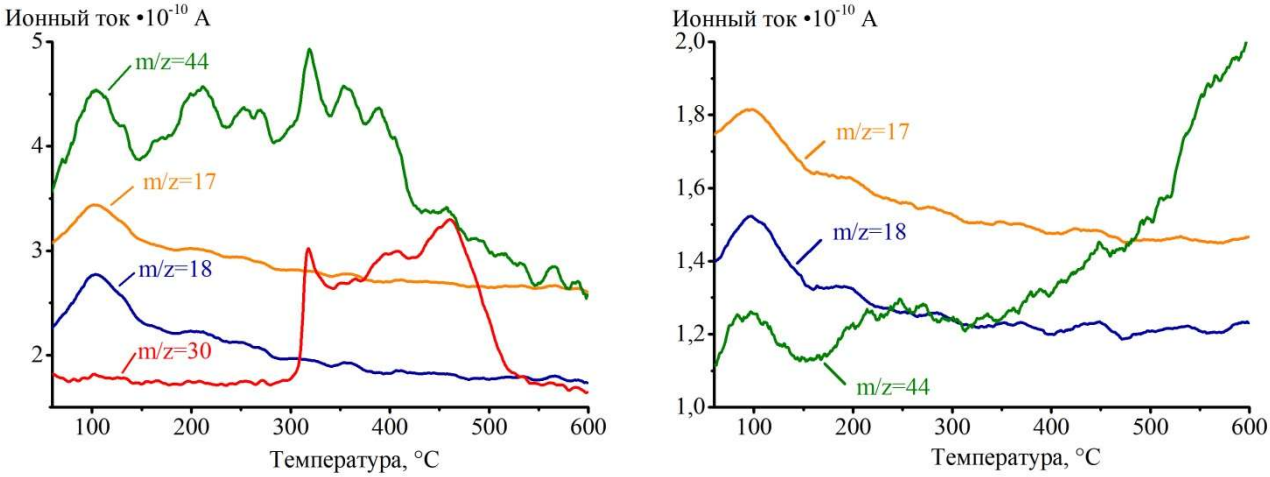


Рисунок 3.6 – ДСК кривые для образцов N1 и H1



а б

Рисунок 3.7 – Результаты МС-анализа для образцов N1 (а) и H1 (б)

Также обращает на себя внимание тот факт, что для порошков обоих типов при нагревании характерно выделение CO_2 (m/z = 44). В дальнейшем при росте температуры наблюдется различное поведение кривых. Для образца N1 выход углекислого газа завершается при температуре ~ 500 °C, в то время как для H1 выход газа увеличивается вплоть до 600 °C.

Так как в исходных прекурсорах углерод отсутствует, источником его появления является хемосорбция диоксида углерода из атмосферы воздуха с образованием на поверхности наночастиц высокостабильных карбонатных групп. Образец H1, обладающий более рыхлой «губчатой» морфологией (п. 3.1) и, соответственно, более высокой концентрацией активных центров, сорбирует большее количество CO_2, что требует повышения температуры отжига до 600 °C для деструкции поверхностных карбонатов и их полного удаления.

3.2.2 Рентгенофазовый анализ порошков, отожженных при различных температурах

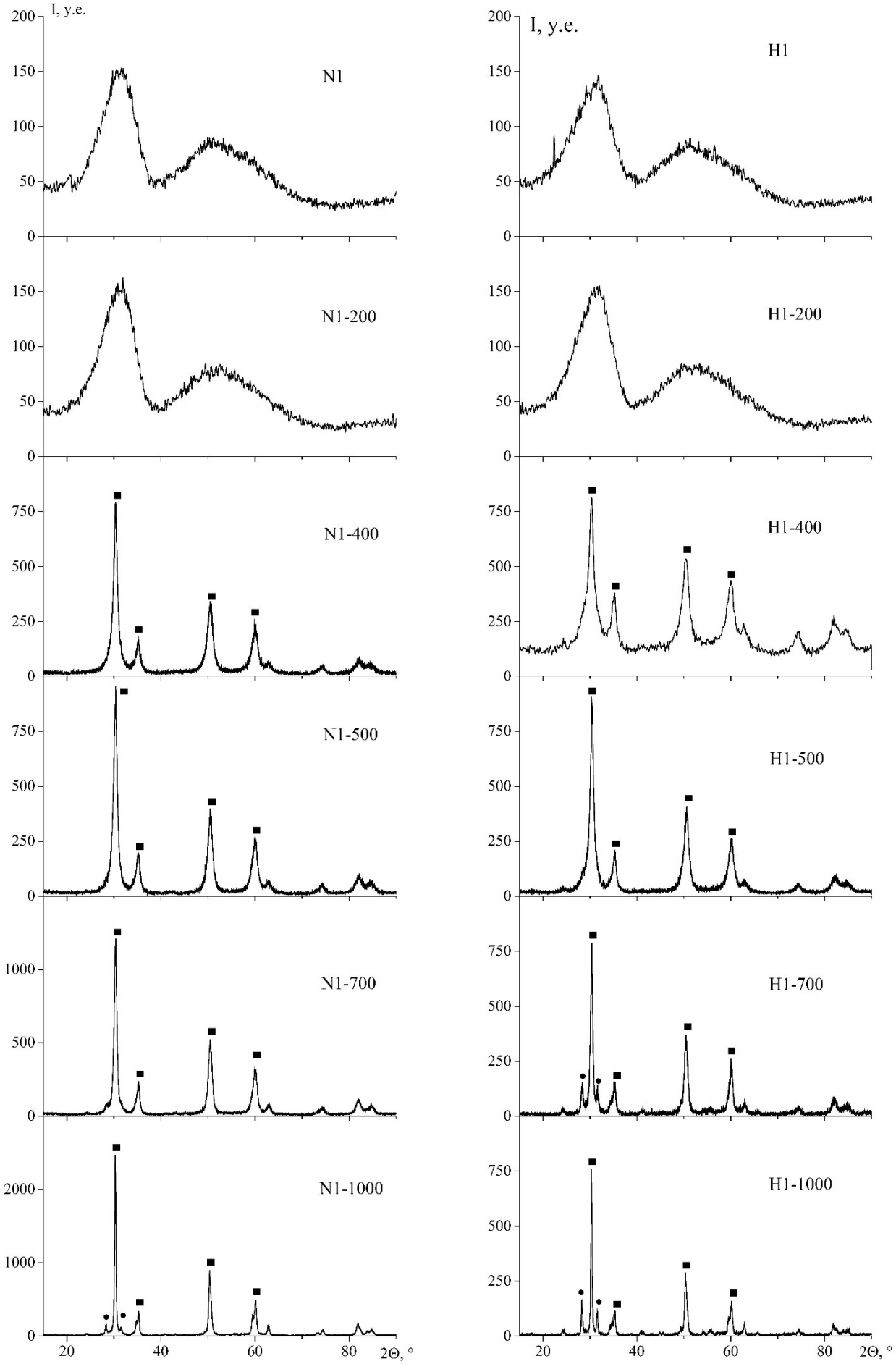
В данном разделе представлены результаты анализа влияния температуры кристаллизационного отжига ($T_{отж}$) на фазовый состав, структуру и микроструктурные параметры порошков, полученных методом соосаждения из нитратных и хлоридных прекурсоров.

Методика отжига порошков рассмотрена в п. 2.3 настоящей работы, шифры исследуемых порошковых образцов представлены в таблице 3.2, где N1 и H1 обозначают прекурсоры из нитратов цирконила ($ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$) и хлоридов цирконила ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) соответственно. Дифрактограммы для различных $T_{отж}$ показаны на рисунке 3.8, численные данные по фазовому составу и параметрам кристаллической решетки приведены в таблицах 3.3 и 3.4.

Таблица 3.2 – Обозначения порошковых образцов, полученных при различных температурах кристаллизационного отжига

Шифр		**Температура отжига, °C**
1*	2*	
N1	H1	0

N1-200	H1-200	200
N1-400	H1-400	400
N1-500	H1-500	500
N1-700	H1-700	700
N1-1000	H1-1000	1000
1* - синтезированы из $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ и $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 2* - синтезированы из $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O + YCl_3 \cdot 6H_2O$		


I, y.e.
N1
N1-200
N1-400
N1-500
N1-700
N1-1000
H1
H1-200
H1-400
H1-500
H1-700
H1-1000
2Θ, °

а б

Рисунок 3.8 – Рентгенограммы порошков, синтезированных из нитратных (а) и хлоридных (б) прекурсоров при различных температурах кристаллизационного отжига. (■ – t-ZrO_2, ● – m-ZrO_2)

Таблица 3.3 – Зависимость фазового состава и параметров кристаллической решетки порошка, синтезированного из нитратных прекурсоров, от температуры кристаллизационного отжига (L – средний размер ОКР; Δd/d – значения микронапряжений, t, m – тетрагональная и моноклинная фазы ZrO_2)

$T_{отж}$, °C	**фазы**	**содержание фаз, масс.%**	**параметры решетки, Å**	**L, нм**	**$\Delta d/d \cdot 10^{-3}$**
400	t	84	a = 3,6124 c = 5,1597	15	2,3
	m	16	a = 5,1912 b = 5,1520 c = 5,3415	12	2,3
500	t	100	a = 3,6073 c = 5,1933	10	3,5
700	t	100	a = 3,6300 c = 5,1790	8	5,0
1000	t	87	a = 3,6108 c = 5,1696	31	1,7
	m	13	a = 5,1372 b = 5,2158 c = 5,3277	18	1,2

Таблица 3.4 – Зависимость фазового состава и параметров кристаллической решетки порошка, синтезированного из хлоридных прекурсоров, от температуры кристаллизационного отжига (L – средний размер ОКР; Δd/d – значения микронапряжений, t, m – тетрагональная и моноклинная фазы ZrO_2)

$T_{отж.}$, °C	**фазы**	**содержание фаз, масс.%**	**параметры решетки, Å**	**L, нм**	**$\Delta d/d \cdot 10^{-3}$**
400	t	70	a = 3,5989 c = 5,1702	13	6,2
	m	30	a = 5,1352 b = 5,1695 c = 5,3366	4	7,9

Продолжение Таблицы 3.4

500	t	87	a = 3,6022 c = 5,1675	14	7,0
	m	13	a = 5,1458 b = 5,1992 c = 5,3314	12	1,0
700	t	76	a = 3,6151 c = 5,1752	20	1,8
	m	24	a = 5,1614 b = 5,2163 c = 5,3274	22	1,8
1000	t	72	a = 3,6081 c = 5,1700	42	1,6
	m	28	a = 5,1558 b = 5,2135 c = 5,3169	35	0,8

Согласно представленным данным, при температуре отжига 400 °C независимо от природы прекурсора, порошки представляют собой двухфазную смесь тетрагональной (t-ZrO_2) и моноклинной (m-ZrO_2) модификаций диоксида циркония. При этом доля t-ZrO_2 выше в образцах, полученных из нитратов, во всем исследованном диапазоне температур отжига.

Повышение $T_{ОТЖ}$ до 500 °C сопровождается практически одинаковым увеличением доли тетрагонального ZrO_2 для порошков обоих типов, а также ростом микронапряжений. Дальнейшее повышение $T_{ОТЖ}$ вызывает резкое увеличение содержания m-ZrO_2 с одновременным снижением значений микронапряжений. Для нитратных прекурсоров это наблюдается при 1000 °C, для хлоридных – при более низкой температуре 700 °C.

Установленные изменения фазового состава могут быть объяснены следующими механизмами.

1. Кристаллизация (180-450 °C). Как установлено ранее по данным ДСК, в диапазоне 180-400 °C происходит кристаллизация мелкодисперсной фракции частиц ZrO_2. Массовая кристаллизация при $T_{ОТЖ} \approx 450$ °C характеризуется

увеличением доли более совершенной тетрагональной структуры диоксида циркония. Данный механизм фазообразования соответствует правилу ступенчатых переходов Оствальда [160].

2. Термостимулированный переход. Дальнейшее повышение $T_{ОТЖ}$ вызывает термостимулированный фазовый m→t переход внутри отдельных частиц порошка. Поскольку этот переход сопровождается снижением объема, происходит увеличение внутренних механических напряжений в кристаллитах.
3. Трансформационное упрочнение. При превышении предела прочности инициируется растрескивание агрегатов, сопровождающееся свойственным частично стабилизированному ZrO_2 трансформационным упрочнением. В результате развития микротрещин происходит обратный t→m переход, сопровождающийся увеличением объема и, следовательно, ростом среднего размера областей когерентного рассеяния (ОКР).

Тот факт, что для образцов, синтезированных из нитратных прекурсоров (N1), увеличение доли моноклинной фазы происходит при более высокой температуре (1000 °C), чем для хлоридных (H1, 700 °C), косвенно свидетельствует о большей прочности агрегатов в нитратных порошках.

Размеры ОКР для тетрагональной и моноклинной модификации изменяются по-разному. В диапазоне температур 400-700 °C наблюдается уменьшение размера ОКР. Так для образца N1 размер ОКР t-ZrO_2 снижается с 15 до 8 нм, достигая минимума. Можно предположить, что подводимая тепловая энергия расходуется преимущественно на завершение процессов кристаллизации ZrO_2 и накопление дефектов решетки (микронапряжений). Дальнейшее повышение температуры до 1000 °C вызывает интенсивный рост ОКР обеих фаз. Максимальный размер ОКР достигает 42 нм для t-фазы образца H1-1000 и 31 нм для t-фазы образца N1-1000. Это свидетельствует о спекании и укрупнении частиц при высоких температурах.

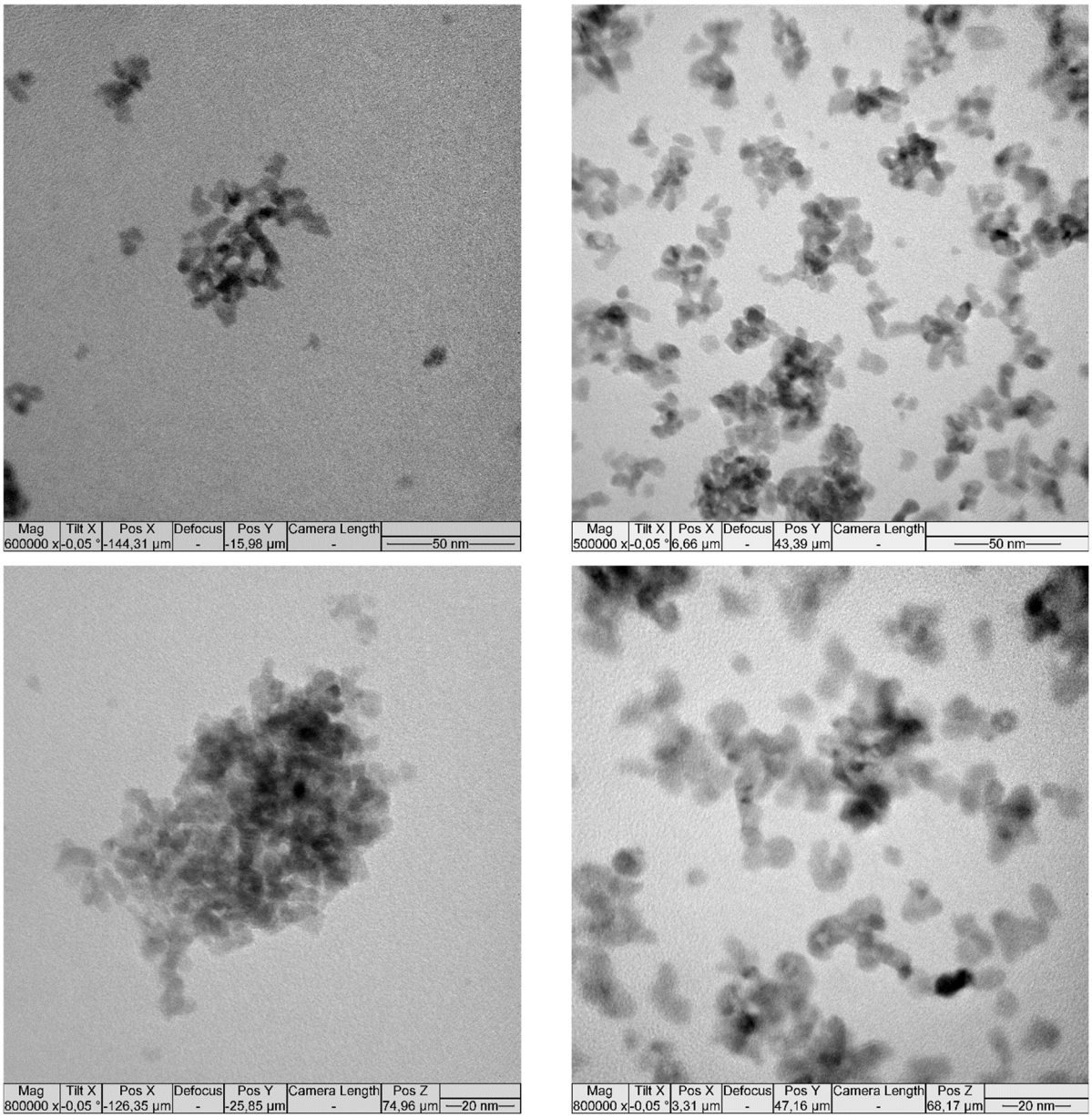
Параметры кристаллической решетки t и m фаз при повышении температуры изменяются нелинейно. Например, для образца N1 параметр *a* сначала

уменьшается, затем резко увеличивается при 700 °C, а параметр *c* ведет себя более плавно. Это может быть объяснено неравномерным термическим расширением и накоплением микронапряжений в процессе кристаллизации ZrO_2. При температуре отжига 1000 °C происходит релаксация внутренних напряжений, что сопровождается стабилизацией параметров решетки и их сближением со справочными значениями. Параметры решетки для порошков H1 при 400–500 °C демонстрируют несколько меньшие значения *a* и *c*, чем для N1, что коррелирует с более высокими значениями микронапряжений в этих образцах. Также различия в параметрах решетки между N1-1000 и H1-1000 могут быть связаны с различным содержанием остаточных примесей (азота в N1, хлора в H1), которые могут встраиваться в кристаллическую решетку, вызывая ее искажения.

Следовательно, как показано в п. 3.2.1, основная потеря массы, сопровождающая термическое разложение гидроксидов и удаление газообразных продуктов, завершается при температурах менее 500 °C. При этой же температуре завершаются процессы кристаллизации диоксида циркония. Следовательно, отсутствует необходимость в проведении отжига порошка при более высоких температурах. Превышение оптимального диапазона может приводить к нежелательному увеличению размеров отдельных частиц и образованию плотных агрегатов, что отрицательно сказывается на прессовании компактов и их последующем спекании.

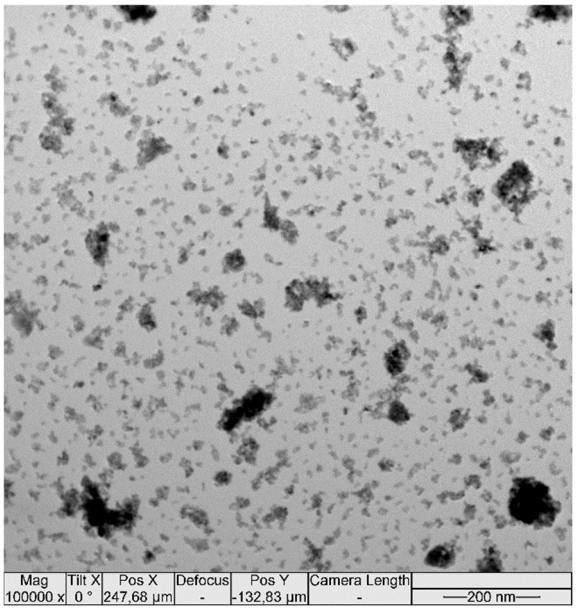
3.2.3 **Влияние температуры отжига на морфологию и микроструктуру порошков**

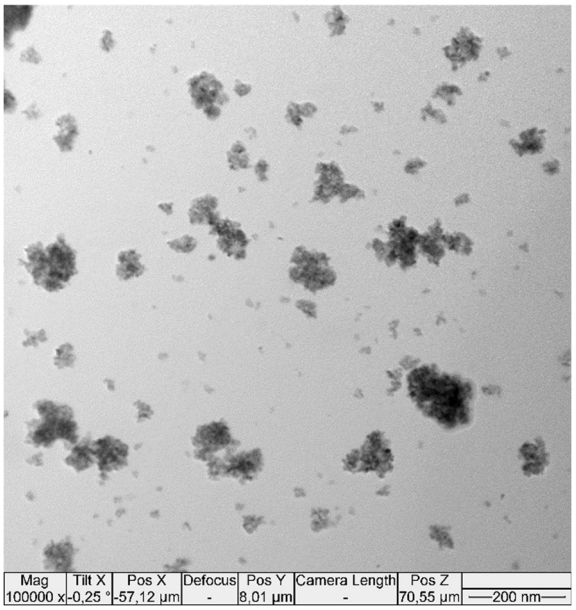
В данном разделе представлены результаты исследования влияния температуры кристаллизационного отжига $T_{ОТЖ}$ на морфологию частиц и микроструктуру порошков, синтезированных методом соосаждения из нитратных и хлоридных прекурсоров. Программа отжига приведена в п. 2.3. Для изучения морфологии использовались изображения просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), представленные на рисунках 3.9-3.11.

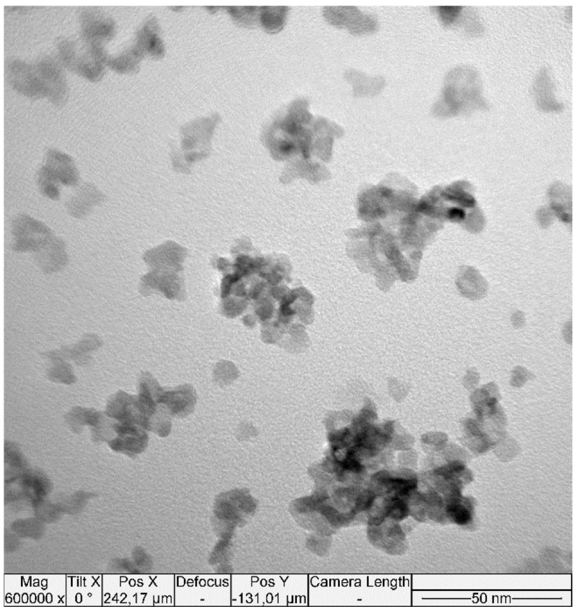


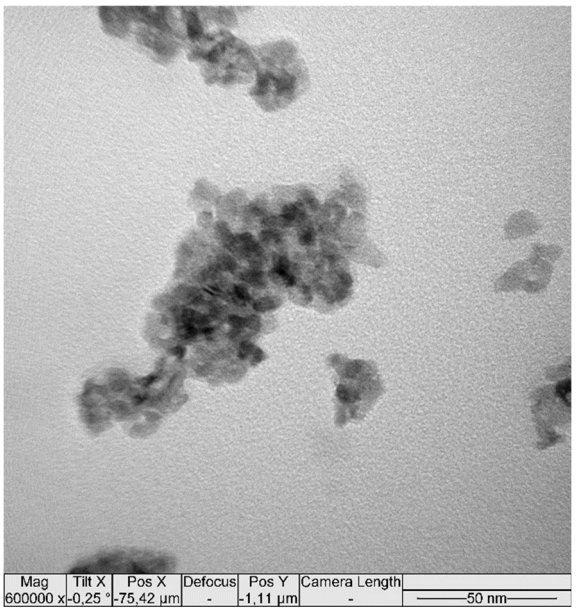
а б

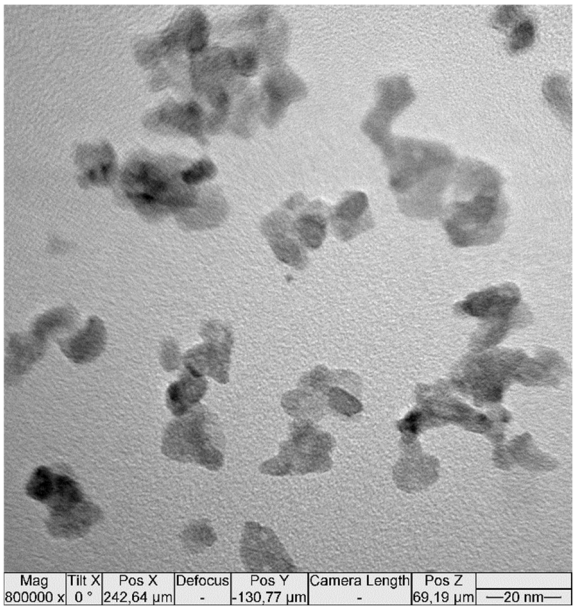
Рисунок 3.9 – ПЭМ изображения (при различном разрешении) порошков, соосажденных из нитратных (а) и хлоридных (б) прекурсоров, отожженных при 400 °С

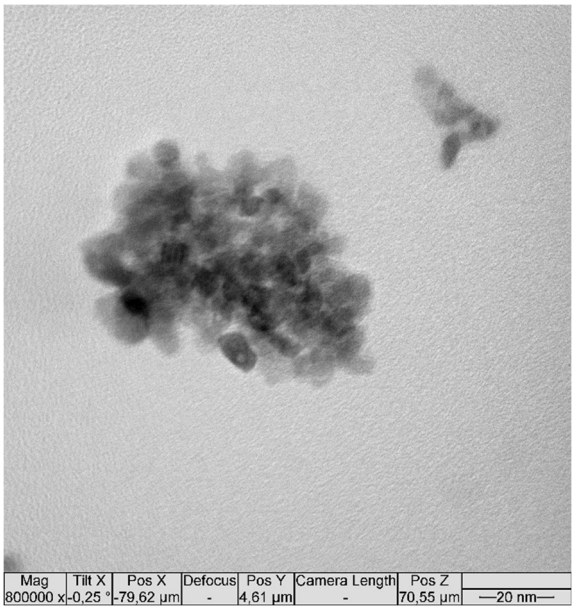

Mag Tilt X Pos X Defocus Pos Y Camera Length
100000 x 0 ° 247,68 µm - -132,83 µm -
200 nm


Mag Tilt X Pos X Defocus Pos Y Camera Length Pos Z
100000 x -0,25 ° -57,12 µm - 8,01 µm - 70,55 µm
200 nm


Mag Tilt X Pos X Defocus Pos Y Camera Length
600000 x 0 ° 242,17 µm - -131,01 µm -
50 nm

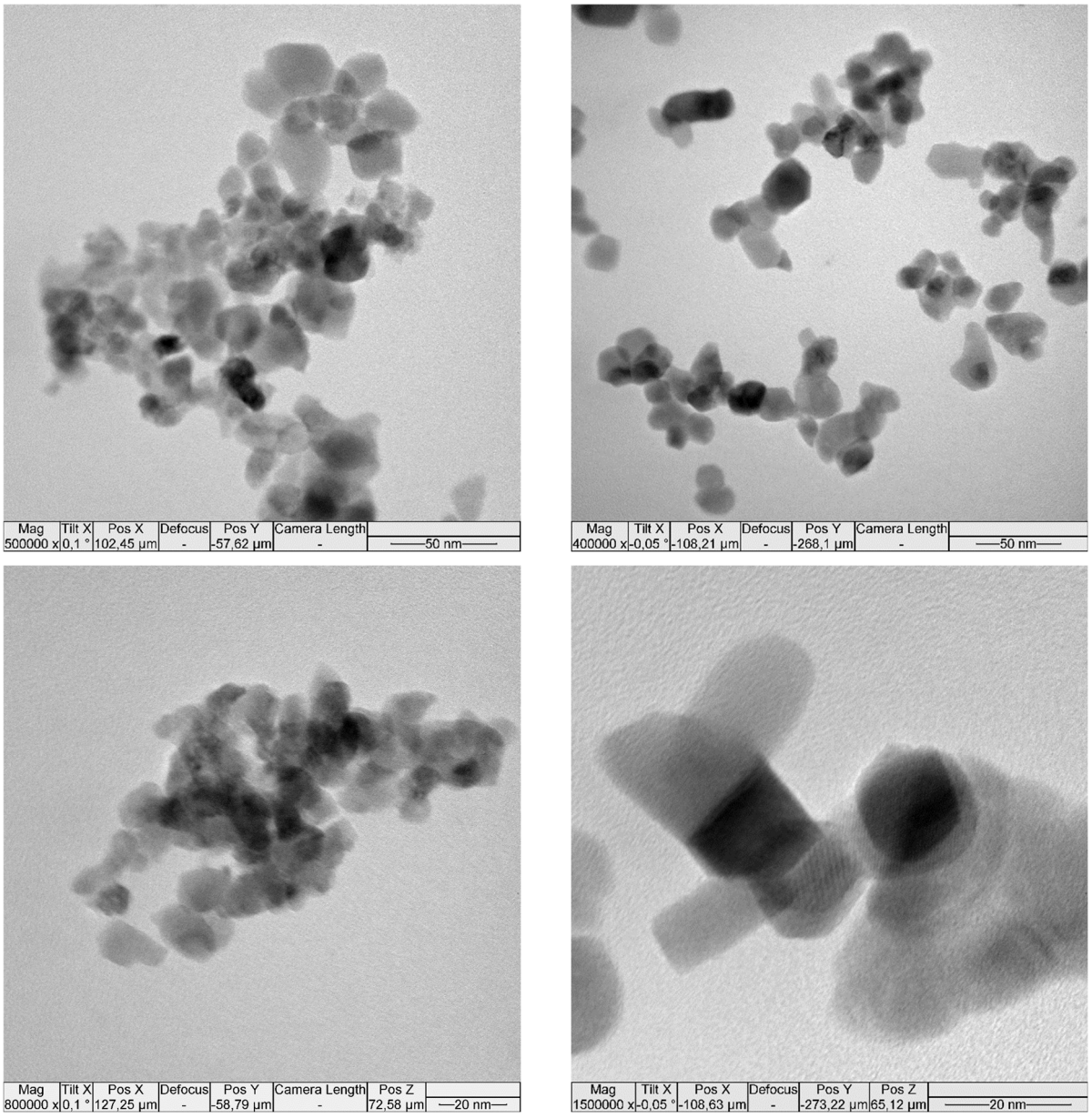

Mag Tilt X Pos X Defocus Pos Y Camera Length
600000 x -0,25 ° -75,42 µm - -1,11 µm -
50 nm


Mag Tilt X Pos X Defocus Pos Y Camera Length Pos Z
800000 x 0 ° 242,64 µm - -130,77 µm - 69,19 µm
20 nm


Mag Tilt X Pos X Defocus Pos Y Camera Length Pos Z
800000 x -0,25 ° -79,62 µm - 4,61 µm - 70,55 µm
20 nm

а б

Рисунок 3.10 – ПЭМ изображения (при различном разрешении) порошков, соосажденных из нитратных (а) и хлоридных (б) прекурсоров, отожженных при 500 °С



а б

Рисунок 3.11 – ПЭМ изображения (при различном разрешении) порошков, соосажденных из нитратных (а) и хлоридных (б) прекурсоров, отожженных при 700 °С

Для проведения исследований методом ПЭМ синтезированные порошки предварительно обрабатывались ультразвуком (100 Вт, 35 кГц, 10 минут) в среде

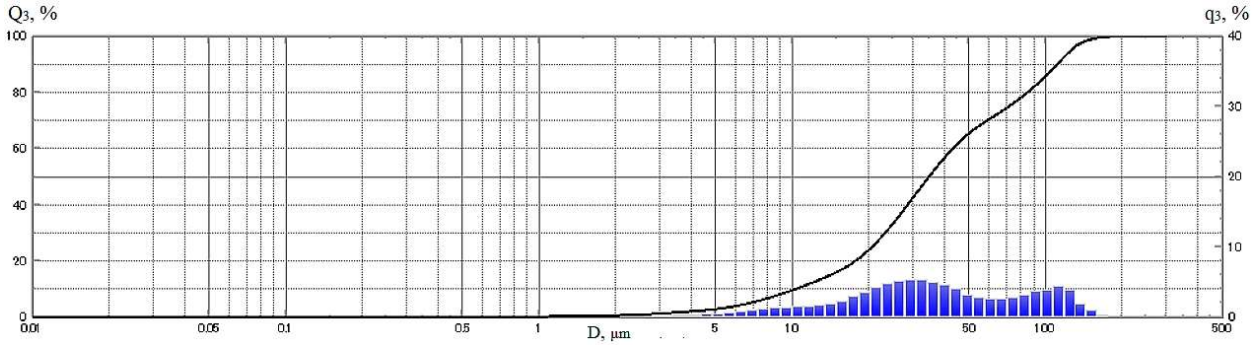
95 % этанола для получения данных о размере первичных частиц. Как видно из представленных микрофотографий исследуемые порошки состоят из отдельных частиц неправильной формы, объединенных в агломераты. Размеры отдельных частиц находятся в диапазоне от 15 до 40 нм. Это хорошо согласуется с результатами расчетов среднего размера областей когерентного рассеяния (ОКР), полученными методом рентгенофазового анализа (таблицы 3.3, 3.4). Сравнительный анализ изображений для разных температур (400, 500 и 700 °С) показывает, что повышение $T_{ОТЖ}$ приводит к уплотнению агломератов и некоторому росту размеров первичных частиц, что является типичным для процессов спекания нанопорошков.

Сравнительный анализ микрофотографий, полученных методами СЭМ (рисунок 3.2) и ПЭМ (рисунки 3.9-3.11) свидетельствует о принципиальной возможности получения стабильных наноразмерных порошков путем ультразвуковой обработки. При условии сохранения размера частиц в процессе активационного спекания это создает предпосылки для получения наноструктурной керамики.

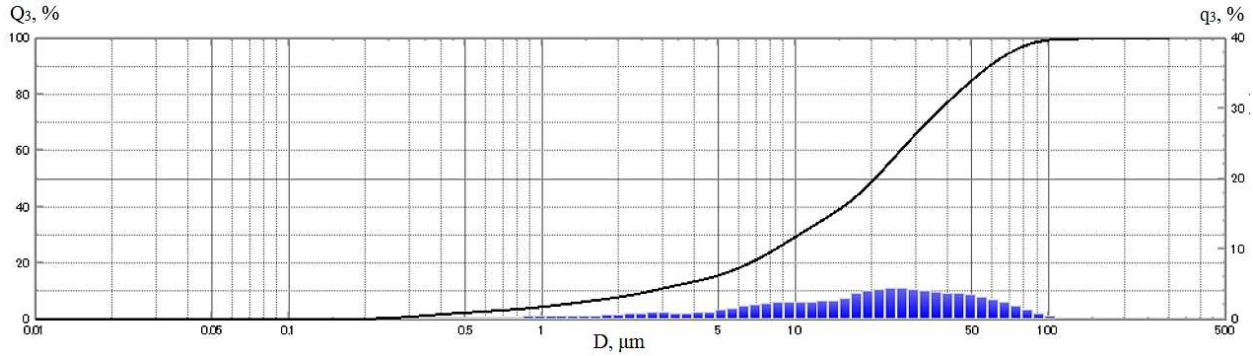
3.2.4 **Дисперсный состав и распределение частиц по размерам порошков диоксида циркония**

В данном разделе представлены результаты исследования динамики изменения дисперсности порошков диоксида циркония в зависимости от температуры кристаллизационного отжига $T_{ОТЖ}$, полученные методом лазерной дифракции. Методика проведения измерений подробно описана в п. 2.4.5 настоящей работы.

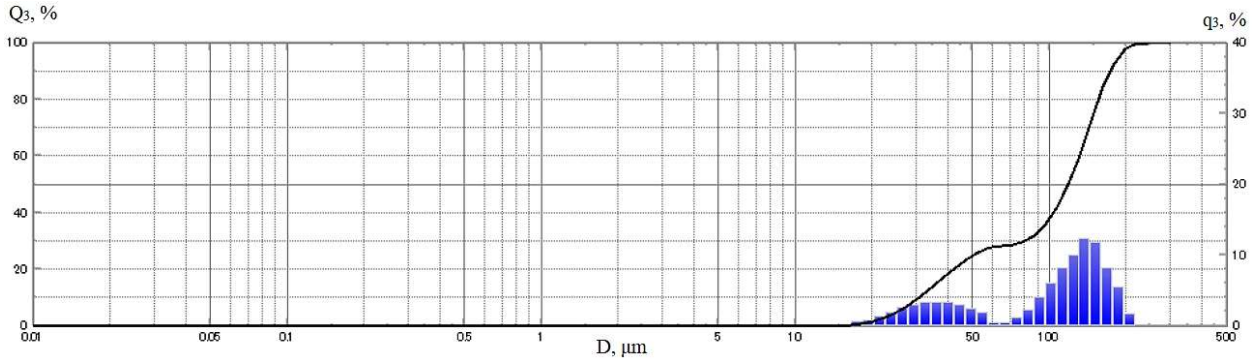
Результаты измерений представлены в виде дифференциального (гистограмма) и интегрального (кривая) распределения частиц по эквивалентному размеру на рисунках 3.12-3.13. Обозначения исследуемых порошковых образцов – в таблице 3.2. Количественные характеристики распределения частиц по размерам приведены в таблице 3.5.



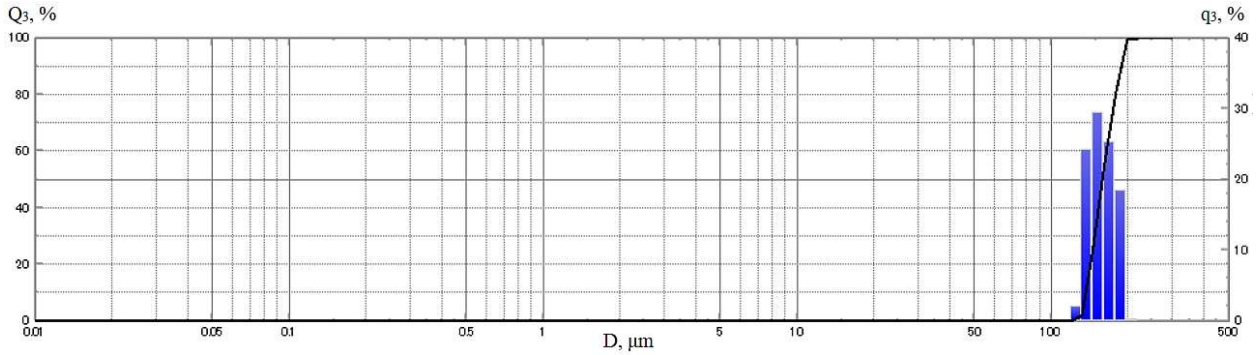
а



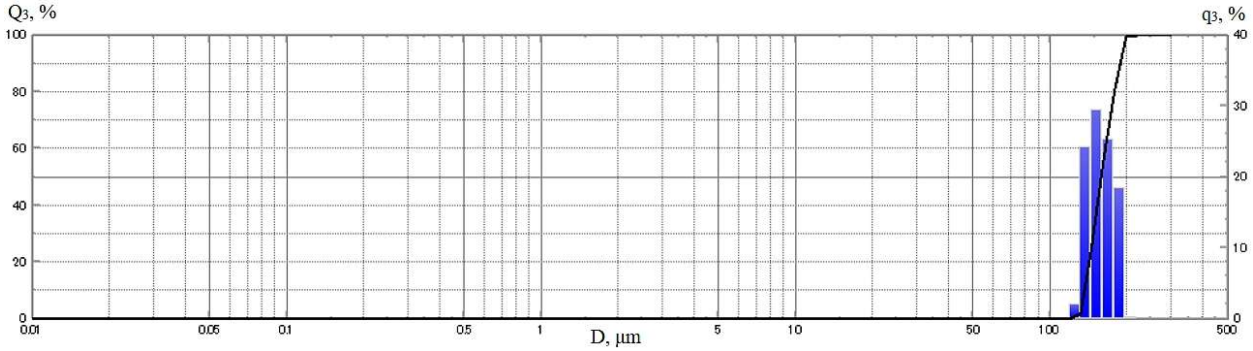
б



в

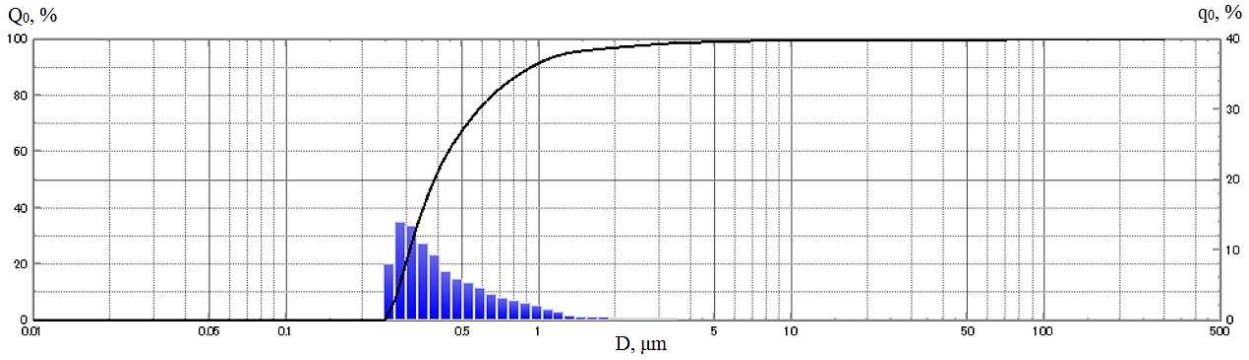


г

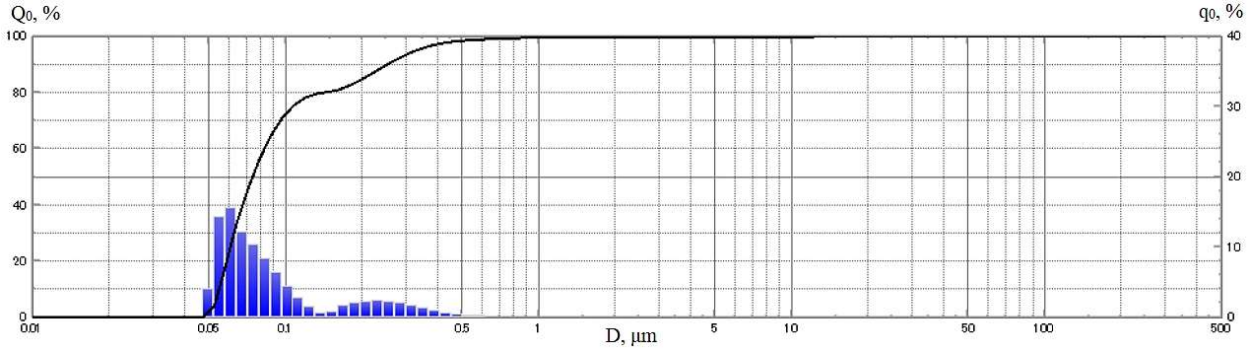


д

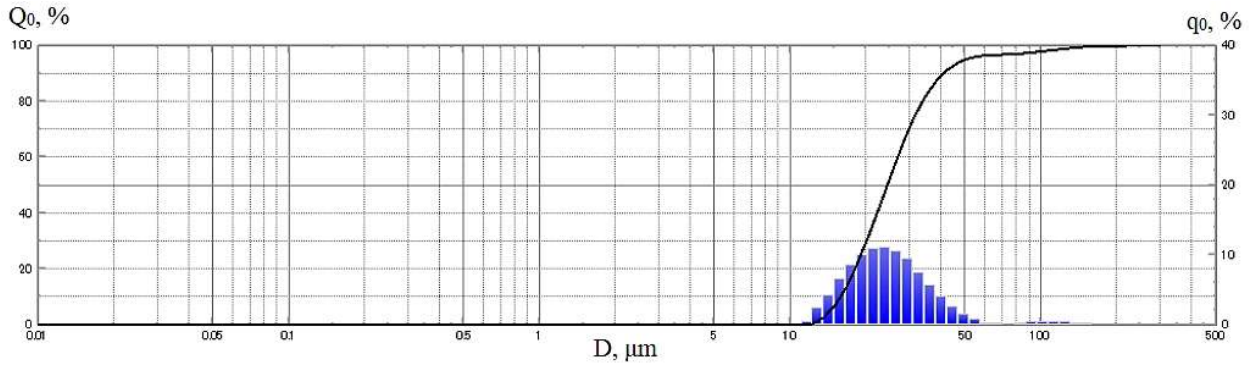
Рисунок 3.12 – Объемное дифференциальное и интегральное распределение частиц по размерам для порошков, синтезированных из нитратных прекурсоров: а – без отжига; б-д – с последующим отжигом при 400, 500, 700 и 1000 °С соответственно. D – эквивалентный размер частиц, мкм; Q_3 – объемная доля частиц с размером D и менее, %; q_3 – количество частиц с размером менее x, отнесенное к общему количеству частиц, %



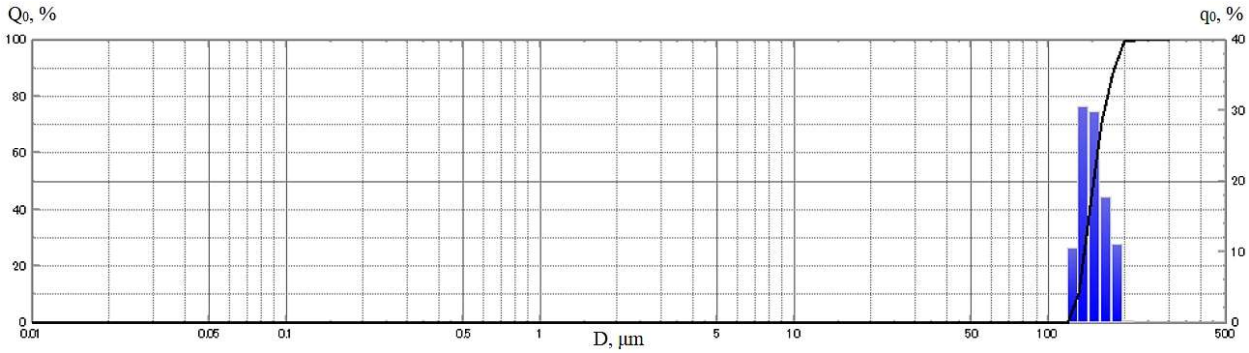
а



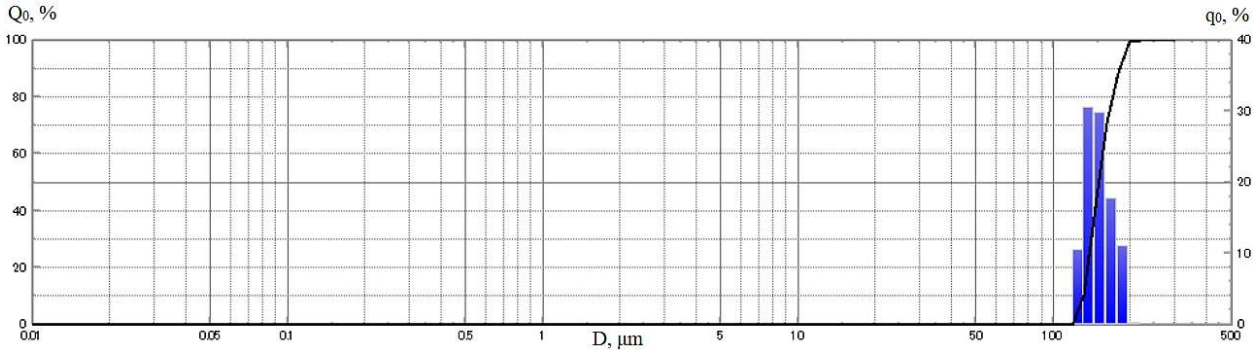
б



в



г



д

Рисунок 3.13 – Количественное дифференциальное и интегральное распределение частиц по размерам для порошков, синтезированных из нитратных прекурсоров: а – без отжига; б-д – с последующим отжигом при 400, 500, 700 и 1000 °С соответственно. D – эквивалентный размер частиц, мкм; Q_0 – количественная доля частиц с размером D и менее, %; q_0 – количество частиц с размером менее x, отнесенное к общему количеству частиц, %

Таблица 3.5 – Количественные характеристики распределения частиц по размерам для порошков, синтезированных из нитратных прекурсоров без отжига, и отожженных при различных температурах

Т отжига, °С	**D_{10}, мкм**		**D_{50}, мкм**		**D_{90}, мкм**		**модальный**	
	об.	**кол**	**об.**	**кол**	**об.**	**кол**	**об.**	**кол**
0	10,1	0,272	34,4	0,385	110,6	0,926	28,0	0,282
400	2,6	0,054	20,4	0,074	57,6	0,250	22,8	0,056
500	30,3	15,9	116,8	24,3	175,7	40,8	145,8	22,4
700	135,6	130,3	158,0	149,6	189,8	186,1	145,8	141,2
1000	135,6	130,3	158,0	149,6	189,8	186,1	145,8	141,2

Обращает на себя внимание идентичность параметров распределения частиц по размерам для порошков, отожженных при 700 °С и 1000 °С (таблица 3.5). Это свидетельствует о том, что уже при 700 °С в системе полностью завершается формирование прочного агрегатного каркаса, размер которого лимитирован условиями первичного соосаждения. Дальнейшее повышение температуры отжига до 1000 °С приводит лишь к внутренней консолидации (уплотнению) агрегатов, не вызывая их дальнейшего укрупнения или деструкции под действием ультразвукового поля измерительной ячейки.

Представленные в таблице 3.5 средние размеры частиц значительно превышают значения, полученные ранее в данной работе по результатам ПЭМ и РФА. Известно, что в случае соединения (слипания) отдельных частиц друг с другом измерение методом лазерной дифракции регистрирует размеры агрегатов, а не первичных частиц. Следовательно, ультразвуковое воздействие, оказываемое на суспензию в процессе измерения, является недостаточным для разрушения жестких связей между отдельными частицами.

Для порошка без отжига (рисунок 3.12 а) наблюдается широкое объемное распределение частиц, состоящее из двух групп в диапазонах (5-50) мкм и (50-100) мкм. При этом основной объем порошка сосредоточен в крупных агломератах со средним размером d_{50} = 34,4 мкм. В то же время согласно количественному анализу средний размер составляет всего 0,385 мкм, что подтверждает наличие сильной агломерации.

Увеличение температуры отжига порошка до 400 °С приводит к появлению более мелких частиц, что особенно заметно на кривой количественного распределения: формируется группа частиц в диапазоне (0,05-0,1) мкм, составляющая до 80 % от общего количества. Этот процесс обусловлен первым этапом формирования кристаллической структуры ZrO_2, установленным ранее методами РФА и ДСК. При этой температуре формируются слабые гелевые связи, которые легко разрушаются ультразвуком, что приводит к уменьшению среднего размера агломератов.

Увеличение температуры отжига до 500 °С приводит к резкому возрастанию регистрируемого размера частиц (Таблица 3.5, рисунок 3.12 в). При 700 °С картины объемного и количественного распределения практически совпадают, что позволяет сделать вывод о формировании прочной структуры агрегатов, не подверженной разрушению под действием внешних воздействий (ультразвука). Это вызвано окончательным формированием прочной тетрагональной кристаллической структуры порошка и возрастанием жесткости связей между частицами при повышении температуры.

На основании анализа результатов лазерной дифракции можно сделать вывод, что наилучшей температурой для отжига порошка, синтезированного из нитратных прекурсоров, является 400 °С, так как при больших значениях прочность агломератов значительно возрастает, что затрудняет последующую деагломерацию и прессование. С другой стороны, как показано в п. 3.2.1 и 3.2.2 настоящей работы, формирование кристаллической структуры в порошках завершается при 500 °С. Это указывает на необходимость комплексного подхода к выбору оптимальной технологической температуры отжига, которая должна балансировать между завершением фазообразования и минимизацией упрочнения агломератов.

Выводы по главе 3

На основании результатов проведенного комплексного исследования фазового состава, морфологии и дисперсных характеристик порошковых прекурсоров, а также влияния на них температуры кристаллизационного отжига, установлены следующие закономерности.

1. Установлено, что независимо от химической природы исходных реагентов (нитраты или хлориды), метод соосаждения позволяет получить рентгеноаморфные прекурсоры стабилизированного диоксида циркония. Для формирования кристаллической структуры и предотвращения неконтролируемой усадки при спекании необходим предварительный кристаллизационный отжиг.
2. Методами синхронного термического анализа и масс-спектрометрии выявлены температурные интервалы протекания процессов дегидратации (≈100-300 °С) и термического разложения остаточных примесей (NO, CO_2). Показано, что для полного удаления летучих компонентов требуется температура не ниже 600 °С.
3. Установлено, что фазовый состав порошков зависит от температуры отжига и природы прекурсора: нитратные прекурсоры способствуют большей стабилизации метастабильной тетрагональной фазы (t-ZrO_2) до более высоких

температур (1000 °С), чем хлоридные (700 °С). Это свидетельствует о большей прочности агломератов порошков, полученных из нитратных прекурсоров.

4. На основании результатов лазерной дифракции и электронной микроскопии подтверждена сильная склонность порошков к агломерации. Установлено, что отжиг соосажденных гидроксидов циркония и иттрия при температурах более 500 °С приводит к формированию прочных «жестких» агрегатов, устойчивых к ультразвуковой деагломерации.
5. Обоснована технологическая температура кристаллизационного отжига в диапазоне 400-500 °С, которая обеспечивает завершение фазообразования при минимизации роста частиц и сохранения «мягкого» состояния агломератов, пригодного для последующей деагломерационной обработки и получения наноструктурной керамики.
6. Анионный состав исходных солей определяет морфологию синтезируемых порошков в системе ZrO_2-$3Y_2O_3$: использование нитратных прекурсоров приводит к формированию плотных агрегатов осколочной формы, тогда как применение хлоридных солей обеспечивает получение рыхлых частиц с развитой губчатой поверхностью. Данные морфологические особенности являются определяющими при выборе параметров последующего компактирования и спекания керамики при отработке керамической технологии.

4 Разработка технологии получения керамики ZrO_2-3Y_2O_3

В данной главе рассмотрены процессы термического и радиационно-термического спекания и свойства керамики на основе ZrO_2-3Y_2O_3, изготовленной с использованием нитратных и хлоридных прекурсоров.

В предыдущей главе показано, что нитратные и хлоридные прекурсоры после отжига имеют различную морфологию частиц и структуру агломератов. Снижения агломерированности порошков возможно достигнуть различными методами как на этапе синтеза, так и при обработке готового порошка. В данной работе рассматриваются методы, основанные на применении внешних энергетических воздействий и направленные на разрушение агломератов. В частности, рассмотрено влияние давления прессования, предварительного прессования с последующим разрушением прессовок, а также механической активации порошков на характеристики прессовок и спеченной керамики.

Представлены результаты исследования микротвердости и коэффициента теплопроводности образцов, спеченных при различных технологических режимах. На основании полученных результатов предложены технологические схемы для получения керамических образцов с наилучшими параметрами.

4.1 Физико-химические процессы уплотнения и формирования структуры при термическом спекании керамики

4.1.1 Влияние температуры отжига прекурсоров на процессы спекания керамики

Исследования влияния температуры кристаллизационного отжига ($T_{отж}$) на дисперсный и фазовый состав, структуру и микроструктурные параметры порошков, полученных методом соосаждения из нитратных и хлоридных прекурсоров представлены в п. 3.2 настоящей работы. В данном разделе представлены результаты исследований по влиянию температуры отжига порошков на характеристики получаемых из них прессовок и спеченной керамики. Методика получения прессовок и их последующего спекания приведена в п. 2.3,

давление прессования ($P_{ПР}$) составляло 154 МПа. Шифры исследуемых порошковых образцов представлены в таблице 3.2. Программа спекания включала себя нагрев до 1400 °С, изотермическую выдержку 1 час, охлаждение до 300 °С, свободное остывание до комнатной температуры. Скорость нагрева и охлаждения – 10 °С/мин.

В таблице 4.1 представлены значения физико-механических характеристик компактов и спеченной керамики в зависимости от вида прекурсора и температуры отжига. При расчете характеристик относительная плотность рассчитывалась с использованием данных по фазовому составу вещества. Как показано в п. 3.1 настоящей работы при температуре отжига менее 400 °С независимо от вида прекурсора порошки рентгеноаморфны, поэтому в качестве плотности идеального беспористого тела принималось значение для $Zr(OH)_2$, равное 3,25 г/см^3. В результате проведенного дополнительного исследования установлено, что фазовый состав прессовок и использованных для их получения порошков отличается в пределах погрешности метода, поэтому расчет теоретической плотности компактов производился по результатам таблиц 3.3 и 3.4. Данные по фазовому составу и параметрам кристаллической решетки спеченной керамики представлены в таблицах 4.3 и 4.4.

Таблица 4.1 – Плотность образцов после прессования (GD), кажущаяся плотность керамики (AD), соответственно относительные плотности образцов (GD_{rel}, AD_{rel}), пористость (Θ) и микротвердость (H_V) керамики после спекания при 1400 °С в зависимости от вида прекурсоров и температуры кристаллизационного отжига

$T_{отж}$, °С	**GD, г/см^3 / GD_{rel}, %**		**AD, г/см^3 / AD_{rel}, %**		**Θ, %**		**H_V, ГПа**	
	НТ	**ХЛ**	**НТ**	**ХЛ**	**НТ**	**ХЛ**	**НТ**	**ХЛ**
0	2,19 / 67,3	2,22 / 68,3	5,26 / 86,3	5,07 / 86,2	16,4	13,5	-	-
200	2,12 / 65,1	2,16 / 66,5	5,13 / 84,0	4,77 / 81,5	12,4	18,2	-	-
400	2,39 / 39,1	2,32 / 39,0	4,82 / 79,0	4,61 / 78,6	18,3	21,5	7,6 ± 0,2	6,8 ± 0,2
500	2,36 / 38,6	2,39 / 39,7	4,91 / 80,5	4,77 / 81,7	17,5	19,1	8,7 ± 0,2	8,4 ± 0,2

Продолжение Таблицы 4.1

700	2,40 39,4	2,57 43,1	4,85 79,6	4,86 82,8	18,0	17,2	8,0 ± 0,2	10,3 ± 0,2
1000	2,96 49,1	2,72 45,86	4,60 75,4	4,5 77,3	21,8	22,7	4,8 ± 0,3	6,0 ± 0,3

Анализ данных таблицы 4.1 выявил нелинейную зависимость по геометрической плотности компактов (GD) от температуры отжига порошков. При $T_{ОТЖ}$ до 200 °C ее значение сравнительно низкое (минимальное 2,12 для N1-200), что обусловлено высокой гидратацией и аморфным состоянием порошков, затрудняющими их прессование. Высокие значения относительной плотности этих образцов связаны с использованием в качестве плотности беспористого тела значения для $Zr(OH)_2$, равного 3,25 г/см^3. Интервал $T_{ОТЖ}$ (400-700) °C характеризуется завершением процессов кристаллизации диоксида циркония при сохранении «мягкого» состояния агломератов. Это способствует их лучшей упаковке при прессовании благодаря деформации и разрушению. При $T_{ОТЖ}$ = 1000 °C происходит скачок GD до максимума (2,96 г/см^3 для N1-1000 и 2,72 г/см^3 для H1-1000). Такой рост вызван интенсивным внутриагломератным спеканием и формированием относительно однородных по размеру и прочности сверхпрочных «жестких» агрегатов на стадии отжига. Это существенно увеличивает насыпную плотность порошка и способствует более плотной упаковке благодаря плотному физическому контакту частиц.

Кинетические зависимости линейной усадки образцов, полученных из порошков, синтезированных при использовании нитратных и хлоридных прекурсоров, отожженных при различных температурах, представлены на рисунках 4.1 и 4.2 соответственно. Значения величин, характеризующих поведение дилатометрических кривых, приведены в таблице 4.2.

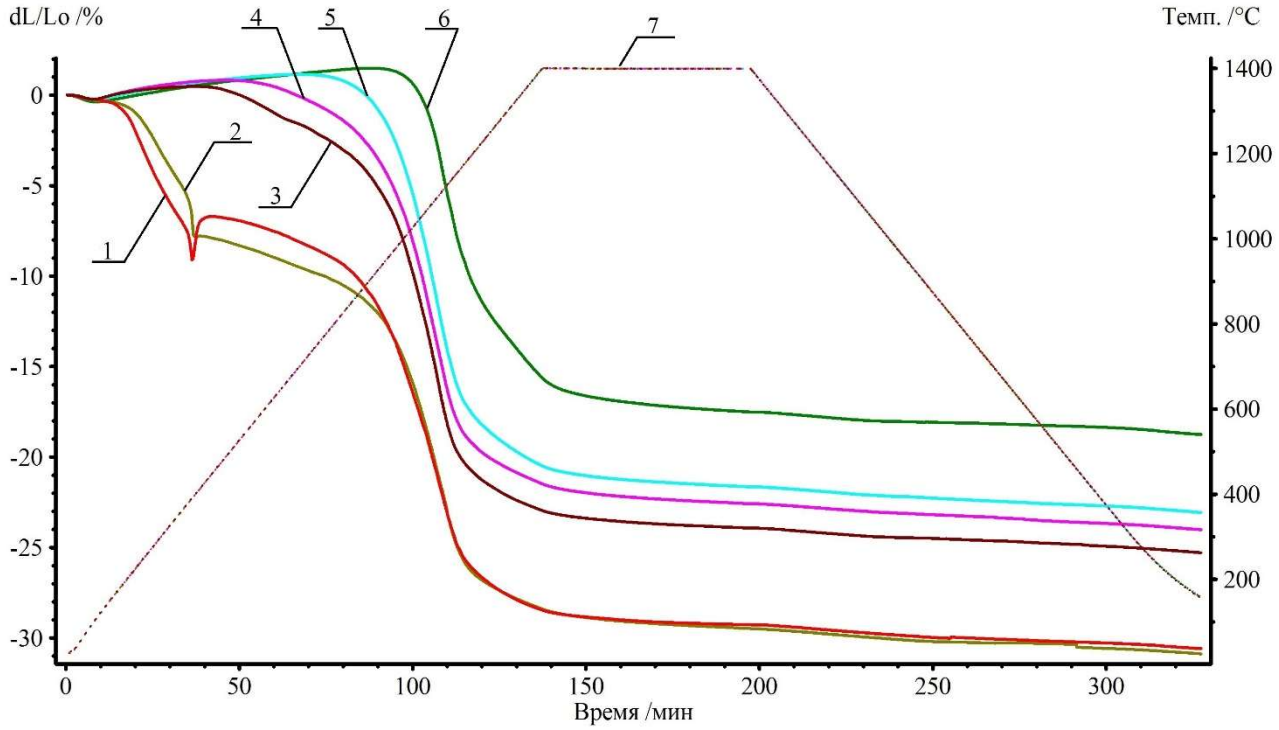


Рисунок 4.1 – Кинетические зависимости линейной усадки ($\Delta L/L_0$) прессовок, полученных из порошка, осажденного из нитратных прекурсоров (1) и отожженного при 200 (2), 400 (3), 500 (4), 700 (5), 1000 (6) ^{0}C. Кривая 7 – температурный режим спекания.

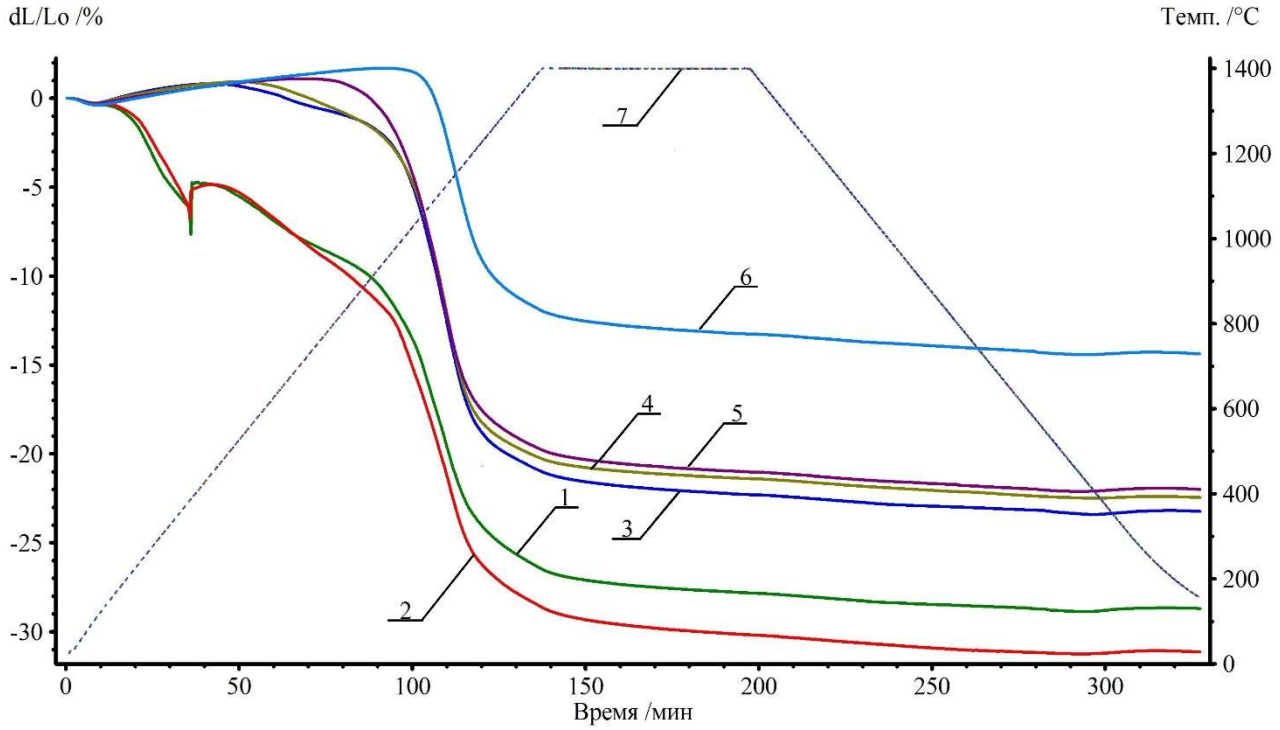


Рисунок 4.2 – Кинетические зависимости линейной усадки ($\Delta L/L_0$) прессовок, полученных из порошка, осажденного из хлоридных прекурсоров (1) и отожженного при 200 (2), 400 (3), 500 (4), 700 (5), 1000 (6) °C. Кривая 7 – температурный режим спекания.

Таблица 4.2 – Характеристики дилатометрических кривых спекания образцов, полученных из порошков, осажденных из нитратных и хлоридных прекурсоров ($T_{0,5}$ и $T_{макс}$ – температура, соответствующая 0,5%-ной усадке и максимальной скорости усадки соответственно)

$T_{отж}$, °C	$T_{0,5}$, °C		$T_{макс}$, °C		Линейная усадка, %			
					при $T_{макс}$		при 1400 °C	
	НТ	ХЛ	НТ	ХЛ	НТ	ХЛ	НТ	ХЛ
0	165	164	1099	1119	21,2	19,1	28,5	26,5
200	184	165	1126	1136	23,0	22,9	28,4	29,8
400	543	742	1103	1129	17,0	12,9	24,1	21,0
500	748	791	1115	1137	15,3	13,2	21,5	20,3
700	915	929	1095	1118	11,2	11,5	20,5	19,8
1000	1062	1101	1110	1157	3,9	4,6	15,6	11,9

Результаты анализа представленных данных свидетельствуют, что независимо от вида прекурсоров дилатометрические кривые имеют схожий

характер. Интенсивная усадка образцов происходит преимущественно на неизотермической стадии нагрева в интервале 1000-1200 °С. Температура максимальной скорости усадки ($T_{МАКС}$) остается относительно стабильной в узком диапазоне (1095-1157 °С) (таблица 4.2), что указывает на доминирование определенного механизма массопереноса (вероятно, внутриагрегатного спекания) в этой области, который слабо зависит от исходной активности порошка.

Температура $T_{0,5}$, соответствующая 0,5%-ной усадке, сильно зависит от температуры отжига порошков (таблица 4.2). В диапазоне $T_{ОТЖ}$ (0-200) °С усадка начинается при температурах (165-184 °С для нитратов и 164-165 °С для хлоридов), что обусловлено протеканием процессов дегидратации и кристаллизации ZrO_2, сопровождающихся значительным изменением объема. Их описание представлено в п. 3.2 настоящей работы. Увеличение $T_{ОТЖ}$ до (400-1000 °С) приводит к значительному росту $T_{0,5}$. Это подтверждает, что предварительный отжиг снижает активность порошка вследствие завершения химических превращений и релаксации дефектов. С повышением температуры отжига прекурсоров общая линейная усадка снижается, что объясняется укрупнением частиц и ростом прочности агрегатов на этапе отжига порошков, показанным ранее.

Из таблиц 3.3-3.4 и 4.3-4.4 следует, что спекание вызывает изменения фазового состава образцов. Использование порошков, синтезированных из нитратных прекурсоров, приводит к увеличению доли тетрагональной модификации до 100% независимо от температуры отжига. В случае хлоридных прекурсоров наблюдается рост доли моноклинной фазы ZrO_2.

При этом на дилатометрических кривых отсутствуют выраженные особенности, соответствующие фазовым переходам (кривые 3-6 на рисунках 4.1 и 4.2). Это объясняется известным явлением сегрегации примесей в твердых растворах в области границ раздела, в том числе на поверхности частиц и зерен [161]. Пониженное содержание ионов иттрия в объеме частиц способствует сохранению моноклинной фазы. В «нитратных» образцах интенсификация диффузионных процессов при спекании обеспечивает миграцию примесных ионов

вглубь зерна и способствует стабилизации тетрагональной структуры. Большая эффективность диффузии в «нитратных» образцах подтверждается большими значениями среднего размера ОКР (59-70 нм) по сравнению с «хлоридными» (31-47 нм для t-фазы). Микронапряжения и параметры решетки мало зависят от $T_{отж}$, так как эти характеристики определяются конечной температурой спекания (1400 °С), а не предысторией порошков.

Таблица 4.3 – Зависимость фазового состава и параметров кристаллической решетки керамики, спеченной при 1400 °С, из порошков, синтезированных при использовании нитратных прекурсоров, от температуры кристаллизационного отжига порошка (L – средний размер ОКР; Δd/d – значения микронапряжений, t, m – тетрагональная и моноклинная фазы ZrO_2)

$T_{отж}$, °С	**фазы**	**содержание фаз, масс.%**	**параметры решетки, Å**	**L, нм**	**Δd/d•10^{-3}**
0	t	100	a = 3,6064 c = 5,1723	66	0,6
200	t	100	a = 3,6061 c = 5,1742	67	0,5
400	t	100	a = 3,6059 c = 5,1738	70	0,8
500	t	100	a = 3,6049 c = 5,1710	66	0,1
700	t	100	a = 3,6068 c = 5,1747	59	1,1
1000	t	100	a = 3,6063 c = 5,1738	70	0,6

Таблица 4.4 – Зависимость фазового состава и параметров кристаллической решетки керамики, спеченной при 1400 °С из порошков, синтезированных при использовании хлоридных прекурсоров, от температуры кристаллизационного отжига порошка (L – средний размер ОКР; Δd/d – значения микронапряжений, t, m – тетрагональная и моноклинная фазы ZrO_2)

$T_{отж.}$, °С	**фазы**	**содержание фаз, масс.%**	**параметры решетки, Å**	**L, нм**	**Δd/d•10^{-3}**
0	t	61	a = 3,6053 c = 5,1687	47	0,7

Продолжение Таблицы 4.4

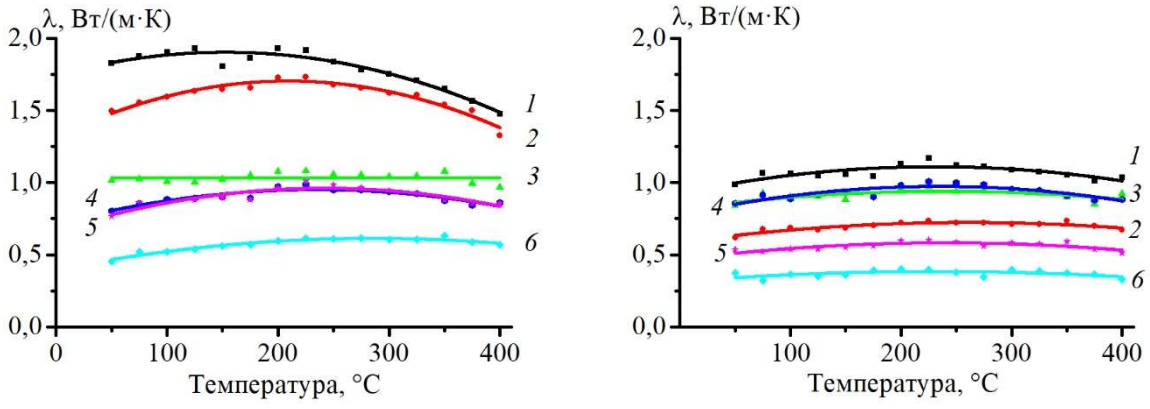
	m	39	a = 5,1531 b = 5,2048 c = 5,3233	30	1,4
200	t	58	a = 3,6067 c = 5,1709	47	0,6
	m	42	a = 5,1573 b = 5,2068 c = 5,3227	31	1,0
400	t	60	a = 3,6064 c = 5,1648	40	1,4
	m	40	a = 5,1547 b = 5,2092 c = 5,3220	28	1,6
500	t	55	a = 3,6048 c = 5,1655	44	1,4
	m	45	a = 5,1488 b = 5,2074 c = 5,3190	26	1,2
700	t	59	a = 3,6076 c = 5,1724	31	1,1
	m	41	a = 5,1611 b = 5,2134 c = 5,3168	22	1,6
1000	t	57	a = 3,6071 c = 5,1719	42	1,0
	m	43	a = 5,1684 b = 5,2154 c = 5,3154	35	1,6

Как следует из таблицы 4.1 наибольшие значения плотности имеют образцы керамики, полученные из порошков с $T_{ОТЖ} \leq 200$ °С. Это обусловлено высокой реакционной способностью порошков и протеканием процессов дегидратации гидроксида циркония и его кристаллизации одновременно с уплотнением при нагреве. Данный вывод подтверждается результатами дилатометрии (рисунки 4.1 и 4.2, кривые 1, 2): для указанных образцов зафиксирована максимальная линейная усадка в интервале 27,1-29,4 % (таблица 4.2). В диапазоне $T_{ОТЖ}$ (400-700) °С плотность спеченной керамики несколько возрастает (таблица 4.1). Это вызвано

показанной ранее оптимальной (в исследованном диапазоне $T_{отж}$) упаковкой частиц при прессовании и формированием малого объема межагрегатных пор, эффективно удаляемых на этапе спекания. Переход к $T_{отж}$ = 1000 °С приводит к значительному снижению плотности керамики. Это связано с интенсификацией внутриагрегатного спекания еще на этапе отжига, что способствует образованию при прессовании крупных газонаполненных пор. Применяемые температурно-временные режимы оказываются недостаточными для их полного удаления.

Микротвердость керамических образцов находится в обратной зависимости от пористости (см. таблицу 4.1). Согласно [55] при увеличении пористости внедрение индентора облегчается за счет перемещения локальных объемов материала в поровое пространство, что снижает сопротивление материала деформации.

Экспериментальные зависимости коэффициента теплопроводности от температуры, для керамики, полученной из нитратных и хлоридных прекурсоров при использовании осажденных порошков без отжига и отожженных при различных температурах, а также аппроксимирующие кривые, представлены на рисунке 4.3 а и б соответственно. Полученные численные значения коэффициентов обобщены в табл. 4.5.



а б

Рисунок 4.3 – Зависимость коэффициента теплопроводности λ керамики, полученной при 1400 °С из порошков, синтезированных с использованием

нитратных (а) и хлоридных прекурсоров (б) и отожженных при 0(1), 200 (2), 400 (3), 500 (4), 700 (5) и 1000 °С (6)

Таблица 4.5 – Регрессионные зависимости* коэффициента теплопроводности керамики от температуры отжига порошка, осажденного из НТ- и ХЛ-прекурсоров

$T_{отж}$, °С	*Значения коэффициентов уравнения регрессии*	
	НТ	**ХЛ**
0	$A = 1{,}7449$ $B = 0{,}00216$ $C = -6{,}8184 \cdot 10^{-6}$	$A = 0{,}9249$ $B = 0{,}0016$ $C = -3{,}4706 \cdot 10^{-6}$
200	$A = 1{,}3156$ $B = 0{,}0037$ $C = -8{,}9942 \cdot 10^{-6}$	$A = 1{,}4149$ $B = -5{,}6529 \cdot 10^{-4}$ $C = 4{,}0181 \cdot 10^{-6}$
400	$A = 1{,}034$ B = 0 $C = 0$	$A = 0{,}8162$ $B = 0{,}0010$ $C = -2{,}1615 \cdot 10^{-6}$
500	$A = 0{,}7167$ $B = 0{,}0020$ $C = -4{,}2341 \cdot 10^{-6}$	$A = 0{,}7736$ $B = 0{,}0017$ $C = -3{,}3985 \cdot 10^{-6}$
700	$A = 0{,}6677$ $B = 0{,}0024$ $C = -4{,}9974 \cdot 10^{-6}$	$A = 0{,}4665$ $B = 9{,}6224 \cdot 10^{-4}$ $C = -2{,}0018 \cdot 10^{-6}$
1000	$A = 0{,}3966$ $B = 0{,}0015$ $C = -2{,}6618 \cdot 10^{-6}$	$A = 0{,}3130$ $B = 6{,}1243 \cdot 10^{-4}$ $C = -5{,}3219 \cdot 10^{-6}$

* Уравнение регрессии: $\lambda = A + B \cdot T_{отж} + C \cdot T^2_{отж}$.

Из рисунка 4.3 видно, что теплопроводность образцов из хлоридных прекурсоров ниже, чем у нитратных. Это коррелирует с результатами измерений ОКР и микронапряжений (таблицы 4.3 и 4.4). Керамика на основе хлоридных порошков характеризуется меньшим размером кристаллитов (31–47 нм) и повышенным уровнем микронапряжений. Это предопределяет высокую концентрацию межзеренных границ и дефектов структуры, на которых происходит интенсивное рассеивание фононов. Следствием является сокращение средней длины их свободного пробега и, как следствие, к снижение макроскопической теплопроводности.

Увеличение температуры отжига прекурсоров приводит к снижению коэффициента теплопроводности независимо от типа прекурсора, что хорошо коррелирует с изменением значения пористости (таблица 4.1) и предложенным механизмом изменения порового пространства. Как было показано ранее, высокотемпературный отжиг способствует формированию крупных замкнутых пор. Поскольку теплопроводность газов на два порядка ниже теплопроводности кристаллического ZrO_2, такие включения действуют как «тепловые барьеры». Рост доли газонаполненных пор в образцах, полученных из «жестких» агрегированных порошков, закономерно минимизирует общую теплопроводность материала.

В данном разделе установлено, что оптимальным технологическим режимом является предварительный отжиг прекурсоров при температуре 500 °C. Несмотря на получение максимальной плотности керамики при $T_{ОТЖ} \leq 200$ °C, процесс спекания сопровождается интенсивной и неконтролируемой усадкой с возможностью растрескивания готовых изделий вследствие процессов фазообразования и выхода газов. Отжиг при 500 °C обеспечивает завершение процессов дегидратации и кристаллизации до стадии спекания, что позволяет получить максимальные значения плотности среди исследованных образцов.

4.1.2 **Влияние давления прессования на компактирование прессовок и их спекание**

Ранее в данной работе установлено, что исследуемые порошки обладают низкой технологичностью, обусловленной интенсивной агломерацией частиц. В данном разделе представлены результаты исследования влияния вида прекурсоров и давления прессования на свойства прессовок, кинетику их спекания и характеристики керамики. Предполагалось, что использование высоких давлений обеспечит разрушение агломератов, а также повысит плотность компактов и обеспечит ее равномерное распределение по объему. При этом, установленные ранее в настоящей работе отличия в микроструктуре порошков, синтезированных из различных прекурсоров, должны определять структурные особенности прессовок, влияющие на процесс спекания и характеристики керамики.

Для проведения эксперимента использовались порошки, отожженные при температуре 500 °С. Методика формования и последующего спекания описана в п. 2.3, давление прессования ($Р_{ПР}$) варьировалось в диапазоне 154-1085 МПа.

Физико-механические характеристики компактов и спеченной керамики в зависимости от вида прекурсора и давления одноосного прессования ($Р_{пр}$) приведены в таблице 4.6. При расчете относительной плотности использовались данные о фазовом составе, представленные в таблицах 4.7 и 4.8 (для прессовок), а также в таблицах 4.9 и 4.10 (для керамики).

Таблица 4.6 – Плотность образцов после прессования (GD), кажущаяся плотность керамики (AD), соответственно относительные плотности образцов (GD_{rel}, AD_{rel}), пористость (Θ) и микротвердость (H_V) керамики после спекания при 1400 °С в зависимости от вида прекурсоров и давления прессования

$Р_{пр}$, МПа	**GD, г/см³ / GD_{rel}, %**		**AD, г/см³ / AD_{rel}, %**		**Θ, %**		**H_V, ГПа**	
	НТ	**ХЛ**	**НТ**	**ХЛ**	**НТ**	**ХЛ**	**НТ**	**ХЛ**
154	2,36 / 38,6	2,39 / 39,7	4,91 / 80,5	4,77 / 81,7	17,5	19,1	8,7 ± 0,2	9,1 ± 0,2
310	2,43 / 40,9	2,51 / 42,4	4,30 / 70,4	4,95 / 82,7	27,7	16,4	-	9,9±0,2
460	2,79 / 46,8	2,66 / 45,1	4,91 / 81,0	5,11 / 84,5	13,0	14,5	9,1 ± 0,2	11,4 ± 0,2
620	2,94 / 49,6	2,77 / 46,7	5,10 / 85,0	5,07 / 84,0	8,5	14,4	12,2 ± 0,25	10,7 ± 0,2
770	3,03 / 50,7	2,89 / 49,2	5,12 / 85,9	5,44 / 89,2	8,8	7,1	14,2 ± 0,2	15,0 ± 0,2
1080	3,03 / 50,7	3,07 / 52,0	5,04 / 82,5	5,39 / 89,9	13,7	8,2	10,3 ± 0,2	15,7 ± 0,2

Таблица 4.7 – Зависимость фазового состава и параметров кристаллической решетки прессовок из порошков, синтезированных при использовании нитратных

прекурсоров, от давления прессования (L – средний размер ОКР; Δd/d – значения микронапряжений, t, m – тетрагональная и моноклинная фазы ZrO_2)

$P_{пр}$, МПа	**фазы**	**содержание фаз, масс.%**	**параметры решетки, Å**	**L, нм**	**Δd/d•10^{-3}**
154	t	100	a = 3,6073 c = 5,1933	10	3,5
310	t	72	a = 3,6130 c = 5,1756	14	0,7
	m	28	a = 5,1795 b = 5,1690 c = 5,3330	10	4,5
460	t	74	a = 3,6135 c = 5,1746	13	1,1
	m	26	a = 5,1899 b = 5,1398 c = 5,3633	10	3,7
620	t	71	a = 3,6129 c = 5,1674	12	1,4
	m	29	a = 5,1826 b = 5,1174 c = 5,3579	9	3,6
770	t	79	a = 3,6156 c = 5,1645	14	0,5
	m	21	a = 5,1965 b = 5,1905 c = 5,3311	13	2,3
1080	t	81	a = 3,6156 c = 5,1645	15	1,1
	m	19	a = 5,1965 b = 5,1905 c = 5,3311	13	2,0

Таблица 4.8 – Зависимость фазового состава и параметров кристаллической решетки прессовок из порошков, синтезированных при использовании хлоридных прекурсоров, от давления прессования (L – средний размер ОКР; Δd/d – значения микронапряжений, t, m – тетрагональная и моноклинная фазы ZrO_2)

$P_{пр}$, МПа	**фазы**	**содержание фаз, масс.%**	**параметры решетки, Å**	**L, нм**	**Δd/d•10^{-3}**
154	t	87	a = 3,6022 c = 5,1675	14	7,0

Продолжение Таблицы 4.8

	m	13	a = 5,1458 b = 5,1992 c = 5,3314	12	1,0
310	t	68	a = 3,6138 c = 5,1756	12	1,1
	m	32	a = 5,2032 b = 5,1267 c = 5,3603	11	1,9
460	t	64	a = 3,6150 c = 5,1843	10	2,0
	m	36	a = 5,1948 b = 5,1643 c = 5,3452	9	3,6
620	t	68	a = 3,6117 c = 5,1837	9	3,6
	m	32	a = 5,1767 b = 5,1744 c = 5,3424	10	3,0
770	t	62	a = 3,5931 c = 5,1554	18	8,7
	m	38	a = 5,1462 b = 5,2106 c = 5,3403	8	3,4
1080	t	65	a = 3,6082 c = 5,1967	8	5,2
	m	35	a = 5,2013 b = 5,1968 c = 5,3392	9	3,5

Таблица 4.9 – Зависимость фазового состава и параметров кристаллической решетки керамики, спеченной при 1400 °С, из порошков, синтезированных при использовании нитратных прекурсоров, от давления прессования (L – средний размер ОКР; Δd/d – значения микронапряжений, t, m – тетрагональная и моноклинная фазы ZrO_2)

$P_{пр}$, МПа	**фазы**	**содержание фаз, масс.%**	**параметры решетки, Å**	**L, нм**	**$\Delta d/d \cdot 10^{-3}$**
154	t	100	a = 3,6049 c = 5,1710	66	0,1

Продолжение Таблицы 4.9

310	t	100	a = 3,6634 c = 5,1339	87	0,3
460	t	100	a = 3,6432 c = 5,1339	> 100	0,1
620	t	83	a = 3,6096 c = 5,1684	52	0,5
	m	17	a = 5,1438 b = 5,1983 c = 5,9860	28	1,3
770	t	76	a = 3,6103 c = 5,1622	63	0,3
	m	24	a = 5,1502 b = 5,1834 c = 5,3811	15	2,2
1080	t	100	a = 3,6328 c = 5,1468	98	0,2

Таблица 4.10 – Зависимость фазового состава и параметров кристаллической решетки керамики, спеченной при 1400 °С, из порошков, синтезированных при использовании хлоридных прекурсоров, от давления прессования (L – средний размер ОКР; Δd/d – значения микронапряжений, t, m – тетрагональная и моноклинная фазы ZrO_2)

$P_{пр}$, МПа	**фазы**	**содержание фаз, масс.%**	**параметры решетки, Å**	**L, нм**	**$\Delta d/d \cdot 10^{-3}$**
154	t	55	a = 3,6048 c = 5,1655	44	1,4
	m	46	a = 5,1488 b = 5,2074 c = 5,3190	26	1,2
310	t	81	a = 3,6057 c = 5,1752	70	0,7
	m	19	a = 5,1586 b = 5,1524 c = 5,4024	15	2,4
460	t	91	a = 3,6042 c = 5,1702	> 100	0,1
	m	9	a = 5,1286 b = 5,1020 c = 5,3696	-	-

Продолжение Таблицы 4.10

620	t	89	a = 3,6028 c = 5,1683	75	1,5
	m	11	a = 5,1292 b = 5,2066 c = 5,3481	37	1,0
770	t	99	a = 3,6122 c = 5,1383	46	0,7
	m	< 1	a = 5,2085 b = 5,1029 c = 5,3219	18	3.9
1080	t	81	a = 3,6051 c = 5,1736	63	0,3
	m	19	a = 5,1359 b = 5,1761 c = 5,4037	16	2,2

Как следует из таблицы 4.6 эффективность компактирования зависит от природы прекурсора и приложенного давления. В областях минимальных ($P_{ПР} \leq 310$ МПа) и максимального ($P_{ПР} = 1080$ МПа) давлений более эффективно уплотняются порошки, полученные из хлоридных прекурсоров (таблица 4.6). В среднем диапазоне (460-770 МПа) плотность прессовок из нитратных прекурсоров оказывается примерно на 5% выше.

Обнаруженные закономерности объясняются различиями в прочности агломератов, сформированных в порошках, и изменениями их фазового состава при нагружении. Прессование при давлении 154 МПа не вызывает изменения фазового состава порошков (п. 4.1.1). Однако переход к $P_{ПР} = 310$ МПа приводит к значительному падению содержания тетрагональной модификации ZrO_2 (на 28 % для нитратов и 19 % для хлоридов) и резкому снижению микронапряжений (в 5 и 6,3 раза соответственно, таблицы 4.7 и 4.8). В условиях отсутствия термических воздействий наиболее вероятной причиной обнаруженного фазового перехода является трансформационное упрочнение при образовании трещин в агломератах под воздействием возрастающей нагрузки. Несмотря на более интенсивное снижение содержания t-фазы в прессовках из нитратов, относительное увеличение

их плотности меньше, чем при использовании хлоридов, что вызвано большей прочностью агломератов нитратного порошка. При дальнейшем увеличении давления ($Р_{ПР}$ > 310 МПа) соотношение фаз остается практически неизменным (в пределах погрешности метода), что свидетельствует о недостаточности приложенного усилия для дальнейшего разрушения агрегатов и о преобладании уплотнения за счет пластической деформации отдельных частиц. Жесткая, осколочная структура агрегатов нитратных порошков препятствует глубокой механической активации фазового перехода, локализуя напряжения в точках контакта агрегатов, а не во всем объеме. При этом практически равные значения плотностей прессовок, полученных из нитратных порошков при давлениях 770 и 1080 МПа, свидетельствуют об исчерпании возможности пластической деформации при максимальной нагрузке. Таким образом, для нитратных порошков характерна более высокая исходная стабильность фазового состава прессовки по сравнению с хлоридными системами, где механическое воздействие вызывает более выраженную трансформацию.

Дилатометрические кривые спекания прессовок, полученных из порошков отожженных при 500 °С, для различных давлений прессования представлены на рисунках 4.4 и 4.5. Значения величин, характеризующих поведение дилатометрических кривых, приведены в таблице 4.11. Независимо от типа исходных компонентов (нитратных или хлоридных) и давлений вид зависимостей линейной усадки схож. Анализ полученных данных показывает, что температура начала интенсивного уплотнения ($Т_{0,5}$) для обоих типов образцов возрастает с увеличением давления прессования, но резко снижается при максимальном давлении $Р_{пр}$ = 1080 МПа. При этом для образцов, полученных из хлоридных прекурсоров, наблюдается более выраженный рост $Т_{0,5}$ с увеличением давления прессования (от 791 °С при 154 МПа до 1013 °С при 770 МПа) по сравнению с нитратными образцами (от 748 °С до 958 °С в том же диапазоне давлений). Это подтверждает гипотезу о том, что более рыхлые агломераты ХЛ-порошка легче уплотняются на стадии прессования, что смещает начало интенсивной диффузии в

область более высоких температур спекания. Резкое падение $T_{0,5}$ для обоих типов порошков при максимальном давлении 1080 МПа (до 696 °С для НТ и 961 °С для ХЛ) свидетельствует о достижении критической плотности прессовки, при которой процессы спекания запускаются при значительно более низких температурах.

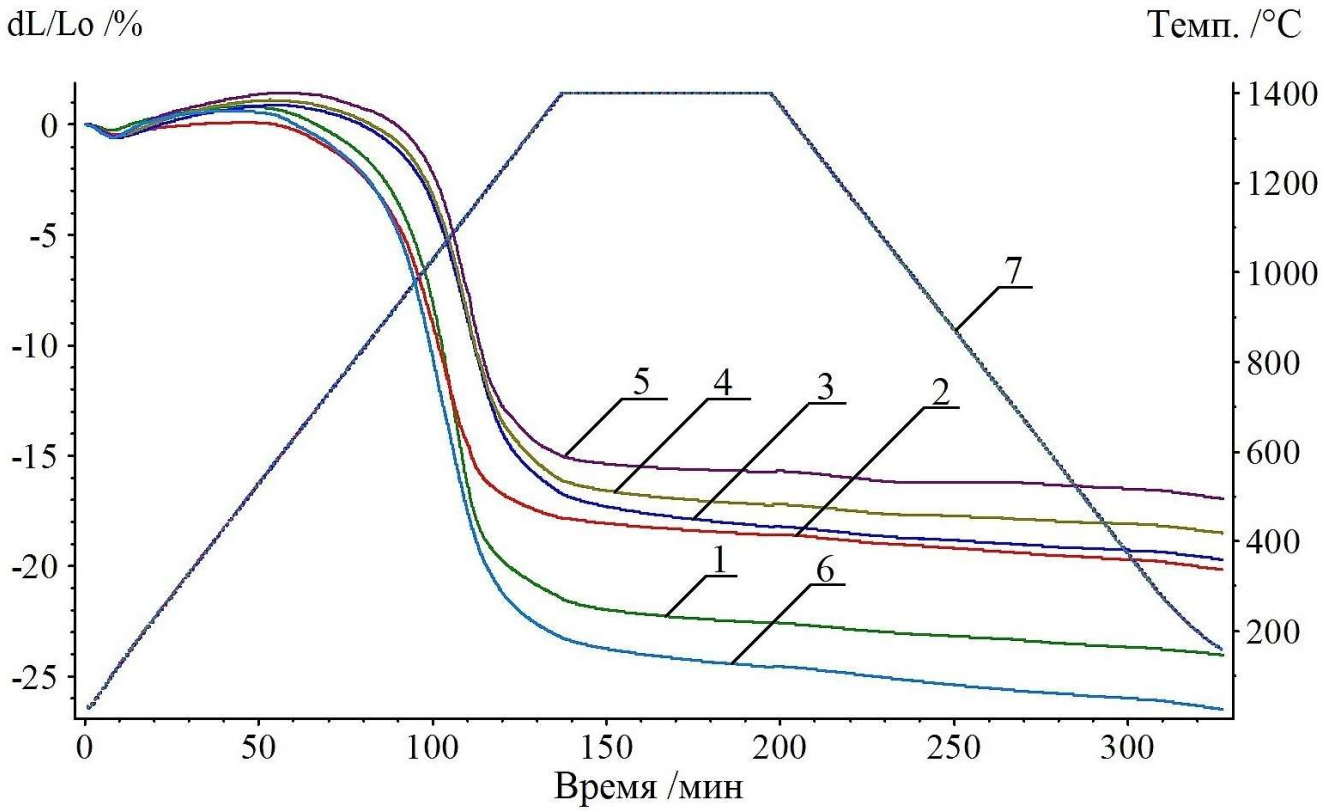


Рисунок 4.4 – Кинетические зависимости линейной усадки ($\Delta L/L_0$) прессовок, полученных из порошка, осажденного из нитратных прекурсоров при давлениях прессования равных 154 (1), 310(2), 460 (3), 620 (4), 770 (5), 1080 (6) МПа. Кривая 7 – температурный режим спекания.

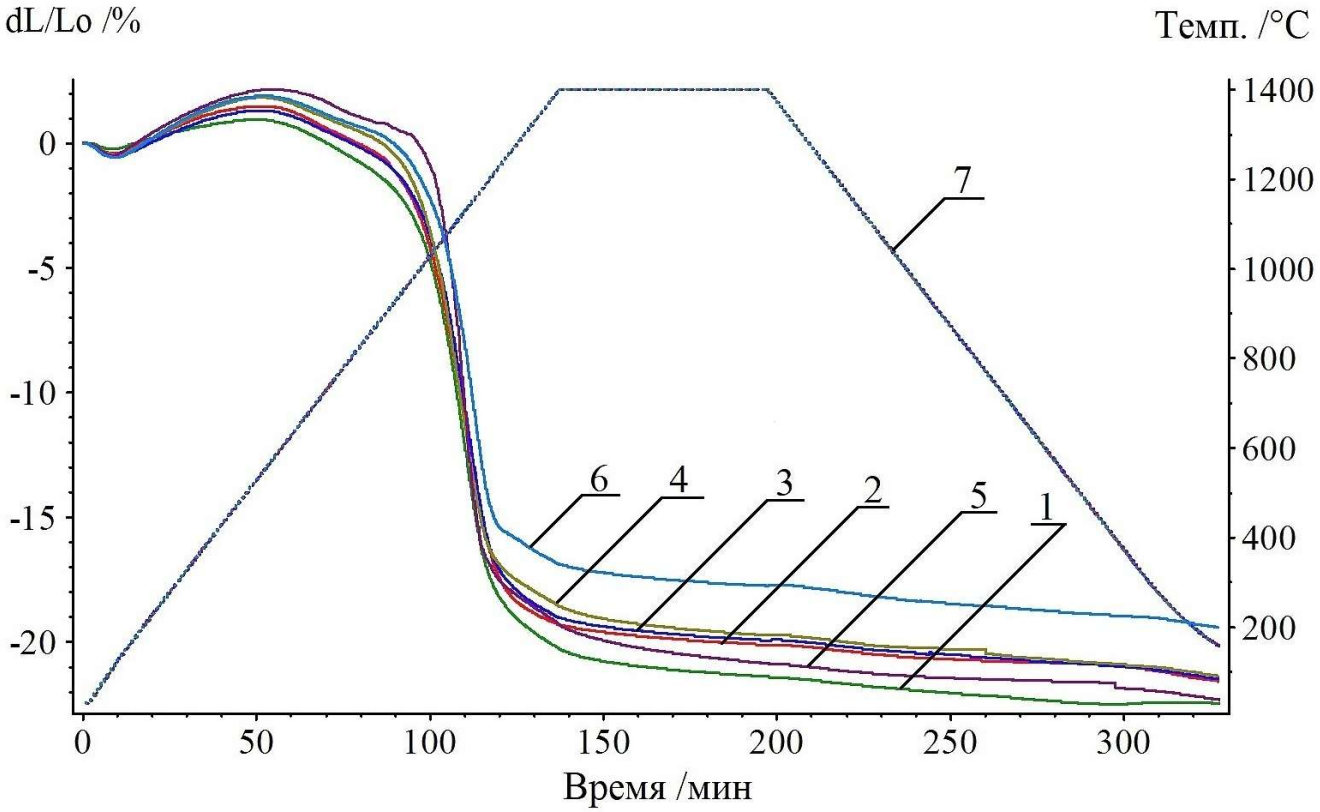


Рисунок 4.5 – Кинетические зависимости линейной усадки ($\Delta L/L_0$) компактов, полученных из порошка, осажденного из хлоридных прекурсоров при давлениях прессования равных 154 (1), 310(2), 460 (3), 620 (4), 770 (5), 1080 (6) МПа. Кривая 7 – температурный режим спекания.

Таблица 4.11 – Характеристики дилатометрических кривых спекания образцов, полученных из порошков, осажденных из НТ- и ХЛ-прекурсоров при различных давлениях прессования ($T_{0,5}$ и $T_{макс}$ – температура, соответствующая 0,5 %-ной усадке и максимальной скорости усадки соответственно).

Давление прессования, МПа	**$T_{0,5}$, °C**		**$T_{макс}$, °C**		**Усадка, %**			
					при $T_{макс}$		**при 1400 °C**	
	НТ	**ХЛ**	**НТ**	**ХЛ**	**НТ**	**ХЛ**	**НТ**	**ХЛ**
154	748	791	1115	1137	15,3	13,2	21,5	20,3
310	671	886	1062	1140	10,9	11,7	17,8	19,3
460	879	870	1136	1113	9,2	9,0	16,7	19,0
620	907	930	1128	1119	8,4	10,2	16,1	18,6
770	958	1013	1139	1129	8,5	10,8	15,0	19,3
1080	696	961	1086	1152	14,5	10,2	23,2	16,9

Температура, соответствующая максимальной скорости усадки ($T_{макс}$), практически не зависит от природы прекурсора и давления прессования изменяясь в узком диапазоне 1113-1152 °С. Данный факт указывает на то, что на высокотемпературном этапе основным механизмом уплотнения (вероятно, диффузией по границам зерен) является процесс, не зависящий от предыстории образца. В то же время различия в $T_{0,5}$ отражают особенности начальных стадий спекания и структуры компактов. Явно выраженные перегибы, которые могли бы свидетельствовать о фазовых переходах в процессе спекания, на зависимостях отсутствуют.

Обращает на себя внимание значительное «расслоение» кинетических кривых для образцов, полученных из нитратных прекурсоров (рисунок 4.4). Данная особенность обусловлена установленной ранее морфологией порошка, состоящего из прочных агрегатов осколочной формы. При низких давлениях ($P_{пр}$ = 154 МПа) формируется прессовка с развитой системой пор, которая интенсивно усаживается в широком диапазоне температур (кривая 1, рисунок 4.4). Повышение давления прессования приводит лишь к частичному разрушению агломератов, но их осколочная форма препятствует эффективной перегруппировке частиц. Это приводит к формированию неоднородной микроструктуры компакта, кинетика усадки которого зависит от $P_{пр}$ (кривые 2-5, рисунок 4.4). Наибольшую линейную усадку демонстрирует образец, отпрессованный при 1080 МПа (кривая 6, рисунок 4.4). Не смотря на то, что плотность прессовки при 1080 МПа мало отличается от плотности при 770 МПа (таблица 4.6), приложение столь высокого давления, по-видимому, меняет площадь и характер межчастичных контактов и дефектную структуру материала. Это подтверждается резким снижением $T_{0,5}$ (таблица 4.11) и интенсификацией процесса усадки во всем исследуемом температурном интервале.

Для хлоридного порошка рыхлая структура агломератов способствует их легкой деформации и разрушению, что обеспечивает более равномерное распределение плотности в объеме прессовки независимо от приложенного давления. В результате кинетические кривые спекания для ХЛ-образцов

расположены ближе друг к другу, демонстрируя схожую температурную зависимость усадки (рисунок 4.5).

Выявленные выше морфологические особенности порошков, влияющие на процессы прессования и спекания позволяют объяснить сложную взаимосвязь геометрической плотности прессовок (GD) и плотности керамики (AD) (таблица 4.6). Увеличивающееся в интервале $P_{ПР}$ = 154-770 МПа значение AD сокращает межагрегатное поровое пространство и увеличивает число межчастичных контактов в прессовках. Для хлоридных образцов при этом наблюдается рост усадки и максимальное значение плотности керамики (19,3% и 5,44 г/см^3 при $P_{ПР}$ = 770 МПа). Для нитратных порошков наблюдается аномальная зависимость. Образец с высокой плотностью прессовки (GD_{rel} = 50,7% при 770 МПа) демонстрирует наименьшую итоговую усадку (15,0% при 1400 °C). В то же время образец, спрессованный при 1080 МПа с той же исходной плотностью, показывает максимальную усадку (23,2%).

Указанный факт объясняется конкуренцией двух факторов: кинетикой спекания и формированием дефектов упаковки. При $P_{ПР}$ = 770 МПа достигается оптимальный баланс между уплотнением и сохранением открытой пористости, что позволяет эффективно удалять газы в процессе спекания и достигать максимальной плотности керамики (5,12 г/см³), хотя общая усадка при этом минимальна из-за уже высокой степени упаковки. При $P_{ПР}$ = 770 МПа чрезмерное давление инициирует интенсивный процесс спекания (снижение $T_{0.5}$ до 696 °C), что приводит к максимальной общей усадке. Однако, как было показано ранее, это вызывает эффект «перепрессовки» – блокировку остаточных пор и формирование внутренних дефектов, что в итоге снижает фактическую плотность и твердость готовой керамики. Таким образом, максимальная усадка не всегда эквивалентна получению керамики наилучшего качества; критически важным является достижение оптимальной комбинации исходной плотности и сохранение открытой пористости для выхода газов.

Анализ данных фазового состава прессовок (таблицы 4.7, 4.8) и спеченной керамики (таблицы 4.9 и 4.10) позволяет выявить общую закономерность: спекание приводит к существенному увеличению доли тетрагональной модификации ZrO_2 и существенному снижению доли моноклинной фазы. Это подтверждает, что высокотемпературная обработка способствует эффективному протеканию обратного перехода m→t и формированию стабильной структуры.

При этом характер изменения фазового состава в процессе спекания существенно зависит от выбора прекурсора. Образцы, полученные из нитратных прекурсоров, спрессованные при крайних значениях $P_{ПР}$ (154 и 1080 МПа) демонстрируют 100% содержание t-фазы в спеченном состоянии. Однако образцы с оптимальной плотностью (620-770 МПа) имеют максимальное содержание m-фазы (до 24%) после спекания. Это указывает на то, что введение энергии механической активации при среднем давлении, по-видимому, создает условия для развития высоких межзеренных напряжений при последующем охлаждении, что провоцирует частичный переход t→m. Данный вывод подтверждается ростом микронапряжений t-фазы в образцах где присутствует моноклинная модификация.

Для образцов, полученных из хлоридных прекурсоров прослеживается прямая корреляция: чем выше давление прессования, тем полнее проходит стабилизация тетрагональной фазы в процессе спекания. Доля t-фазы возрастает от 55% при $P_{ПР}$ = 154 МПа до 99% при 770 МПа. Это говорит о том, что для хлоридных порошков оптимальное уплотнение способствует формированию наиболее однородного твердого раствора и эффективному подавлению t →m перехода. При максимальном давлении 1080 МПа наблюдается небольшой спад содержания t-фазы (до 81%), что может быть связано с возникновением дефектов упаковки при «перепрессовке», которые влияют на локальную стабильность решетки. Для хлоридных образцов параметры решетки более стабильны по сравнению с нитратными, что подтверждает формирование более гомогенного и менее напряженного твердого раствора, как было отмечено ранее.

Экспериментальные зависимости коэффициента теплопроводности от температуры, для керамики, полученной из нитратных и хлоридных прекурсоров при различных давлениях прессования порошков, а также аппроксимирующие кривые, представлены на рисунке 4.6 а и б соответственно. Полученные численные значения коэффициентов обобщены в табл. 4.12.

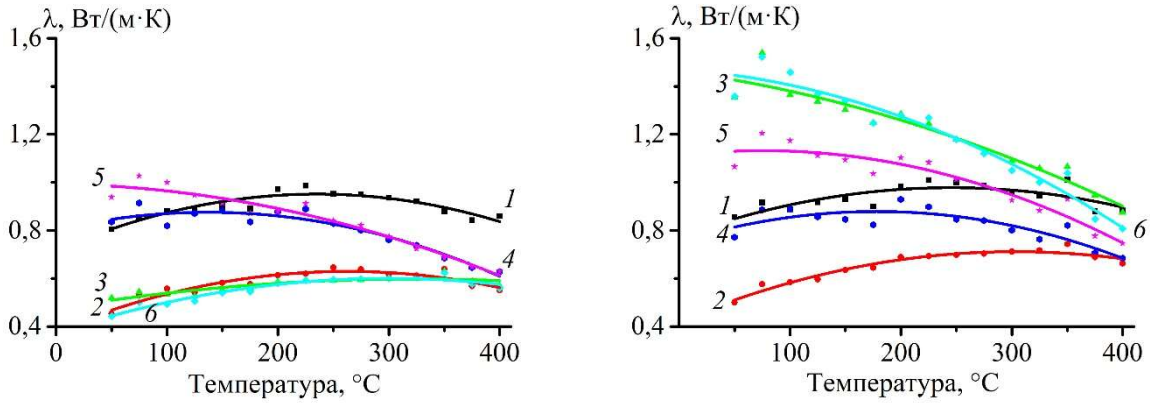


Рисунок 4.6 – Зависимость коэффициента теплопроводности λ керамики, полученной при 1400 °С из порошков, синтезированных с использованием нитратных (а) и хлоридных прекурсоров (б), при давлениях прессования 154 (1), 310 (2), 460 (3), 620 (4), 770 (5), 1080 (6) МПа

Таблица 4.12 – Регрессионные зависимости* коэффициента теплопроводности керамики от давления прессования порошка, полученного из нитратных и хлоридных прекурсоров

$P_{пр}$, МПа	***Значения коэффициентов уравнения регрессии***	
	НТ	**ХЛ**
154	A = 0,7167 B = 0,0020 C = -4,2341 ·10^{-6}	A = 0,7736 B = 0,0017 C = -3,3985 ·10^{-6}
310	A = 0,3834 B = 0,0019 C = -3,5749 ·10^{-6}	A = 0,4229 B = 0,0019 C = -3,1491 ·10^{-6}
460	A = 0,4742 B = 7,6701 ·10^{-4} C = -1,1867 ·10^{-6}	A = 1,4627 B = -6,2747 ·10^{-4} C = -1,9412 ·10^{-6}

Продолжение Таблицы 4.12

620	A = 0,8036 B = 0,0011 C = -3,8601 $\cdot 10^{-6}$	A = 0,7535 B = 0,0014 C = -3,9540 $\cdot 10^{-6}$
770	A = 0,9937 B = -6,8727 $\cdot 10^{-5}$ C = -2,2127 $\cdot 10^{-6}$	A = 1,1116 B = 5,5096 $\cdot 10^{-4}$ C = -3,6502 $\cdot 10^{-6}$
1080	A = 0,3754 B = 0,0015 C = -2,5023 $\cdot 10^{-6}$	A = 1,4697 B = -3,0709 $\cdot 10^{-4}$ C = -3,3465 $\cdot 10^{-6}$
* Уравнение регрессии: $\lambda = A + B \cdot P_{пр} + C \cdot (P_{пр})^2$		

Для образцов, полученных из нитратных прекурсоров (рисунок 4.6а), наблюдается сложная, немонотонная зависимость λ от давления прессования. Максимальная теплопроводность при комнатной температуре достигается для наиболее плотной керамики, полученной при 770 МПа. При наибольшем давлении 1080 МПа наблюдается спад λ, что коррелирует со снижением кажущейся плотности, вызванным эффектом «запирания» пор. Формирование закрытых пор и микрорасслоений создает дополнительные границы раздела фаз «твердое тело – газ», которые выступают в роли эффективных центров рассеяния фононов. Даже при 100 % содержании тетрагональной фазы (таблица 4.7), наличие такой микропористости нивелирует вклад кристаллической решетки в общую теплопроводность.

Зависимость λ от температуры для керамики обоих типов определяется пористостью керамики. Для высокопористых образцов (Θ > 13%), кривые 1, 2 на рисунке 4.6 наблюдается аномальный рост λ с температурой за счет радиационного теплопереноса. Для плотных образцов (Θ < 10%), кривые 5, 6 на рисунке 4.6 λ ожидаемо снижается при росте температуры, что характерно для фононного механизма теплопроводности. Низкая теплопроводность при 1080 МПа может быть также связана с влиянием остаточных микронапряжений и дефектов, которые способствуют дополнительному рассеянию фононов.

Таким образом, наилучшие физико-механические и теплофизические характеристики керамики достигаются при давлении прессования 770 МПа, дальнейшее повышение давления до 1080 МПа ведет к ухудшению свойств вследствие запирания пор и роста микронапряжений.

4.1.3 Влияние двухстадийного компактирования с промежуточной деструкцией прессовок на процессы спекания и свойства керамики

В данном разделе представлены результаты исследования влияния вида прекурсоров и промежуточного измельчения порошков, на характеристики компактов, получаемых в результате двухстадийного прессования, кинетику их спекания и свойства керамики. Процедура промежуточного измельчения включала первичное холодное одноосное прессование при давлении $P^{(1)}_{ПР}$, последующее разрушение прессовки в агатовой ступке и просеивание через сито с размером ячейки 200 мкм. Предполагалось, что указанная операция приведет к дополнительному измельчению агломератов и более плотной упаковке частиц при повторном прессовании.

Для проведения эксперимента использовались порошки, предварительно отожженные при температуре 500 °С. Давление первичного прессования ($P^{(1)}_{ПР}$) варьировалось в диапазоне от 154 до 1080 МПа. Предполагалось, что все эффекты, обусловленные высоким давлением (см. п. 4.1.2) должны проявляться на первом этапе обработки. Исходя из этого последующее (вторичное) прессование порошков осуществлялось при низком фиксированном давлении $P^{(2)}_{ПР}$ = 154 МПа с последующим спеканием (полная методика приведена в п. 2.3).

Сводные данные по физико-механическим характеристикам компактов и спеченной керамики в зависимости от вида прекурсора и давления $P^{(1)}_{ПР}$ представлены в таблице 4.13. При расчете относительной плотности использовались данные о фазовом составе, приведенные в таблицах 4.14 и 4.15 (для прессовок), а также в таблицах 4.16 и 4.17 (для керамики).

Таблица 4.13 – Плотность образцов после прессования (GD), кажущаяся плотность керамики (AD), соответственно относительные плотности образцов (GD_{rel}, AD_{rel}), пористость (Θ) и микротвердость (H_V) керамики после спекания при 1400 °С в зависимости от вида прекурсоров и давления предварительного прессования

$P^{(1)}_{ПР}$, МПа	GD, г/см³ / GD_{rel}, %		AD, г/см³ / AD_{rel}, %		Θ, %		H_V, ГПа	
	НТ	ХЛ	НТ	ХЛ	НТ	НТ	ХЛ	НТ
0	2,36 / 38,6	2,39 / 39,7	4,91 / 80,5	4,77 / 81,7	17,5	19,1	8,7 ± 0,2	9,1 ± 0,2
154	2,16 / 35,4	2,37 / 40,7	4,55 / 74,5	4,97 / 87,1	22,8	14,2	-	11,4 ± 0,2
620	2,33 / 38,1	2,61 / 45,7	4,75 / 77,9	4,59 / 80,4	19,1	20,1	6,6 ± 0,2	7,8 ± 0,2
1080	2,57 / 43,3	2,75 / 48,5	4,64 / 76,1	4,67 / 80,4	20,6	19,0	5,1 ± 0,2	8,5 ± 0,2

Таблица 4.14 – Зависимость фазового состава и параметров кристаллической решетки прессовок из порошков, синтезированных из нитратных прекурсоров и отожженных при 500 °С, от давления предварительного прессования (L – средний размер ОКР; Δd/d – значения микронапряжений, t, m – тетрагональная и моноклинная фазы ZrO_2)

$P^{(1)}_{ПР}$, МПа	фазы	содержание фаз, масс.%	параметры решетки, Å	L, нм	$\Delta d/d \cdot 10^{-3}$
0	t	100	a = 3,6073 c = 5,1933	10	3,5
154	t	100	a = 3,6159 c = 5,1753	8	4,7
620	t	100	a = 3,6151 c = 5,1832	8	5,9
1080	t	73	a = 3,6150 c = 5,1909	8	5,2
	m	27	a = 5,2223 b = 5,1276 c = 5,3389	8	6,0

Таблица 4.15 – Зависимость фазового состава и параметров кристаллической решетки прессовок из порошков, синтезированных из хлоридных прекурсоров и

отожженных при 500 °С, от давления предварительного прессования (L – средний размер ОКР; Δd/d – значения микронапряжений, t, m – тетрагональная и моноклинная фазы ZrO_2)

$P^{(1)}_{ПР}$, МПа	**фазы**	**содержание фаз, масс.%**	**параметры решетки, Å**	**L, нм**	**Δd/d•10^{-3}**
0	t	87	a = 3,6022 c = 5,1675	14	7,0
	m	13	a = 5,1458 b = 5,1992 c = 5,3314	12	1,0
154	t	51	a = 3,6118 c = 5,1773	10	2,5
	m	49	a = 5,1777 b = 5,2008 c = 5,3458	11	0,6
620	t	29	a = 3,6150 c = 5,2101	9	4,3
	m	71	a = 5,1904 b = 5,2207 c = 5,3461	10	2,2
1080	t	22	a = 3,6232 c = 5,2060	8	4,9
	m	78	a = 5,2173 b = 5,2352 c = 5,3717	11	1,8

Таблица 4.16 – Зависимость фазового состава и параметров кристаллической решетки керамики, спеченной при 1400 °С, из порошков, синтезированных из нитратных прекурсоров и отожженных при 500 °С, от давления предварительного прессования (L – средний размер ОКР; Δd/d – значения микронапряжений, t, m – тетрагональная и моноклинная фазы ZrO_2)

$P^{(1)}_{ПР}$, МПа	**фазы**	**содержание фаз, масс.%**	**параметры решетки, Å**	**L, нм**	**Δd/d•10^{-3}**
0	t	100	a = 3,6049 c = 5,1710	66	0,1
154	t	100	a = 3,6375 c = 5,1933	65	0,5
620	t	100	a = 3,6344 c = 5,1494	78	0,4
1080	t	100	a = 3,5981 c = 5,1673	80	1,0

Таблица 4.17 – Зависимость фазового состава и параметров кристаллической решетки керамики, спеченной при 1400 °С, из порошков, синтезированных из хлоридных прекурсоров и отожженных при 500 °С, от давления предварительного прессования (L – средний размер ОКР; Δd/d – значения микронапряжений, t, m – тетрагональная и моноклинная фазы ZrO_2)

$P^{(1)}_{ПР}$, МПа	**фазы**	**содержание фаз, масс.%**	**параметры решетки, Å**	**L, нм**	**Δd/d•10^{-3}**
0	t	55	a = 3,6048 c = 5,1655	44	1,4
	m	45	a = 5,1488 b = 5,2074 c = 5,3190	26	1,2
154	t	30	a = 3,6023 c = 5,1729	59	0,6
	m	70	a = 5,1581 b = 5,2135 c = 5,3145	33	0,6
620	t	29	a = 3,6013 c = 5,1749	51	1,3
	m	71	a = 5,1598 b = 5,2123 c = 5,3123	34	0,5
1080	t	30	a = 3,6008 c = 5,1647	52	0,7
	m	70	a = 5,1543 b = 5,2045 c = 5,3110	36	0,6

Анализ значений геометрической плотности (GD) образцов после повторного холодного прессования (таблица 4.13) позволяет оценить влияние двухстадийного прессования эффективность уплотнения порошков. Установлено, что плотность компактов, выраженная в абсолютных единицах и в процентах от теоретической величины (TD), демонстрирует линейный рост с увеличением давления предварительного прессования $P^{(1)}_{ПР}$ в диапазоне от 154 до 1080 МПа. Это

подтверждает прямую зависимость степени уплотнения материала от величины приложенной нагрузки на первом этапе обработки.

Эффективность компактирования существенно зависит от химической предыстории порошка. Образцы, полученные из хлоридных прекурсоров, демонстрируют более высокую плотность по сравнению с нитратными аналогами, что обусловлено меньшей прочностью хлоридных агломератов и их способностью к более легкой деформации. Компакты из нитратных порошков обладают меньшей плотностью, что связано с высокой прочностью и осколочной формой агрегатов, препятствующих плотной упаковке частиц.

Сопоставление данных таблиц 4.6 и 4.13 показывает, что введение стадии промежуточного разрушения приводит к снижению итоговой плотности компактов по сравнению с одностадийным формованием. Так при $P^{(1)}_{ПР}$ = 154 МПа плотность «нитратных» образцов снижается с 2,36 до 2,16 г/см^3, а «хлоридных» с 2,39 до 2,37 г/см^3. Данная тенденция сохраняется в области высоких давлений (620 и 1080 МПа), что свидетельствует о неэффективности процедуры дополнительного прессования для повышения плотности компактов.

Согласно данным РФА (таблицы 4.14, 4.15) предварительное прессование приводит к увеличению доли моноклинной фазы в компактах. Данный эффект наиболее выражен для хлоридных прекурсоров, где доля m-ZrO_2 увеличивается по мере нарастания давления. В нитратных образцах появление моноклинной фазы фиксируется лишь при достижении критических напряжений (1080 МПа). Механизм наблюдаемого фазового превращения носит характер трансформационного упрочнения (раздел 4.1.2). В случае нитратных порошков жесткая осколочная морфология агрегатов способствует локализации напряжений в зонах межчастичных контактов, что препятствует распространению фронта превращения на весь объем материала. Напротив, более пластичные хлоридные агломераты легче транслируют механические напряжения, что приводит к более интенсивному росту доли m-фазы по мере нарастания давления.

Кинетика термического спекания компактов, полученных при различных давлениях $P^{(1)}_{ПР}$, представлена дилатометрическими кривыми на рисунках 4.7 и 4.8. Основные параметры, характеризующие поведение материала в процессе нагрева приведены в таблице 4.18.

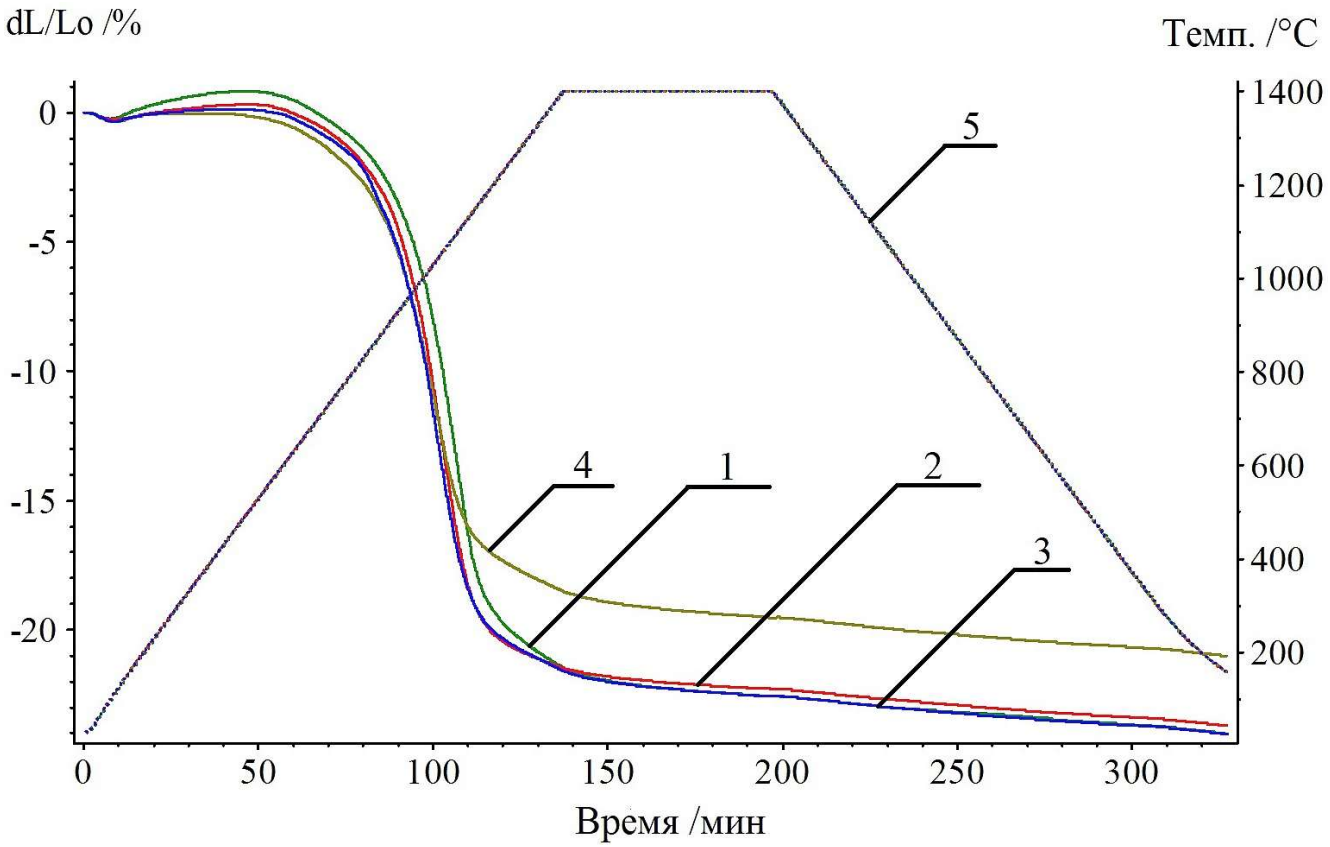


Рисунок 4.7 – Кинетические зависимости линейной усадки ($\Delta L/L_0$) (кривые 1-4) компактов, полученных из порошка, синтезированного из нитратных прекурсоров, при различных давлениях предварительного прессования. Кривая 1 – без предварительного прессования, кривые 2-4 соответствуют давлениям предварительного прессования 154, 620, 1080 МПа. Кривая 5 – температурный режим спекания.

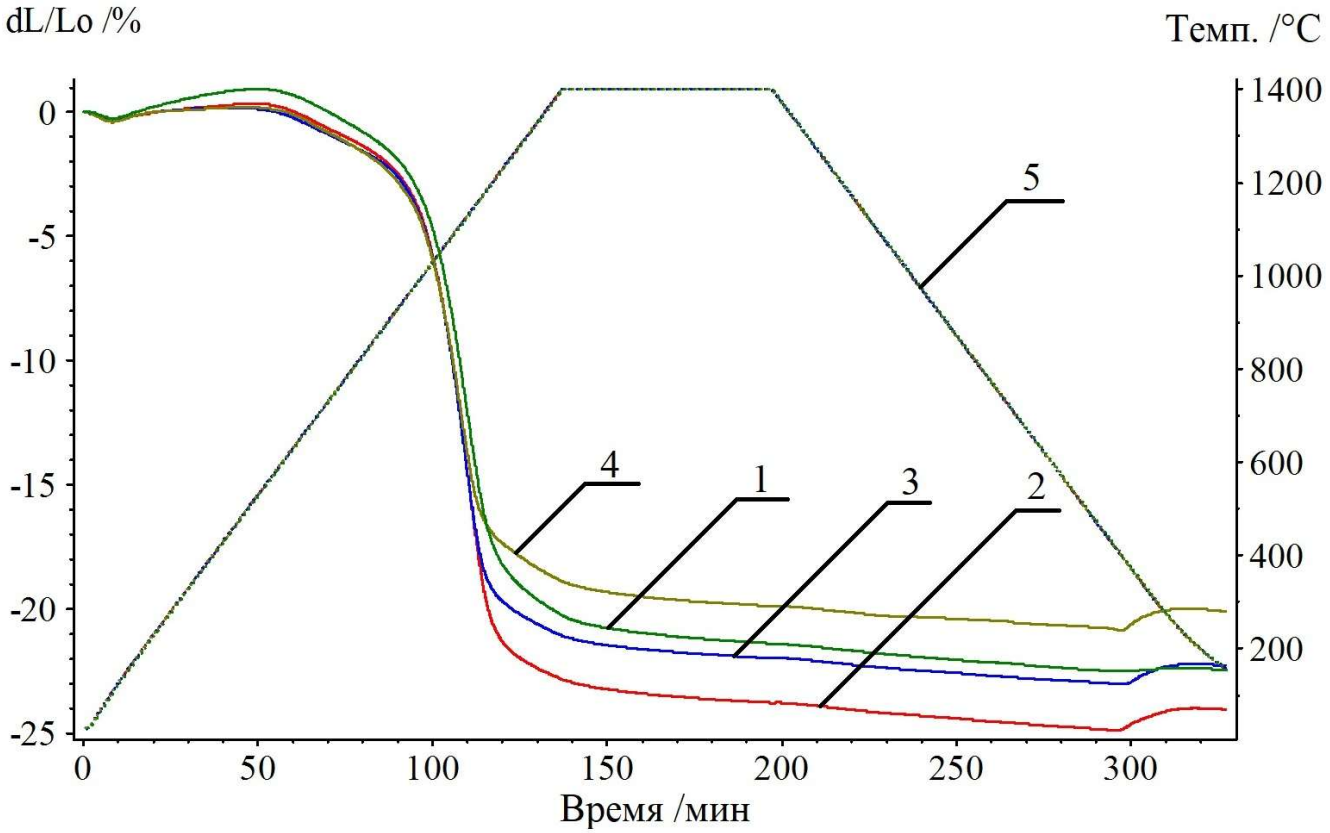


Рисунок 4.8 – Кинетические зависимости линейной усадки (ΔL/L0) (кривые 1-4) компактов, полученных из порошка, синтезированного из хлоридных прекурсоров, при различных давлениях предварительного прессования. Кривая 1 – без предварительного прессования, кривые 2-4 соответствуют давлениям предварительного прессования 154, 620, 1080 МПа. Кривая 5 – температурный режим спекания.

Таблица 4.18 – Характеристики дилатометрических кривых спекания образцов, полученных из порошков, осажденных из НТ- и ХЛ-прекурсоров при различны давлениях прессования ($T_{0,5}$ и $T_{макс}$ – температура, соответствующая 0,5%-ной усадке и максимальной скорости усадки соответственно).

$P^{(1)}_{ПР}$, МПа	**$T_{0,5}$, °C**		**$T_{макс}$, °C**		**Усадка, %**			
					при $T_{макс}$		**при 1400 °C**	
	НТ	**ХЛ**	**НТ**	**ХЛ**	**НТ**	**ХЛ**	**НТ**	**ХЛ**
0	748	791	1115	1137	15,3	13,2	21,5	20,3
154	702	708	1064	1139	13,4	15,6	21,5	22,8
620	669	673	1024	1121	11,1	13,6	21,6	21,1
1080	616	688	1036	1109	11,4	11,9	18,5	18,9

Анализ кинетики термического спекания компактов, сформированных при различных давлениях $P^{(1)}_{ПР}$, позволил выявить существенную трансформацию температурных интервалов консолидации (рисунки 4.4, 4.5). Согласно данным дилатометрии (таблица 4.18), увеличение давления предварительного прессования инициирует смещение процесса уплотнения в низкотемпературную область. Установлено, что температура начала интенсивной усадки $T_{0,5}$ снижается по мере роста приложенной нагрузки на первом этапе обработки. Данный эффект является прямым следствием механической активации порошковых систем в процессе промежуточного разрушения прессовок: накопленная энергия дефектов и увеличение площади межчастичных контактов способствуют интенсификации диффузионного массопереноса уже на ранних стадиях нагрева. Для образцов из нитратных прекурсоров наблюдается наиболее последовательное снижение $T_{0,5}$ – с 748 °C (при одностадийном методе) до 616 °C (при двухстадийном, $P^{(1)}_{ПР}$ = 1080 МПа). При этом в диапазоне до 620 МПа величина усадки при $T_{МАКС}$ сокращается с 15,3% до 11,1%, что свидетельствует о перераспределении вкладов механизмов уплотнения: основной этап консолидации смещается к началу процесса, снижая долю высокотемпературного спекания в общей усадке. В хлоридных системах зависимость носит более сложный характер. После первоначального снижения $T_{0,5}$ с 791 °C до 673 °C (при 620 МПа) при достижении критического давления 1080 МПа зафиксирован рост температуры начала усадки до 688 °C. При этом величина усадки при $T_{МАКС}$ резко падает до 11,9%. Подобная аномалия указывает на формирование критических дефектов упаковки (микротрещин, зон локальных напряжений), которые при избыточном давлении блокируют эффективное уплотнение материала на ранних стадиях. Несмотря на то, что двухстадийное прессование обеспечивает сопоставимую или даже большую итоговую линейную усадку при 1400 °C (до 21,6% для нитратов и 22,8% для хлоридов), это не приводит к приросту плотности спеченной керамики (см. таблицу 4.13). Данный парадокс подтверждает наличие в структуре стабильной закрытой пористости и дефектов, обусловленных «запиранием» поровых газов в жестком

каркасе вторичных агрегатов, сформированных на стадии предварительного компактирования.

Сравнительный анализ данных фазового состава компактов (таблицы 4.14, 4.15) и керамики (таблицы 4.16 и 4.17), позволил оценить влияние промежуточного разрушения на стабильность кристаллической структуры системы ZrO_2-3Y_2O_3. Установлено, что при использовании нитратных прекурсоров достигается полная стабилизация тетрагональной модификации (t-ZrO_2) во всем исследованном диапазоне давлений. В отличие от них, хлоридные системы характеризуются значительной долей моноклинной фазы. Более того, установлено, что применение двухстадийного прессования приводит к увеличению содержания m-фазы в готовом изделии: с 45% (для одностадийного процесса) до 70% при $P^{(1)}_{ПР}$ = 1080 МПа.

Физическая природа наблюдаемых различий объясняется особенностями накопления и релаксации упругой энергии в порошковых системах. При использовании нитратных прекурсоров с ростом давления $P^{(1)}_{ПР}$ микронапряжения в t-фазе прессовок увеличиваются с $3{,}5\cdot10^{-3}$ до $5{,}9\cdot10^{-3}$. Жесткая морфология нитратных агломератов способствует концентрации напряжений, которые при достижении критического порога (1080 МПа) частично релаксируют через спонтанное формирование моноклинной фазы (27%). Последующее спекание обеспечивает глубокую релаксацию напряжений (до уровня 0,4-$1{,}0\cdot10^{-3}$) и завершение гомогенизации твердого раствора, что гарантирует 100% выход t-фазы. Для хлоридных компактов при $P^{(1)}_{ПР}$ = 1080 МПа зафиксирован аномально высокий уровень напряжений в t-фазе ($4{,}9\cdot10^{-3}$) при минимальном размере ОКР (всего 8 нм). Сочетание высокой плотности дефектов и малой величины кристаллитов создает критические условия для потери устойчивости решетки.

Тот факт, что в хлоридной керамике размер ОКР тетрагональной фазы (51-59 нм) остается существенно ниже, чем в нитратной (до 80 нм), при сохранении 70% моноклинной составляющей, свидетельствует о диффузионном ограничении процесса гомогенизации. Высокий уровень остаточных микронапряжений в m-фазе

($0,5\text{-}0,6\cdot10^{-3}$) подтверждает, что двухстадийное прессование хлоридных прекурсоров препятствует формированию равновесного твердого раствора, закрепляя фазовую нестабильность в структуре керамики.

Экспериментальные зависимости коэффициента теплопроводности от температуры, для керамики, полученной из нитратных и хлоридных прекурсоров при различных давлениях прессования порошков, а также аппроксимирующие кривые, представлены на рисунке 4.9 а и б соответственно. Полученные численные значения коэффициентов обобщены в табл. 4.19.

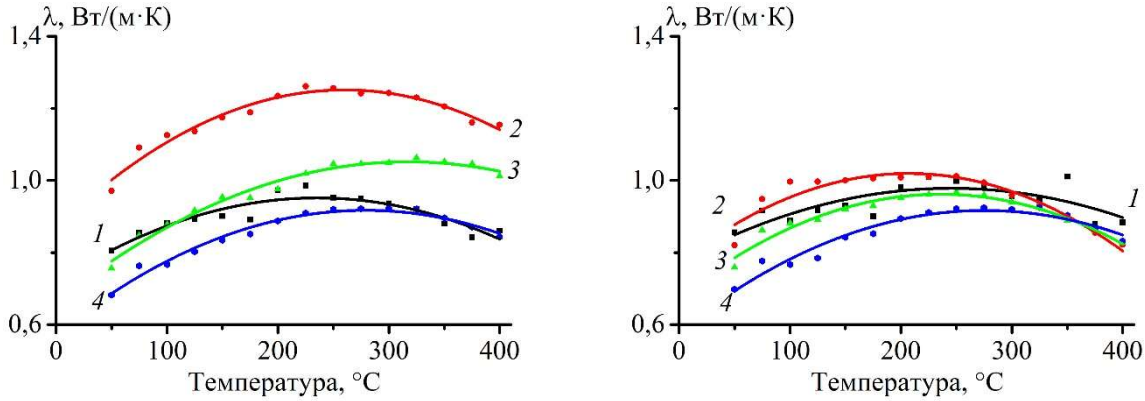


Рисунок 4.9 – Зависимость коэффициента теплопроводности λ керамики, полученной при 1400 °С из нитратных (а) и хлоридных прекурсоров (б), без предварительного прессования (1), и при давлениях предварительного прессования 154 (2), 620 (3) и 1080 (4) МПа

Таблица 4.19 – Регрессионные зависимости* коэффициента теплопроводности керамики от давления прессования порошка, полученного из нитратных и хлоридных прекурсоров

$P^{(1)}_{ПР}$, МПа	***Значения коэффициентов уравнения регрессии***	
	НТ	**ХЛ**
0	$A = 0,7167$ $B = 0,0020$ $C = -4,2341 \cdot 10^{-6}$	$A = 0,7736$ $B = 0,0017$ $C = -3,3985 \cdot 10^{-6}$
154	$A = 0,8676$ $B = 0,0030$ $C = -5,6640 \cdot 10^{-6}$	$A = 0,7716$ $B = 0,0024$ $C = -5,7749 \cdot 10^{-6}$

Продолжение Таблицы 4.19

620	A = 0,6627 B = 0,0025 C = -3,8654 ·10^{-6}	A = 0,6773 B = 0,0024 C = -5,1138 ·10^{-6}
1080	A = 0,5738 B = 0,0025 C = -4,4096 ·10^{-6}	A = 0,5829 B = 0,0024 C = -4,4010 ·10^{-6}
* Уравнение регрессии: $\lambda = A + B \cdot P_{np}^{I} + C \cdot (P_{np}^{I})^2$		

Как следует из анализа рисунка 4.9, зависимость λ от давления предварительного прессования $P^{(1)}_{ПР}$ различается для нитратных и хлоридных систем.

Для образцов, полученных из хлоридных прекурсоров, значения λ проявляют высокую стабильность во всем исследованном диапазоне давлений. Данный факт свидетельствует о формировании гомогенной микроструктуры, теплофизические параметры которой малочувствительны к изменениям параметров предварительной механической обработки в рамках данной технологической схемы.

Напротив, керамика на основе нитратных прекурсоров демонстрирует выраженную немонотонную зависимость λ от $P^{(1)}_{ПР}$ с достижением экстремума при давлении 154 МПа. Установлена прямая корреляция между коэффициентом теплопроводности и пористостью образцов (Θ, таблица 4.13). Вопреки классическим представлениям о снижении теплопроводности при увеличении доли пор, в данных системах наблюдается обратный эффект: λ возрастает пропорционально росту пористости. Это обусловлено сменой доминирующего механизма теплопереноса. В высокопористых структурах (Θ > 19%) для нитратных систем при 620-1080 МПа перенос энергии осуществляется не только за счет фононной проводимости твердой фазы, но и путем радиационного теплопереноса через поровое пространство.

В отличие от фононного механизма, эффективность которого снижается при нагреве вследствие рассеяния фононов, интенсивность радиационного переноса

возрастает пропорционально T^3. Это приводит к доминированию лучистой составляющей при высоких температурах и обусловливает общий рост интегрального коэффициента теплопроводности при нагреве. Сравнение с данными для одностадийного прессования (рисунок 4.6) подтверждает, что двухстадийный метод способствует формированию специфической мезопористой структуры с развитым вкладом радиационной компоненты теплопереноса.

Установлено, что применение двухстадийного прессования является нецелесообразным, так как оно приводит к снижению итоговой плотности керамики и дестабилизации фазового состава хлоридных систем. Механическая активация порошков при промежуточном измельчении хотя и снижает характеристические температуры спекания, но не обеспечивает формирования высокоплотной структуры из-за развития дефектов упаковки и «запирания» поровых газов.

4.1.4 **Влияние механической активации порошков на кинетику спекания и свойства керамики**

Принимая во внимание установленную в разделе 4.1.3 технологическую неэффективность промежуточного разрушения прессовок, не обеспечивающего разрушение жестких агрегатов, в данном разделе представлены результаты исследований альтернативного метода подготовки порошков – высокоэнергетической механической активации (МА). В отличие от статического компактирования, динамическое воздействие в высокоэнергетической мельнице преследовало цель не только механического разрушения агломератов, но и направленного изменения физико-химического состояния поверхности частиц. Предполагалось, что МА инициирует рост поверхностной энергии и дефектности кристаллической структуры, что в совокупности позволит интенсифицировать диффузионные процессы при последующем спекании.

Для проведения эксперимента использовались порошки, предварительно отожженные при температуре 500 °C. Механическая активация осуществлялась в

шаровой мельнице Retsch Emax согласно методике, изложенной в п. 2.3. Учитывая специфику нанодисперсных систем, склонных к вторичной агрегации при МА, принципиально важной задачей являлся поиск временного оптимума обработки. В связи с этим длительность МА варьировалась в широком диапазоне – от 1 до 60 минут.

Исследование порошков, синтезированных из нитратных прекурсоров.

Экспериментальная отработка режимов подготовки нитратных порошков проводилась при фиксированном соотношении мелющих тел к материалу (3:2) и частоте вращения ротора 1500 об/мин. Прессование компактов осуществлялось при давлении 280 МПа.

Данное значение было обусловлено необходимостью получить прочные и качественные прессовки. Давление 154 МПа, которое рассматривалось как минимальное в предыдущем разделе, оказалось недостаточным для создания надежного контакта между активированными частицами. В то же время, значение 280 МПа выбрано как «умеренное»: оно позволяет избежать структурных дефектов и «запирания» газов в порах, которые возникают при очень высоких давлениях (от 770 МПа и выше). Такой подход позволил оценить, как именно механическая активация в мельнице влияет на уплотнение и свойства керамики, не перекрывая этот эффект избыточным давлением.

Программа спекания включала себя нагрев до 1400 °С, изотермическую выдержку 1 час, охлаждение до 300 °С, свободное остывание до комнатной температуры. Скорость нагрева – 30 °С/мин, и охлаждения – 20 °С/мин. Смена скоростных режимов по сравнению с предыдущим разделом связана с переходом от исследовательских (дилатометрических) программ к технологическим. Скорость 30 °С/мин была выбрана для интенсификации процесса спекания и подавления преждевременного роста кристаллов, а скорость охлаждения 20 °С/мин – для предотвращения закалочных напряжений при сохранении фазового состава, достигнутого при выдержке.

Физико-механические характеристики компактов и спеченной керамики в зависимости от продолжительности МА ($\tau_{ма}$) приведены в таблице 4.20. Данные о фазовом составе керамики представлены в таблице 4.21.

Таблица 4.20 – Плотность образцов после прессования (GD), кажущаяся плотность керамики (AD), соответственно относительные плотности образцов (GD_{rel}, AD_{rel}), пористость (Θ) и микротвердость (H_V) керамики после спекания при 1400 °С в зависимости от продолжительности механической обработки

$\tau_{ма}$, мин	**GD, г/см^3 / GD_{rel}, %**	**AD, г/см^3 / AD_{rel}, %**	**Θ, %**	**H_V, ГПа**
0	2,38 / 40,3	4,72 / 77,2	19,0	8,1 ± 0,2
7,5	2,29 / 38,5	4,97 / 81,4	12,4	10,3 ± 0,2
15	2,39 / 40,2	4,98 / 81,6	12,3	10,5 ± 0,2
30	2,40 / 40,3	4,99 / 81,8	12,3	10,6 ± 0,2
60	2,43 / 40,9	5,05 / 82,9	10,2	11,8 ± 0,2

Таблица 4.21 – Зависимость фазового состава и параметров кристаллической решетки керамики, спеченной при 1400 °С из порошков, синтезированных при использовании нитратных прекурсоров, от продолжительности обработки в мельнице (L – средний размер ОКР; Δd/d – значения микронапряжений, t, m – тетрагональная и моноклинная фазы ZrO_2).

$\tau_{ма}$, мин	**фазы**	**содержание фаз, масс.%**	**параметры решетки, Å**	**L, нм**	**$\Delta d/d \cdot 10^{-3}$**
0	t	100	a = 3,6343 c = 5,1301	70	0,9
7,5	t	100	a = 3,6334 c = 5,1326	117	0,2
60	t	100	a = 3,6319 c = 5,1417	123	0,1

Анализ данных таблицы 4.20 показывает, что относительная плотность прессовок (GD) из нитратных порошков при фиксированном давлении 280 МПа остается практически неизменной при изменении длительности механической обработки. Относительные значения плотности компактов стабилизированы в узком диапазоне 40,3-40,9%, что свидетельствует о достижении предела механической упаковки для данной системы. Стабильность GD свидетельствует о том, что предварительная механическая активация (МА) не приводит к существенному изменению макроупаковки частиц при прессовании. Следовательно, любые последующие изменения в кинетике уплотнения при нагреве будут обусловлены не исходной плотностью контактов, а изменением физико-химического состояния самого порошка и накопленной в нем избыточной энергией.

Результаты дилатометрических исследований процесса уплотнения прессовок из активированных нитратных порошков приведены на рисунке 4.10. В таблице 4.22 представлены численные значения характеристических температур и величины линейной усадки в зависимости от продолжительности механической обработки ($\tau_{ма}$).

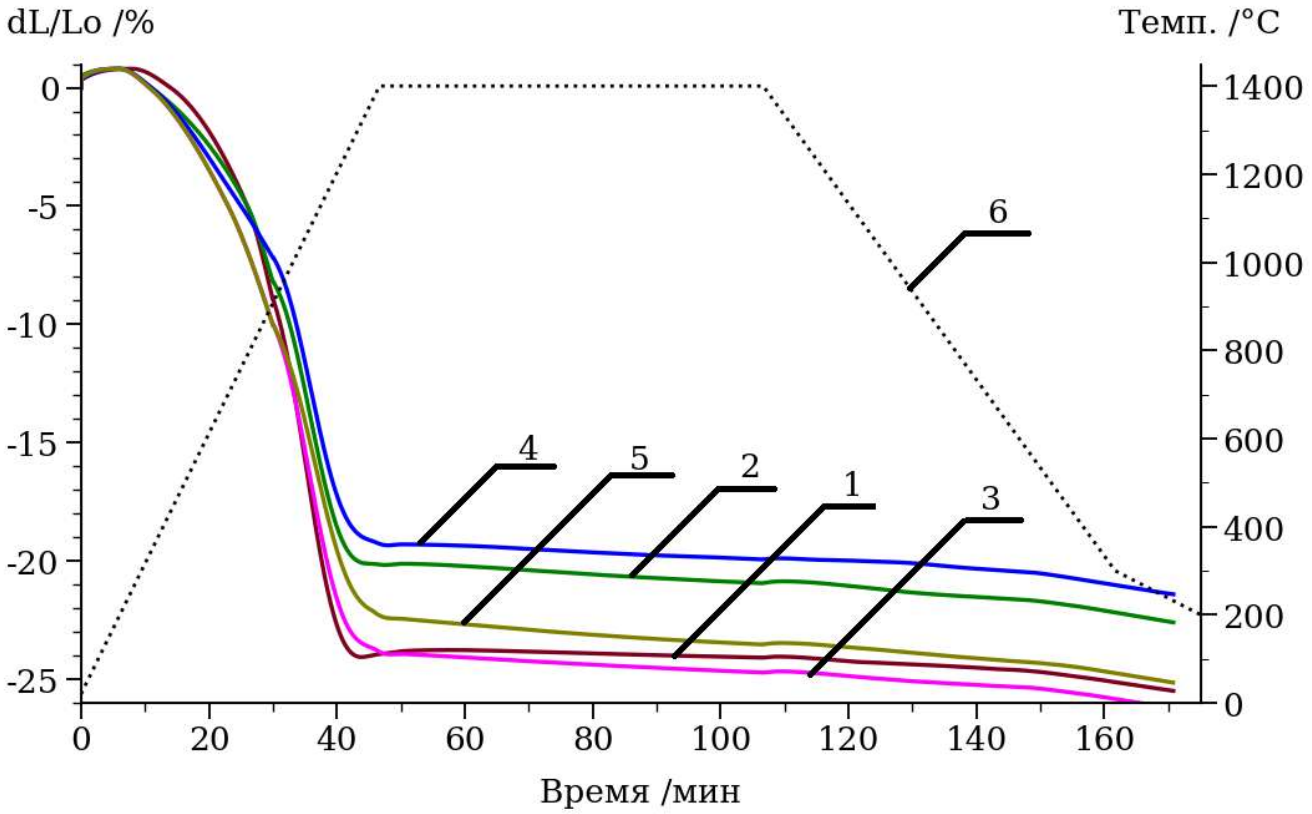


Рисунок 4.10 – Кинетические зависимости линейной усадки ($\Delta L/L_0$) компактов, полученных из порошка, синтезированного из нитратных прекурсоров, без механической активации (1), а также активированного в течение 7,5 (2), 15 (3), 30 (4) и 60 (5) минут. Кривая 6 – температурный режим спекания.

Таблица 4.22 – Характеристики дилатометрических кривых спекания образцов, полученных из нитратных порошков без механической активации, а также активированных в течение времени $\tau_{ма}$ ($T_{0,5}$ и $T_{макс}$ – температура, соответствующая 0,5 %-ной усадке и максимальной скорости усадки соответственно).

$\tau_{ма}$, мин	**$T_{0,5}$, °C**	**$T_{макс}$, °C**	**Усадка, %**	
			при $T_{макс}$	**при 1400 °C**
0	475	1136	19,2	23,9
7,5	401	1142	15,7	20,1
15	403	1118	17,3	23,7
30	402	1145	14,6	19,2
60	404	1145	16,7	22,1

Прежде чем перейти к оценке эффекта механической активации, необходимо провести сравнительный анализ контрольных образцов ($\tau_{ма} = 0$) с результатами,

полученными в разделах 4.1.1 и 4.1.2. Объекты сравнения – нитратные порошки, отожженные при 500 °С, – формально близки, однако демонстрируют существенные различия в кинетике уплотнения (таблицы 4.2, 4.11 и 4.22). Установлено, что повышение давления прессования со 154 МПа (таблица 4.2) до 280-310 МПа (таблицы 4.11 и 4.22) приводит к закономерному смещению температуры начала усадки ($T_{0,5}$) в низкотемпературную область: с 748 до 671 °С. Однако наиболее радикальное изменение кинетики наблюдается при смене температурной программы спекания. Для контрольного образца в данном разделе (таблица 4.22, $\tau_{ма} = 0$) зафиксировано аномально низкое значение $T_{0,5} = 475$ °С. Столь резкое отличие от данных таблицы 4.11 (671 °С при близком давлении 310 МПа) обусловлено увеличением скорости нагрева до 30 °С /мин. С физической точки зрения это явление связано с механизмом кинетической активации спекания. Высокая скорость нагрева минимизирует время пребывания системы в области температур, где доминируют процессы релаксации без уплотнения. Это позволяет «сохранить» избыточную поверхностную энергию нанопорошка до достижения температур начала консолидации. Быстрый подъем температуры инициирует термомеханический отклик и перегруппировку частиц в зонах контактов, что фиксируется дилатометром как начало усадки значительно раньше, чем при медленном нагреве.

Таким образом, смена температурной программы сама по себе является фактором интенсификации спекания. Однако, как будет показано далее, даже на фоне этой интенсификации введение механической активации дает дополнительный, качественно иной вклад, снижая $T_{0,5}$ до ~ 400 °С и обеспечивая более глубокое итоговое уплотнение. Это подтверждает, что эффект мельницы не поглощается сменой режима нагрева, а суммируется с ним, обеспечивая синергетическое влияние на консолидацию нанокерамики.

В результате анализа данных таблицы 4.22 установлено, что введение стадии механической активации порошка инициирует дополнительное снижение температуры начала усадки. Наименьшее значение $T_{0,5}$ зафиксировано для образца

с минимальной длительностью обработки (7,5 мин), что на 74 градуса ниже показателя контрольного образца. При дальнейшем увеличении $\tau_{ма}$ до 60 мин значение $T_{0,5}$ стабилизируется в диапазоне 401-404 °С. Это подтверждает, что разрушение жестких агрегатов в мельнице высвобождает значительный объем поверхностной энергии, которая в сочетании с высокой скоростью нагрева обеспечивает сверхраннюю консолидацию материала.

В отличие от температуры начала процесса, температура максимальной скорости усадки ($T_{МАКС}$) мало изменяется и находится в интервале 1118–1145 °С. Практически полное совпадение $T_{МАКС}$ для активированных и контрольных образцов свидетельствует о том, что основной вклад механической активации реализуется именно на начальной стадии спекания (перегруппировка частиц, разрушение агломератов). На высокотемпературном же этапе (выше 1100 °С), когда доминируют процессы объемной диффузии и формирования межзеренных границ, лимитирующие факторы массопереноса определяются фундаментальными свойствами вещества и мало зависят от механической предыстории порошка.

Важной характеристикой является также величина усадки при $T_{МАКС}$ и итоговая усадка при 1400 °С. Наблюдаемые колебания этих значений (в пределах 19,2-23,9% при 1400 °С) коррелируют с данными по плотности керамики и подтверждают эффективность выбранных режимов для получения высокоплотного материала.

Анализ физико-механических характеристик спеченной керамики (таблица 4.20) и данных фазового состава (таблица 4.21) подтверждает эффективность выбранного метода подготовки порошков. Установлено, что введение стадии МА приводит к существенному росту относительной плотности керамики (AD) – с 77,2% для контрольного образца до 81,4% уже при минимальной обработке (7,5 мин). Дальнейшее увеличение времени активации до 60 мин позволяет достичь максимального значения 82,9%. Это доказывает, что разрушение жестких агрегатов и ранняя активация усадки, зафиксированная дилатометрией, способствуют более полному уплотнению материала. Наиболее выраженный

эффект наблюдается при анализе микротвердости (H_V). Зафиксирован значительный рост этого показателя – с 8,1 до 11,8 ГПа. Важно отметить, что основное упрочнение происходит при длительной активации (60 мин). Тот факт, что твердость продолжает расти даже тогда, когда плотность стабилизируется, указывает на качественное улучшение межзеренных контактов и формирование более однородной микроструктуры.

Результаты рентгенофазового анализа (таблица 4.21) показывают, что при всех режимах обработки сохраняется 100% содержание тетрагональной фазы. При этом наблюдается рост размера ОКР с 70 до 123 нм при увеличении времени МА. Это свидетельствует о том, что механическая активация повышает диффузионную подвижность атомов, обеспечивая интенсивный рост кристаллов и релаксацию внутренних напряжений без потери фазовой стабильности. Таким образом, сочетание МА и ускоренного нагрева позволяет получать фазово-чистую нанокерамику с повышенными механическими свойствами.

Исследование порошков, синтезированных из хлоридных прекурсоров.

Исследование влияния механической активации на порошки, синтезированные из хлоридных прекурсоров, проводилось в более интенсивном динамическом режиме по сравнению с нитратными аналогами. Обработка порошков осуществлялась при соотношении мелющих тел к материалу 10:1 и частоте вращения ротора 2000 об/мин.

Выбор более жестких условий активации для хлоридных систем, несмотря на исходную «рыхлую» морфологию их агломератов, продиктован необходимостью достижения глубокой механохимической гомогенизации. Поскольку хлоридные порошки склонны к фазовой нестабильности и сохранению значительной доли моноклинной модификации (что было показано в разделе 4.1.3), интенсивное динамическое воздействие в мельнице выступает инструментом принудительного распределения ионов иттрия в кристаллической решетке диоксида циркония. Это

позволяет сформировать термодинамически устойчивый твердый раствор уже на стадии подготовки порошков.

Для оценки совместного вклада механической энергии и статического давления диапазон давлений прессования компактов был расширен и варьировался от 155 до 770 МПа. Программа спекания включала нагрев до 1400 °С с изотермической выдержкой в течение 1 часа. С целью минимизации термических напряжений и обеспечения стабильности фазового состава скорости нагрева и охлаждения были установлены на уровне 10 °С /мин.

Физико-механические характеристики прессовок и спеченной керамики в зависимости от длительности МА ($\tau_{ма}$) и давления прессования ($P_{ПР}$) систематизированы в таблице 4.23.

Таблица 4.23 – Плотность образцов после прессования (GD), кажущаяся плотность керамики (AD), соответственно относительные плотности образцов (AD_{rel}), пористость (Θ) и микротвердость (H_V) керамики после спекания при 1400 °С в зависимости от продолжительности механической обработки и давления прессования

$\tau_{ма}$, мин	**$P_{пр}$, МПа**	**GD, г/см^3**	**$\frac{\text{AD, г/см}^3}{\text{AD}_{rel}, \%}$**	**Θ, %**	**H_V, ГПа**
0	154	2,39	$\frac{4,77}{81,7}$	19,1	9,1 ± 0,2
	460	2,66	$\frac{5,11}{84,5}$	14,5	11,4 ± 0,2
	770	2,89	$\frac{5,44}{89,2}$	7,1	15,0 ± 0,2
1	154	3,18	$\frac{5,34}{87,6}$	10,9	13,4 ± 0,2
	460	3,39	$\frac{5,62}{92,2}$	6,3	16,1 ± 0,2
	770	3,58	$\frac{5,70}{93,5}$	5,2	16,8 ± 0,2
15	154	3,29	$\frac{5,19}{85,1}$	12,8	12,2 ± 0,2
	460	3,54	$\frac{5,43}{89,0}$	8,6	14,7 ± 0,2

Продолжение Таблицы 4.23

	770	3,70	5,54 90,9	6,1	16,2 ± 0,2
30	154	3,32	5,25 86,0	12,3	12,5 ± 0,2
	460	3,52	5,46 89,6	8,1	15,0 ± 0,2
	770	3,69	5,57 91,3	6,1	16,2 ± 0,2

Анализ геометрической плотности прессовок (GD) на основе хлоридных порошков (таблица 4.23) выявляет сильную зависимость прессуемости как от $P_{ПР}$, так и от длительности механической активации ($\tau_{МА}$). Для неактивированного порошка рост давления со 154 до 770 МПа увеличивает GD с 2,39 г/см^3 до 2,89 г/см^3. Для активированных порошков (например, $\tau_{МА}$ = 1 мин) этот диапазон еще шире: от 3,18 до 3,58 г/см^3.

Таким образом механическая активация существенно повышает способность порошка к уплотнению уже на стадии прессования. Плотность прессовок после МА (~3,6 г/см^3) значительно превышает плотность неактивированных аналогов (~2,8 г/см^3). Этот эффект обусловлен «рыхлой» морфологией исходных хлоридных агломератов, которые при интенсивном динамическом воздействии в мельнице эффективно разрушаются, что позволяет достичь высокой плотности упаковки (до 52,6% от теоретической плотности при 770 МПа) уже на этапе прессования.

Таким образом, для хлоридных систем, в отличие от нитратных, механическая активация является мощным инструментом улучшения прессуемости, а не только активации спекания.

Дилатометрические исследования хлоридных систем показали, что характер изменения температурных интервалов спекания под влиянием МА и давления прессования в целом идентичен закономерностям, описанным выше для нитратных порошков. Учитывая высокую плотность упаковки хлоридных прессовок (GD_{rel} до 52,6%), значения $T_{0.5}$ для всех образцов стабильно локализуются в

низкотемпературной области (397-408 °C). Стабильность температуры максимальной скорости усадки ($T_{МАКС}$ = 1130 ± 20 °C) подтверждает, что интенсивная механическая активация и высокое давление формования оказывают определяющее влияние именно на начальную стадию спекания, не меняя фундаментальный механизм объемной диффузии на его финальном этапе.

Контроль фазового состава спеченной керамики методом рентгенофазового анализа подтвердил высокую эффективность обработки. Установлено, что для всей исследованной серии образцов, независимо от длительности МА (от 1 до 30 мин) и давления прессования (155-770 МПа), содержание тетрагональной модификации ZrO_2 составляет 100%. Отсутствие моноклинной фазы, характерной для хлоридных систем без специальной обработки (см. п. 4.1.3), однозначно доказывает, что выбранный режим механической активации (10:1, 2000 об/мин) обеспечивает полную стабилизацию твердого раствора уже на стадии подготовки порошков. В связи с идентичностью фазового состава для всей серии, данные РФА представлены в виде обобщающего вывода.

Комплексный анализ физико-механических характеристик спеченной хлоридной керамики (таблица 4.23) позволяет выявить ряд важных закономерностей, связанных с влиянием интенсивной механической обработки на процессы консолидации. Установлено, что максимальные значения относительной плотности (AD), достигающие 93,5% от теоретического максимума, обеспечиваются уже при минимальной длительности активации в течение одной минуты (при давлении прессования 770 МПа). При этом давление прессования $P_{ПР}$ = 620 МПа также обеспечивает высокий показатель плотности в 92,2%. Это подтверждает гипотезу о чрезвычайно высокой реакционной способности хлоридных порошков: кратковременного высокоэнергетического воздействия в режиме (10:1, 2000 об/мин) оказывается достаточно для полного разрушения рыхлых агломератов и активации поверхности наночастиц.

Однако при увеличении времени обработки до 15 и 30 минут фиксируется выраженная депрессия всех исследуемых характеристик. Наблюдается

существенное снижение плотности до уровня 85-91% и падение микротвердости с 16-17 ГПа (для 1 минуты МА) до 12-16 ГПа во всем диапазоне давлений прессования. Физическая природа данного явления обусловлена развитием процессов вторичной агломерации под действием избыточной поверхностной энергии, накопленной частицами при длительном интенсивном соударении с мелющими телами. Самопроизвольное слипание наночастиц приводит к образованию прочных вторичных агрегатов, которые нарушают однородность упаковки прессовки и формируют устойчивую пористость, трудноустранимую на стадии термического спекания.

Роль статического давления прессования в данных системах оказывается вторичной по отношению к длительности механической обработки. Хотя при максимальном давлении 770 МПа наблюдается некоторая стабилизация свойств порошков и небольшой рост плотности по сравнению с образцами, спрессованными при 155 МПа, это не позволяет полностью нивелировать негативный вклад избыточной активации. Таким образом, для порошков, полученных из хлоридных прекурсоров установлен четкий предел эффективного механического воздействия, превышение которого ведет к деградации микроструктуры и снижению итоговых эксплуатационных характеристик керамики.

4.2 Сравнительный анализ свойств образцов керамики, полученных термическим и радиационно-термическим методами

В данном разделе представлены результаты исследований по влиянию вида прекурсоров и механической активации порошков на свойства керамики, получаемой при спекании в высокоэнергетическом электронном пучке. В качестве исходного материала использовались порошки ZrO_2-$3Y_2O_3$, отожженные при оптимальной температуре 500 °C, что, как было показано ранее, позволяет достичь баланса между завершением химических превращений и сохранением активности материала. Методика механической активации порошков, их последующего прессования и спекания подробно описана в п. 2.3.

Ключевым технологическим отличием данного подхода является использование радиационно-термического спекания (РТС), осуществляемого на электронном ускорителе непрерывного действия ЭЛВ-6 Института ядерной физики СО РАН (г. Новосибирск). Энергия ускоренных электронов составляла 1,4 МэВ, что обеспечивает глубокое проникновение пучка в образец и инициирование радиационных эффектов во всем объеме материала.

4.2.1 **Спекание керамики из порошков, синтезированных из нитратных прекурсоров**

Подготовка нитратных порошков проводилась в шаровой мельнице при соотношении компонентов «Шары: Материал» = «3:2» и частоте вращения мельницы 1500 об/мин. Продолжительность обработки ($\tau_{ма}$) варьировалась от 7,5 до 60 минут. Давление прессования компактов было зафиксировано на уровне 280 МПа. Программа спекания включала нагрев образцов до температуры спекания ($T_{СПЕК}$), изотермическую выдержку в течение 1 часа, а затем контролируемое охлаждение. Для обеспечения воспроизводимости и минимизации термических напряжений были выбраны скорости нагрева и охлаждения 30 °С/мин и 20 °С/мин, соответственно. Температура спекания варьировалась в диапазоне от 1000 до 1400 °С с шагом 100 °С.

Физико-механические характеристики компактов и спеченной керамики в зависимости от продолжительности механической обработки и температуры спекания для двух методов (ТС и РТС) приведены в таблице 4.24. Данные по фазовому составу спеченной керамики представлены в таблице 4.25.

Таблица 4.24 – Плотность образцов после прессования (GD), кажущаяся плотность керамики (AD), соответственно относительные плотности образцов (AD_{rel}), пористость (Θ) и микротвердость (H_V) керамики после спекания при 1400 °С в

зависимости от продолжительности механической обработки порошков, метода и температуры спекания.

$\tau_{ма}$ = 7,5 мин							
$T_{спек}$, °C	**GD, г/см^3**	**ТС**			**РТС**		
		AD, г/см^3 / AD_{rel}, %	**Θ, %**	**H_V, ГПа**	**AD, г/см^3 / AD_{rel}, %**	**Θ, %**	**H_V, ГПа**
1000	2,29	3,42 / 56,1	40,4	-	4,01 / 65,8	29,3	-
1100		4,52 / 74,0	22,1	-	4,65 / 76,3	19,0	5,5 ± 0,2
1200		4,65 / 76,3	19,2	5,5 ± 0,2	4,30 / 70,5	25,7	-
1300		4,70 / 77,0	18,7	6,1 ± 0,2	4,63 / 75,9	20,8	5,0 ± 0,2
1400		4,96 / 81,4	12,4	10,3 ± 0,2	4,73 / 77,5	16,9	6,9 ± 0,2
$\tau_{ма}$ = 15 мин							
$T_{спек}$, °C	**GD, г/см^3**	**ТС**			**РТС**		
		AD, г/см^3 / % от TD	**Θ, %**	**H_V, ГПа**	**AD, г/см^3 / % от TD**	**Θ, %**	**H_V, ГПа**
1000	2,39	3,49 / 57,2	38,6	-	3,91 / 64,0	31,7	-
1100		4,36 / 71,4	22,8	-	4,28 / 70,1	25,0	-
1200		4,75 / 77,8	16,7	7,1 ± 0,2	4,41 / 72,4	22,9	-
1300		4,76 / 78,1	14,5	7,7 ± 0,2	4,54 / 74,5	20,4	-
1400		4,98 / 81,6	18,9	9,1 ± 0,2	4,66 / 76,4	13,1	6,9 ± 0,2
$\tau_{ма}$ = 30 мин							
$T_{спек}$, °C	**GD, г/см^3**	**ТС**			**РТС**		
		AD, г/см^3 / % от TD	**Θ, %**	**H_V, ГПа**	**AD, г/см^3 / % от TD**	**Θ, %**	**H_V, ГПа**
1000	2,40	3,61 / 59,1	37,1	-	3,62 / 59,3	37,0	-
1100		4,27 / 70,0	25,6	-	4,25 / 69,7	25,1	-
1200		4,78 / 78,4	17,5	7,3 ± 0,2	4,33 / 71,0	25,0	-
1300		4,83 / 79,2	16,3	8,1 ± 0,2	4,31 / 70,6	25,6	-

Продолжение Таблицы 4.24

1400		$\frac{4,99}{81,8}$	12,3	10,6 ± 0,2	$\frac{4,91}{80,5}$	10,0	10,3 ± 0,2
$\tau_{ма}$ = 60 мин							
$T_{спек}$, °C	**GD, г/см^3**	**ТС**			**РТС**		
		AD, г/см^3 / % от TD	**Θ, %**	**H_V, ГПа**	**AD, г/см^3 / % от TD**	**Θ, %**	**H_V, ГПа**
1000	2,429	$\frac{3,33}{54,6}$	41,1	-	$\frac{3,58}{58,7}$	36,8	-
1100		$\frac{4,20}{68,8}$	26,3	-	$\frac{4,14}{67,8}$	25,9	-
1200		$\frac{4,60}{75,4}$	20,9	-	$\frac{4,45}{73,0}$	20,3	-
1300		$\frac{4,49}{73,6}$	20,4	-	$\frac{4,69}{76,8}$	17,4	6,3 ± 0,2
1400		$\frac{5,05}{82,9}$	10,2	11,8 ± 0,2	$\frac{4,75}{77,8}$	15,0	7,4 ± 0,2

Таблица 4.25 – Зависимость фазового состава и параметров кристаллической решетки керамики, спеченной при 1400 °C от времени обработки в мельнице (L – средний размер ОКР; Δd/d – значения микронапряжений, t, m – тетрагональная и моноклинная фазы ZrO_2)

$\tau_{ма}$ = 7,5 мин, ТС					
$T_{спек}$, °C	**фазы**	**содержание фаз, масс.%**	**параметры решетки, Å**	**L, нм**	**Δd/d•10^{-3}**
1000	t	100	a = 3,6376 c = 5,1557	26	1,3
1400	t	100	a = 3,6334 c = 5,1326	117	0,2

$\tau_{ма}$ = 7,5 мин, РТС					
$T_{спек}$, °C	**фазы**	**содержание фаз, масс.%**	**параметры решетки, Å**	**L, нм**	**Δd/d•10^{-3}**
1000	t	100	a = 3,6276 c = 5,1472	50	1,4
1400	t	100	a = 3,6329 c = 5,1326	134	0,2

Продолжение Таблицы 4.25

$\tau_{ма}$ = 15 мин, РТС					
$T_{спек}$, °С	**фазы**	**содержание фаз, масс.%**	**параметры решетки, Å**	**L, нм**	**$\Delta d/d \cdot 10^{-3}$**
1400	t	100	a = 3,6329 c = 5,1300	111	0,2

$\tau_{ма}$=30 мин, РТС					
$T_{спек}$, °С	**фазы**	**содержание фаз, масс.%**	**параметры решетки, Å**	**L, нм**	**$\Delta d/d \cdot 10^{-3}$**
1400	t	100	a = 3,6348 c = 5,1339	113	0,3

$\tau_{ма}$ = 60 мин, ТС					
$T_{спек}$, °С	**фазы**	**содержание фаз, масс.%**	**параметры решетки, Å**	**L, нм**	**$\Delta d/d \cdot 10^{-3}$**
1000	t	100	a = 3,6274 c = 5,1537	29	0,9
1400	t	100	a = 3,6319 c = 5,1417	123	0,1

$\tau_{ма}$=60 мин, РТС					
$T_{спек}$, °С	**фазы**	**содержание фаз, масс.%**	**параметры решетки, Å**	**L, нм**	**$\Delta d/d \cdot 10^{-3}$**
1000	t	100	a = 3,6257 c = 5,1499	35	0,5
1400	t	100	a = 3,6247 c = 5,1380	107	0,4

Анализ данных таблицы 4.24 позволяет проследить взаимосвязь между предысторией порошков и эффективностью их консолидации при различных методах нагрева. Начальным фактором, определяющим структуру будущей керамики, является качество упаковки частиц в компакте. Установлено, что увеличение длительности механической обработки ($\tau_{ма}$) с 7,5 до 60 минут приводит к закономерному росту геометрической плотности прессовок (GD) с 2,29 до 2,43 г/см^3. Этот эффект обусловлен постепенным разрушением жестких нитратных

агрегатов, что способствует формированию более однородной и плотной укладки наночастиц при фиксированном давлении прессования (280 МПа).

Сопоставление методов нагрева выявило преимущество традиционного термического спекания (ТС) для нитратных систем при температурах выше 1000 °С. При $T_{СПЕК}$ = 1000 °С радиационно-термический метод (РТС) обеспечивает более высокую относительную плотность (AD до 65,8% при $\tau_{ма}$ = 7,5 мин) по сравнению с термическим (AD = 56,1%). Это указывает на специфический эффект радиационной интенсификации диффузии на начальной стадии спекания. В высокотемпературной области (1100–1400 °С) наблюдается инверсия эффективности – термическое спекание в печи позволяет достичь более высоких значений плотности по сравнению с радиационным нагревом. Максимальный показатель относительной плотности (82,9% при $\tau_{ма}$ = 60 мин) зафиксирован именно при термическом нагреве. Депрессия уплотнения при РТС в этом диапазоне (максимум 80,5% при $\tau_{ма}$ = 30 мин) может быть обусловлена специфическим механизмом взаимодействия электронного пучка с сильно агрегированной структурой нитратных порошков.

Согласно существующим представлениям о радиационной интенсификации спекания, одним из вероятных механизмов является локальный перегрев фазовых и межзеренных границ. Для систем с выраженной исходной агрегацией такой микроперегрев внутриагрегатных связей может приводить к их преждевременному упрочнению и формированию жесткого пространственного каркаса. На финальных стадиях консолидации это препятствует эффективному «залечиванию» пор и ограничивает итоговый рост плотности. Таким образом, для сильно агрегированных нитратных порошков использование радиационно-термического метода при высоких температурах оказывается менее целесообразным, чем термический нагрев.

Результаты рентгенофазового анализа (РФА) подтверждают высокую структурную стабильность полученной керамики. Установлено, что независимо от метода спекания (ТС или РТС) и длительности предварительной механической

активации, образцы на 100% состоят из тетрагональной модификации диоксида циркония. Детальное сопоставление параметров кристаллической решетки и размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) выявило следующие закономерности. Повышение температуры спекания до 1400 °C сопровождается закономерным увеличением среднего размера ОКР (L) с 26-35 нм до 107-134 нм. Характерно, что при радиационном воздействии значения L зачастую превышают показатели термического обжига (например, 134 нм против 117 нм при $\tau_{ма}$ = 7.5 мин). Это коррелирует с гипотезой о радиационном ускорении диффузионного массопереноса на границах зерен. Значения микронапряжений ($\Delta d/d$) эффективно снижаются с (0,9-1,4)·10^{-3} при 1000 °C до минимальных (0,1-0,4) ·10^{-3} при 1400 °C. Тот факт, что при РТС уровень остаточных напряжений сопоставим с термическим спеканием, свидетельствует о высоком качестве формируемой структуры и отсутствии деструктивных радиационных эффектов в решетке при выбранных режимах облучения.

Таким образом, для нитратных систем наиболее высокие показатели микротвердости (11,8 ГПа) и плотности достигаются при сочетании длительной механической активации (60 мин) и традиционного термического спекания, обеспечивающего более равномерную консолидацию агломерированной структуры.

4.2.2 **Спекание керамики из порошков, синтезированных из хлоридных прекурсоров**

Исследование процессов консолидации хлоридных систем в условиях радиационно-термического спекания (РТС) проводилось при фиксированных режимах подготовки порошков, определенных как оптимальные в разделе 4.1.4.

Подготовка порошков осуществлялась в высокоэнергетической шаровой мельнице при соотношении компонентов «Шары: Материал» = 10:1 и частоте вращения ротора 2000 об/мин. В качестве базового режима была выбрана

продолжительность активации 30 минут. Выбор данного параметра обусловлен необходимостью обеспечения глубокой механохимической гомогенизации, достаточной для полной фазовой стабилизации системы ZrO_2-$3Y_2O_3$, при этом минимизируя риски вторичной агрегации наночастиц.

Давление прессования компактов было зафиксировано на уровне 460 МПа. Данное значение является компромиссным: оно обеспечивает высокую плотность упаковки за счет рыхлой морфологии хлоридных агломератов, но при этом исключает эффекты «перепрессовки» и формирования дефектов упаковки, характерных для экстремально высоких давлений, как было показано в разделах 4.1.3 и 4.1.4. Программа спекания включала нагрев образцов в диапазоне от 1000 до 1400 °C с шагом 100 °C, изотермическую выдержку в течение 1 часа, а затем контролируемое охлаждение. Скорости нагрева и охлаждения были установлены на уровне 30 °C /мин и 20 °C /мин соответственно.

Физико-механические характеристики прессовок и спеченной керамики в зависимости от метода (ТС и РТС) и температуры спекания систематизированы в таблице 4.26.

Таблица 4.26 – Плотность образцов после прессования (GD), кажущаяся плотность керамики (AD), соответственно относительные плотности образцов (AD_{rel}), пористость (Θ) и микротвердость (H_V) керамики после спекания при 1400 °C в зависимости от метода и температуры спекания

$T_{спек}$, °C	**GD, г/см^3**	**ТС**			**РТС**		
		AD, г/см^3 / % от TD	**Θ, %**	**H_V, ГПа**	**AD, г/см^3 / % от TD**	**Θ, %**	**H_V, ГПа**
1000	3,52	3,96 / 65,5	31,3	-	4,24 / 69,5	27,8	-
1100		4,38 / 71,8	25,3	-	4,79 / 78,5	19,1	8,4 ± 0,2
1200		4,65 / 76,2	20,9	7,3 ± 0,2	5,02 / 82,3	16,1	10,2 ± 0,2
1300		4,83 / 79,1	18,3	8,8 ± 0,2	5,06 / 83,0	14,1	11,4 ± 0,2
1400		5,06 / 83,0	11,8	12,7 ± 0,2	5,30 / 87,0	9,1	14,3 ± 0,2

Сравнительный анализ данных таблицы 4.26 свидетельствует о том, что во всем исследованном интервале температур радиационно-термическое спекание прессовок из активированных хлоридных порошков позволяет достичь более высоких показателей плотности и микротвердости по сравнению с традиционной термической технологией.

Уже при минимальной температуре спекания (1000 °С) относительная плотность образцов после РТС составляет 69,5%, что на 4% выше, чем при термическом спекании (65,5%). С ростом температуры это преимущество сохраняется и усиливается. При максимальной температуре 1400 °С плотность керамики после РТС достигает 87,0% (5,30 г/см^3), в то время как термический метод обеспечивает лишь 83,0% (5,06 г/см^3).

Такая инверсия эффективности по сравнению с нитратными системами объясняется особенностями морфологии хлоридных порошков. Как было показано в разделе 4.1.4, «мягкие» хлоридные агломераты при интенсивной механической активации разрушаются более полно, не образуя прочных внутриагломератных связей. Это исключает эффект радиационного «упрочнения» каркаса агломератов, позволяя специфическим радиационным эффектам (интенсификации диффузии и перезарядке ионов) беспрепятственно ускорять процессы консолидации во всем объеме материала.

Преимущество радиационного воздействия наглядно проявляется при анализе микротвердости (H_V). Если при традиционном термическом спекании при 1400 °С твердость составляет 12,7 ГПа, то после радиационно-термического спекания (РТС) этот показатель достигает 14,3 ГПа. Превосходство РТС прослеживается во всем температурном интервале: начало формирования прочного кристаллического каркаса при радиационном нагреве фиксируется уже при 1100 °С (8,4 ГПа), в то время как при термическом спекании сопоставимые значения твердости достигаются лишь при температурах выше 1300 °С. Такая динамика

подтверждает, что воздействие пучка электронов обеспечивает более раннее и качественное формирование межзеренных контактов в хлоридной керамике.

Важнейшим результатом, подтверждающим эффективность выбранного метода подготовки и спекания, являются данные рентгенофазового анализа (РФА). Установлено, что вся серия керамических образцов, полученных методом радиационно-термического спекания в исследуемом диапазоне температур, характеризуется фазовой чистотой и содержит исключительно тетрагональную модификацию диоксида циркония. Полное отсутствие моноклинной фазы во всем объеме материала подтверждает глубокую механохимическую гомогенизацию твердого раствора на стадии активации и его высокую стабильность в условиях интенсивного радиационного нагрева.

4.3 Разработка технологических схем получения циркониевой керамики из порошков, синтезированных методом соосаждения

На основании установленных физико-химических закономерностей консолидации наноструктурных порошков системы ZrO_2-$3Y_2O_3$, синтезированных методом соосаждения, разработаны технологические схемы получения высокоплотной керамики. Предложенные подходы учитывают химическую предысторию прекурсоров и обеспечивают достижение оптимальных физико-механических характеристик материала.

Общим этапом для обеих схем является предварительная термообработка (отжиг) синтезированных порошков при температуре 500 °С. Роль этого этапа принципиально различается в зависимости от природы исходного сырья. Для хлоридных порошков отжиг обеспечивает эффективное удаление сорбированного CO_2 при сохранении «мягкого», губчатого состояния агломератов. Для нитратных порошков термообработка при 500 °С приводит к формированию более плотных и жестких агрегатов осколочной формы, что предопределяет необходимость их последующей принудительной деструкции.

4.3.1 Технологическая схема для порошков, синтезированных из нитратных прекурсоров

Для порошков, синтезированных из нитратных солей, рекомендуется использование традиционного термического спекания (ТС), обеспечивающего равномерную консолидацию жестких агрегатов. Предлагаемая технологическая схема (рисунок 4.11) включает следующие основные этапы.

1. Подготовка исходного сырья. Включает в себя синтез исходных порошков методом соосаждения (п.2.2), их последующую сушку и термический отжиг при температуре 500 °C. Данный этап является критически важным для завершения процессов кристаллизации и дегидратации при сохранении «жесткого» состояния агрегатов, что предопределяет необходимость их последующей интенсивной деагломерации.
2. Механическая активация порошка. Проводится в сухом виде с помощью шаровой мельницы планетарного типа с применением циркониевых шаров. Весовое соотношение компонентов «Шары: Материал» составляет «3:2», а частота вращения барабанов – 1500 об/мин. Продолжительность обработки варьируется в диапазоне 7,5-10 минут, что является оптимальным для разрушения агломератов без инициирования процессов вторичной агрегации.
3. Формование компактов. Осуществляется методом одноосного статического прессования на гидравлическом прессе при давлении 280 МПа для придания образцам необходимой геометрической формы и плотности упаковки.
4. Термическое спекание керамики. Происходит на воздухе в муфельной печи с использованием ускоренного режима нагрева до 1400 °C со скоростью 30 °C /мин, изотермической выдержкой в течение 1 часа, контролируемым охлаждением со скоростью 20 °C/мин до 300 °C, и последующим свободным остыванием до комнатной температуры.

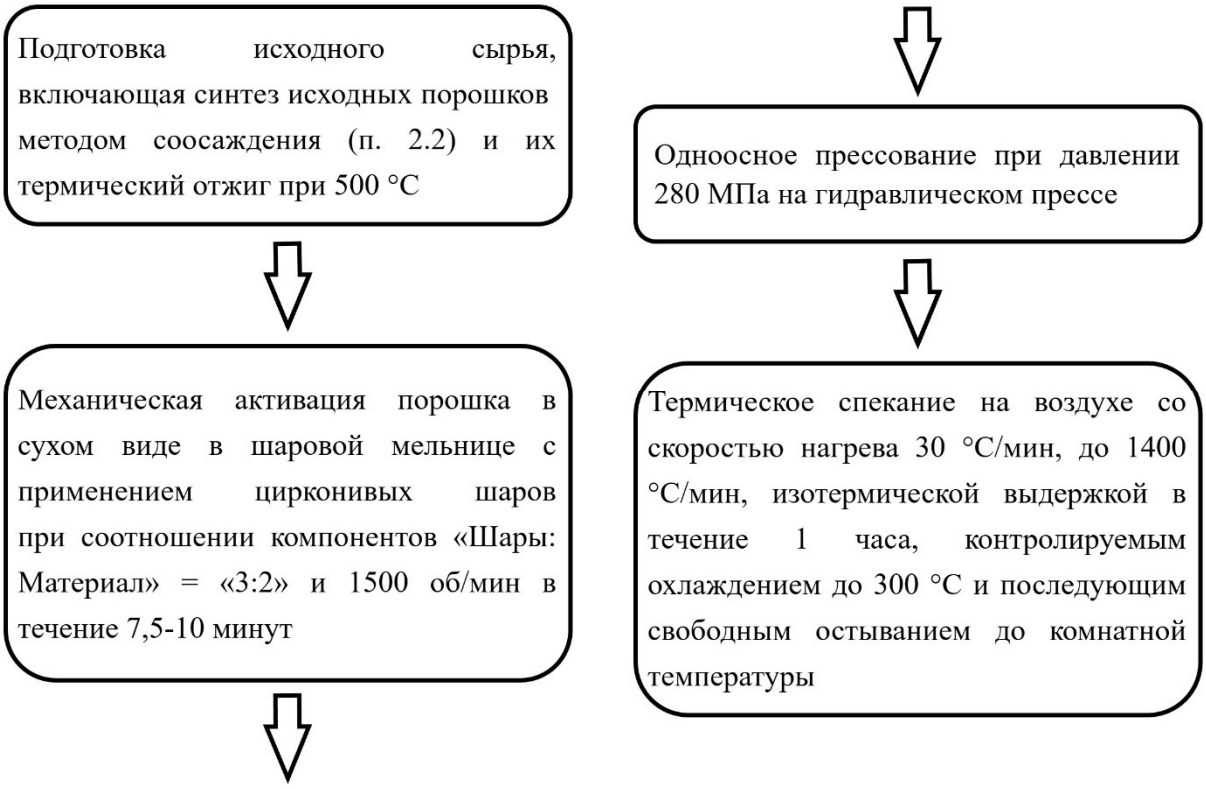


Рисунок 4.11 – Технологическая схема получения керамики из порошков, синтезированных методом соосаждения из нитратных компонентов.

Реализация данной технологической схемы обеспечивает получение наноструктурной керамики со следующими характеристиками: относительная плотность – 82,9 %, микротвердость – 12,7 ГПа.

4.3.2 **Технологическая схема для порошков, синтезированных из хлоридных прекурсоров**

Для порошков, синтезированных из хлоридных прекурсоров и склонных к фазовой нестабильности, наиболее эффективной является схема с применением радиационно-термического спекания (РТС). Технологическая схема представленная на рисунке 4.12 включает следующие основные этапы.

1. Подготовка исходного сырья. Синтез порошков методом соосаждения (п. 2.2) с последующей сушкой и кристаллизационным отжигом при температуре 500 °С. Данный режим обеспечивает эффективное удаление летучих примесей при

сохранении «мягкого» состояния хлоридных агломератов, что создает благоприятные условия для их последующей деструкции.

2. Интенсивная механохимическая активация. Проводится в сухом виде в шаровой мельнице планетарного типа при частоте вращения ротора 2000 об/мин и весовом соотношении компонентов «Шары : Материал» равном 10:1. Продолжительность обработки составляет 30 минут, что является необходимым условием для принудительной гомогенизации твердого раствора и обеспечения полной фазовой стабилизации тетрагональной модификации.
3. Формование компактов. Осуществляется методом одноосного статического прессования на гидравлическом прессе при давлении 460 МПа. Данное давление является оптимальным для систем с высокой удельной поверхностью и позволяет минимизировать дефекты упаковки высокоактивных порошков.
4. Радиационно-термическое спекание (РТС). Проводится на воздухе в непрерывном пучке ускоренных электронов с энергией 1,4 МэВ (ускоритель серии ЭЛВ-6). Программа спекания включает ускоренный нагрев до 1400 °С со скоростью 30 °С/мин, изотермическую выдержку в течение 1 часа и последующее контролируемое охлаждение.

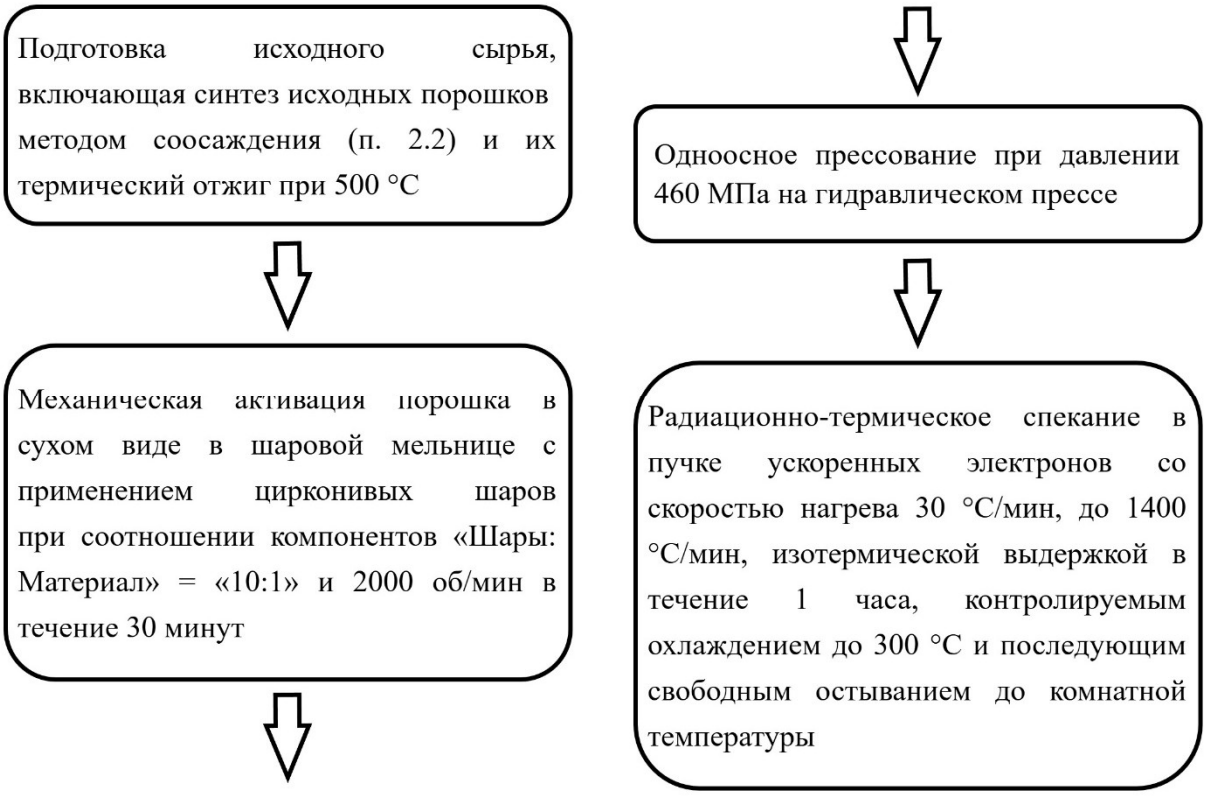


Рисунок 4.12 – Технологическая схема получения керамики из порошков, синтезированных методом соосаждения из хлоридных компонентов.

1. Реализация данной технологической схемы обеспечивает получение наноструктурной керамики со следующими характеристиками: относительная плотность – 87,0 %, микротвердость – 14,3 ГПа, фазовый состав – 100 t-ZrO_2.

Выводы по главе 4

На основании результатов комплексного исследования процессов компактирования и спекания наноструктурных порошков системы ZrO_2-$3Y_2O_3$ в условиях термического (ТС) и радиационно-термического (РТС) воздействия установлены следующие закономерности.

1. Использование порошков в неотожженном состоянии ведет к повышенной пористости и фазовой неоднородности спеченного при 1400 °С материала из-за интенсивного газовыделения остаточных продуктов синтеза непосредственно в процессе консолидации. Напротив, высокотемпературный отжиг при 1000 °С инициирует рост кристаллитов и формирование жестких агрегатов, что резко снижает движущую силу спекания и ограничивает относительную плотность керамики на уровне 65-72 %.
2. Режим отжига при 500 °С является технологическим оптимумом, обеспечивающим завершение процессов дегидратации и кристаллизации при сохранении высокой реакционной способности наночастиц. Установлено, что при термической обработке порошков, полученных из хлоридных прекурсоров, данный режим обеспечивает сохранение «мягкого» состояния агломератов, тогда как в нитратных порошках он приводит к формированию жестких агрегатов осколочной формы, требующих обязательной деструкции на стадии механической активации.
3. Состояние хлоридных агломератов обеспечивает более высокую плотность упаковки компактов (до 52,6 % от теоретической при 770 МПа) по сравнению с нитратными аналогами, что создает благоприятные условия для последующего радиационно-термического спекания.
4. Промежуточное разрушение компактов инициирует формирование стабильной каркасной пористости, а в образцах, полученных из хлоридных прекурсоров, – дополнительно провоцирует фазовую нестабильность с ростом содержания моноклинной модификации до 70 %.

5. Установленный эффект кинетической активации спекания при переходе к ускоренному нагреву (30 °C/мин) механически активированных порошков обеспечивает интенсификацию термического воздействия и позволяет сохранить избыточную поверхностную энергию наночастиц, обеспечивая начало макроскопической усадки прессовок уже в диапазоне температур 401-404 °C, что на 260 градусов ниже параметров традиционного обжига.
6. Режимы механической активации (МА) определяются характеристиками исходных порошков. Для порошков из нитратов оптимальным является период 7,5-10 минут, обеспечивающий эффективное разрушение агломератов, тогда как для порошков из хлоридов необходима МА в течение 30 минут (режим 10:1, 2000 об/мин) для достижения глубокой механохимической гомогенизации и полной фазовой стабилизации тетрагонального твердого раствора диоксида циркония.
7. Увеличение коэффициента теплопроводности при увеличении пористости обусловлен сменой доминирующего механизма переноса энергии с фононного на радиационный (лучистый) через систему высокодефектных поровых каналов.
8. Эффективность радиационно-термического спекания (РТС) достигается воздействием высокоинтенсивного электронного пучка (1,4 МэВ) и обеспечивает получение фазово-чистой нанокерамики с микротвердостью 14,3 ГПа и плотностью 87,0 %, что превосходит показатели термического спекания за счет радиационной интенсификации диффузионного массопереноса во всем объеме материала.
9. Разработаны и предложены две альтернативные технологические схемы получения высокоплотной циркониевой керамики. Установлено, что применение традиционного термического спекания эффективно для компактов из нитратных солей, тогда как радиационно-термическое спекание является оптимальным для порошков, полученных из хлоридных прекурсоров.

Заключение

Основные результаты диссертационной работы изложены в выводах.

ВЫВОДЫ

1. Термическая обработка соосажденных гидроксидов циркония и иттрия при температуре 500 °С является необходимым условием получения высокоплотной керамики, так как обеспечивает завершение процессов кристаллизации при сохранении высокой реакционной способности частиц. Использование прекурсоров в аморфном (неотожженном) состоянии ведет к росту пористости и дефектообразованию изделий из-за интенсивного газовыделения при спекании. Повышение температуры отжига до 1000 °С инициирует формирование жестких агрегатов, что снижает движущую силу консолидации и ограничивает плотность материала на уровне 65-72 %.
2. Анионный состав исходных солей (нитратов или хлоридов) в методе соосаждения определяет морфологию и прочность объединений частиц: использование нитратных прекурсоров приводит к формированию жестких агрегатов осколочной формы, в то время как порошки, полученные из хлоридных солей, характеризуются «мягким» состоянием агломератов, обеспечивающим повышение плотности упаковки компактов до 52,6 % (при давлении 770 МПа).
3. Сочетание высокоэнергетической механической активации и ускоренного нагрева (30 °С/мин) обеспечивает сверхраннюю активацию спекания порошков: начало макроскопической усадки смещается в область температур 401-403 °С за счет сохранения высокого запаса поверхностной энергии до стадии интенсивного объемного уплотнения.
4. Эффективность радиационно-термического спекания (РТС) определяется морфологическим состоянием исходных порошков: для компактов на основе хлоридных прекурсоров РТС обеспечивает достижение плотности 87,0 % и микротвердости 14,3 ГПа. В образцах, полученных из нитратных солей, при

температурах выше 1100 °C наблюдается инверсия эффективности в пользу термического спекания, что обусловлено локальным радиационным перегревом межзеренных границ внутри жестких агрегатов.

5. Воздействие высокоинтенсивного электронного пучка (1,4 МэВ) в сочетании с предварительной механохимической гомогенизацией обеспечивает полную (100 %) фазовую стабилизацию тетрагональной модификации в образцах на основе хлоридных прекурсоров циркония и иттрия. Данный комбинированный метод полностью подавляет образование моноклинной фазы во всем объеме материала без использования дополнительных термических выдержек.
6. Двухстадийное прессование является технологически нецелесообразным, так как промежуточная деструкция прессовок инициирует формирование стабильной каркасной пористости, а в образцах на основе хлоридных прекурсоров – дополнительно провоцирует фазовую нестабильность с ростом содержания моноклинной модификации до 70 %.
7. Аномальный рост коэффициента теплопроводности при увеличении пористости в керамике на основе нитратных прекурсоров обусловлен сменой доминирующего механизма переноса энергии с фононного на радиационный (лучистый). Данный эффект реализуется через сеть высокодефектных поровых каналов, морфология которых определяется агрегатным состоянием исходных порошков.
8. Научно обоснованные технологические схемы, включающие дифференцированный выбор методов активации и спекания (ТС или РТС) в зависимости от вида используемых прекурсоров, обеспечивают целенаправленное управление фазовой стабильностью и функциональными свойствами изделий, позволяя достигать значений микротвердости до 14,3-15,7 ГПа.

В представленной диссертационной работе решена актуальная научно-техническая задача по разработке технологии получения наноструктурной керамики системы ZrO_2-$3Y_2O_3$. На основании проведенных исследований установлено, что вид исходных прекурсоров (нитратных или хлоридных солей) оказывает определяющее влияние на структуру агломератов и их последующее поведение в условиях высокоэнергетических воздействий.

Применение разработанных методик комплексной активации – сочетания высокоэнергетического измельчения и радиационно-термического воздействия – позволило существенно интенсифицировать процессы уплотнения и решить проблему фазовой нестабильности материалов на основе хлоридных прекурсоров. Практическая реализация предложенных технологических схем открывает возможности для существенного снижения энергозатрат при производстве высокопрочной циркониевой керамики и расширения области применения инновационных радиационных технологий в материаловедении.

Список литературы

1. Обзор рынка технической керамики на основе диоксида циркония в России [Электронный ресурс] / (Исследовательская группа ИНФОМАЙН). URL http://www.megaresearch.ru/files/demo_file/7334.pdf (дата обращения: 10.11.2025).
2. Arsent'ev, M. Investigation of some physicochemical properties of ceramics, single crystals, and nanofilms based on zirconia, hafnia, and rare-earth oxides. / M. Arsent'ev, P. Tikhonov, M. Kalinina, N. Andreeva // Glass Physics and Chemistry. – 2010. – Vol. 36. – P. 478-483.
3. Dimitrov, D. T. Oxygen detection using junctions based on thin films of yttria-stabilized zirconia doped with platinum nanoparticles and pure yttria-stabilized zirconia / D. T. Dimitrov, C. D. Dushkin, N. L. Petrova [et. all] // Sensors and Actuators A: Physical. – 2007. – Vol. 137. – № 1. – P. 86-95.
4. Грязнов Р.В. Технология и свойства тонкопленочных материалов ZrO_2-SiO_2: автореферат дис. к.т.н. – Томск, 2003. – 21 с.
5. Crisan, M. Sol–gel SiO_2-ZrO_2 coatings for optical applications / M. Crisan, M. Gartner, L. Predoana [et al.] // Journal of Sol-Gel Science and Technology. – 2004. – Vol. 32. – № 1. – P. 167-172.
6. Zhang, Q.-H. Preparation and characterization of zirconia-silica and zirconia-magnesia supports for normal-phase liquid chromatography / Q.-H. Zhang, Y.-Q. Feng, S.-L. Da // Analytical Sciences. – 1999. – Vol. 15. – № 8. – P. 767-772.
7. Shalliker, A. The measurement of pore size distributions, surface areas, and pore volumes of zirconia and zirconiasilica mixed oxide stationary phases using size exclusion chromatography / A. Shalliker, G. Douglas, L. Rintoul [et al.] // Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies. – 1997. – Vol. 20. – P. 1471-1488.
8. Shalliker, A. Retention behavior of basica solutes on zirconia-silica composite stationary phase supports in normal phase liquid chromatography / A. Shalliker, M.

Rizk, C. Stocksiek, A. Sweeney // J. LIQ. CHROM. & REL. TECHNOL. – 2007. – Vol. 25(4). – P. 561-572.

9. Dun, H. Layer-by-layer self-assembly of multilayer zirconia nanoparticles on silica spheres for HPLC packings / H. Dun, W. Zhang, Y. Wei [et al.] // Analytical Chemistry. – 2004. – Vol. 76. – № 17. – P. 5016-5023.

10. Niwa, M. Ammoxidation of toluene over SiO_2 Al_2O_3, ZrO_2 SiO_2, and TiO_2 SiO_2 / M. Niwa, M. Sago, H. Ando, Y. Murakami // Journal of Catalysis. – 1981. – Vol. 69. – № 1. – P. 69-76.

11. Imamura, S. Decomposition of 1,2-dichloroethane on TiO_2/SiO_2 / S. Imamura, H. Tarumoto, S. Ishida // Industrial & Engineering Chemistry Research - IND ENG CHEM RES. – 1989. – Vol. 28 – P. 1149-1452.

12. Neumann, R. Hydrogen peroxide oxidations catalysed by metallosilicalite xerogels / R. Neumann, M. Chava, M. Levin-Elad // Journal of The Chemical Society, Chemical Communications. – 1993. – № 22. – P. 1685-1687.

13. Dutoit, D. Titania-Silica Mixed Oxides I. Influence of Sol-Gel and Drying Conditions on Structural Properties / D. Dutoit, M. Schneider, A. Baiker // Journal of Catalysis. – 1995. – Vol. 153. – P. 165-176.

14. Baiker, A. Selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia: II. Monolayers of vanadia immobilized on titania – silica mixed gels / A. Baiker, P. Dollenmeier, M. Gliński, A. Reller // Applied Catalysis. – 1987. – Vol. 35. – P. 365-380.

15. Reichmann, M. The influence of preparation chemistry on the phase distribution ofsilica-supported titania / M. Reichmann, A. Bell // Applied Catalysis. – 1987. – Vol. 32. – P. 315-326.

16. Vogt, E. Preparation of highly loaded vanadium oxide – silica catalysts / E. Vogt, M. Boer, A. Dillen, J. W. Geus // Applied Catalysis. – 1988. – Vol. 40. – P. 255-275.

17. Rajadhyaksha, R. Ammonia adsorption on vanadia supported on titania – silica catalyst. An infrared spectroscopic investigation / R. Rajadhyaksha, H. Knözinger // Applied Catalysis. – 1989. – Vol. 51. – P. 81-92.

18. Galán-Fereres, M. Ternary V–Ti–Si catalysts and their behaviour in the CO + NO reaction / M. Galán-Fereres, R. Mariscal, L. J. Alemany [et al.] // J. Chem. Soc., Faraday Trans. – 1994. – Vol. 90. – № 24. – P. 3711-3718.

19. Galan-Fereres, M. Surface acidity and properties of titania-silica catalysts / M. Galan-Fereres, L. J. Alemany, R. Mariscal [et al.] // Chemistry of Materials - CHEM MATER. – 1995. – Vol. 7. – P. 1342-1348.

20. Сергеев, А.Н. Получение золь-гель методом Al_2O_3 для микрокомпозиционной керамики / Сергеев, А.Н., Верещагин, В.В., Бородин, Ю.В. и др. // Стекло и керамика. – 1998. – №. 9. – С. 21-22.

21. Guo, L. Effects of TiO_2 doping on the defect chemistry and thermo-physical properties of Yb_2O_3 stabilized ZrO_2 / L. Guo, C. Zhang, L. Xu [et al.] // Journal of the European Ceramic Society. – 2017. – Vol. 37.

22. Vaßen, R. Overview on advanced thermal barrier coatings / R. Vaßen, M. Jarligo, T. Steinke [et al.] // Surface and Coatings Technology. – 2010. – Vol. 205. – P. 938-942.

23. Padture, N.P. Advanced structural ceramics in aerospace propulsion / N.P. Padture // Nature Materials. – 2016. – Vol. 15. – № 8. – P. 804-809.

24. Ivanov, V. Electrical conductivity of zirconia-based solid electrolyte with submicron grain size / V. Ivanov, S. Shkerin, A. Rempel [et al.] // Doklady Physical Chemistry. – 2010. – Vol. 433. – P. 125-127.

25. Solov'ev, A. Magnetron formation of Ni/YSZ anodes of solid oxide fuel cells / A. Solov'ev, N. Sochugov, I. Ionov [et al.] // Russian Journal of Electrochemistry. – 2014. – Vol. 50. – P. 647-655.

26. Solov'ev, A. Mid-temperature solid oxide fuel cells with thin film ZrO_2:Y_2O_3 electrolyte / A. Solov'ev, N. Sochugov, A. Shipilova [et al.] // Russian Journal of Electrochemistry - RUSSIAN J ELECTROCHEMISTRY. – 2011. – Vol. 47. – P. 494-502.

27. Григорук, Д. Г. Применение твёрдооксидных топливных элементов в энергетических установках с улавливанием CO_2 / Григорук Д. Г., Касилова Е. В., Туркин А. В. //Электрические станции. – 2011. – №. 7. – С. 33-35.

28. Шевченко, А. В. Микроструктурное проектирование материалов в системе ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2-Al_2O_3 / А. В. Шевченко, Е. В. Дудник, А. К. Рубан [и др.] // Порошковая металлургия. – 2010. – №. 9/10. – С. 43-51.

29. Shevchenko, A. V. Hydrothermal synthesis of nanocrystalline powders in the ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2 system / A. V. Shevchenko, E. V. Dudnik, A. K. Ruban [et al.] // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 2007. – Vol. 46. – № 1. – P. 18-24.

30. Морозова, Л. В. Нанокерамика на основе диоксида циркония-перспективный биоматериал для реставрационной стоматологии / Морозова, Л. В., Калинина, М. В., Дроздова, И. А. [и др.] // Российская стоматология. – 2015. – Т. 8. – №. 2. – С. 64-70.

31. Edward A. McLaren, Russell A. Giordano II, In: Quintessence of Dental Technology (QDT), ed. by A. Sadah (Quintessence Pub Co; 2005), p. 99.

32. Manicone, P. An overview of zirconia ceramics: basic properties and clinical applications / P. Manicone, P. Rossi Iommetti, L. Raffaelli // Journal of dentistry. – 2007. – Vol. 35. – P. 819-26.

33. Surzhikov, A. Investigation of low-temperature aging of porous composite ceramic in the system $ZrO_2(Y)$–Al_2O_3 / A. Surzhikov, T. Frangul'yan, S. Ghyngazov, I. Vasil'ev // Glass and Ceramics. – 2015. – Vol. 71. – P. 373-376.

34. Subbarao, E.C. Martensitic transformation in zirconia / E. C. Subbarao, H. S. Maiti, K. K. Srivastava // Physica status solidi (a). – 1974. – Vol. 21. – № 1. – P. 9-40.

35. Nettleship, I. Tetragonal zirconia polycrystal (TZP) - A review / I. Nettleship, R. Stevens // International Journal of High Technology Ceramics. – 1987. – Vol. 3. – P. 1-32.

36. Hannink, R. Transformation toughening in zirconia-containing ceramics / R. Hannink, P. Kelly, B. Muddle // Journal of the American Ceramic Society. – 2000. – Vol. 83. – P. 461-487.

37. Антонов, В.А. Высокотемпературные окисные материалы на основе двуокиси циркония / В.А. Антонов, П.А. Арсеньев, Х.С. Багдасаров, А.Д. Рязанцев // М. : МЭИ. – 1982. – 88 с.

38. Матренин, С. В. Техническая керамика / Матренин, С. В., Слосман А. И. // Учебное пособие – Томск: Изд-во ТПУ. – 2004.– 75 с.

39. Дудник, Е. В. Влияние Al_2O_3 на свойства нанокристаллического порошка ZrO_2, содержащего 3 мол.% Y_2O_3 / Е. В. Дудник, А. В. Шевченко, А. К. Рубан, и др. // Неорганические материалы. – 2010. – Т. 46. – №. 2. – С. 212-216.

40. Palmero, P. Structural ceramic nanocomposites: a review of properties and powders' synthesis methods / P. Palmero // Nanomaterials. – 2015. – Vol. 5. – P. 656-696.

41. Bastide, B. Characterization of a new ternary Ce-Y-tetragonal zirconia / B. Bastide, P. Canale, P. Odier // Journal of the European Ceramic Society. – 1989. – Vol. 5. – № 5. – P. 289-293.

42. Fabris, S. A stabilization mechanism of zirconia based on oxygen vacancies only / S. Fabris, A. T. Paxton, M. W. Finnis // Acta Materialia. – 2002. – Vol. 50. – № 20. – P. 5171-5178.

43. Гаршин, А. П. Керамика для машиностроения / А. П. Гаршин, В. М. Гропянов, Г. П. Зайцев. – М.: Научтехлитиздат, 2003. – 384 с.

44. Караулов, А. Г. Структура и свойства твердых растворов в системах ZrO_2–MgO, ZrO_2–CaO, и ZrO_2–Y_2O_3 / А. Г. Караулов, Е. И. Зоз, И. Н. Рудьяк, Т. Е. Сударкина // Огнеупоры. – 1983. – №9. – с.17-22.

45. Arin, M. Production and characterization of ZrO_2 ceramics and composites to be used for hip prosthesis / M. Arin, G. Goller, J. Vleugels, K. Vanmeensel // Journal of Materials Science. – 2008. – Vol. 43. – № 5. – P. 1599-1611.

46. Дудник, Е. В. Спекание ультрадисперсных порошков на основе диоксида циркония / Е. В. Дудник, З. А. Зайцева, А. В. Шевченко, Л. М. Лопато // Порошковая металлургия. – 1995. – № 5-6. – С. 43.

47. Stubican, V. Phase Equilibrium and Ordering in the System ZrO_2-Y_2O_3 / V. Stubican, R. Hink, S. Ray // Journal of the American Ceramic Society. – 2006. – Vol. 61. – P. 17-21.

48. Дудник, Е. В. Синтез и свойства нанокристаллического порошка состава 90 мас.% ZrO_2(Y_2O_3, CeO_2)-10 мас.% Al_2O_3 / Е.В. Дудник, А.В. Шевченко, А.К. Рубан, В.П. Редько, Л.М. Лопато // Неорганические материалы. – 2008. – Т. 44. – №. 4. – С. 477-481.

49. Zhang, H. Effect of alumina dopant on transparency of tetragonal zirconia / H. Zhang, Z. Li, B.-N. Kim [et al.] // Journal of Nanomaterials. – 2012. – Vol. 2012.

50. Garvie, R.C. The occurrence of metastable tetragonal zirconia as a crystallite size effect / R. C. Garvie // The Journal of Physical Chemistry. – 1965. – Vol. 69. – № 4. – P. 1238-1243.

51. Бурханов, А. В. Псевдоморфизм и структурная релаксация в малых частицах / А. В. Бурханов, А. Г. Ермолаев, В. Н. Лаповок и др. // Поверхность. Физика, химия, механика. – 1989. – Т. 7. – С. 51-58.

52. Mayo, M. Thermodynamics for nanosystems: grain and particle-size dependent phase diagrams. / M. Mayo, A. Suresh, W. Porter // Rev.Adv.Mater.Sci. – 2003. – Vol. 5. – P. 100-109.

53. Srinivasan, R. Critical particle size and phase transformation in zirconia: transmission electron microscopy and X-ray diffraction studies / R. Srinivasan, L. Rice, B. Davis // Journal of the American Ceramic Society. – 2005. – Vol. 73. – P. 3528-3530.

54. Clearfield, A. The mechanism of hydrolytic polymerization of zirconyl solutions / A. Clearfield // Journal of Materials Research. – 1990. – Vol. 5. – P. 161-162.

55. Буякова, С. П. Формирование структуры пористой керамики, спеченной из нанокристаллических порошков / С. П. Буякова, С. Н. Кульков // Огнеупоры и техническая керамика. – 2005. – №. 11. – С. 6-11.

56. Лукин, Е. С. Оксидная керамика нового поколения и области ее применения / Е.С. Лукин, Н.А. Макаров, А.И. Козлов, Н.А. Попова, Е.В. Ануфриева, М.А. Вартанян, Горелик, Е. И. // Стекло и керамика. – 2008. – №. 10. – С. 27-31.

57. Бакунов, В.С. Особенности технологии высокоплотной технической керамики. Спекание оксидной керамики. / В.С. Бакунов, Е.С. Лукин // Стекло и керамика. 2008. Т. 81, № 12. С. 3-7.

58. Бакунов, В. С. Оксидная керамика: спекание и ползучесть / В. С. Бакунов, А. В. Беляков, Е. С. Лукин и др. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2007. – 584 с.

59. Валиев, Р.З. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией / Р. З. Валиев, И.В. Александров // М.: Логос. – 2000. – 272 с.

60. Морозова, Л.В. Получение нанокерамики на основе диоксида циркония с высокой степенью тетрагональности / Л.В. Морозова, М.В. Калинина, Н.Ю. Ковалько, М.Ю. Арсентьев, О.А. Шилова //Физика и химия стекла. – 2014. – Т. 40. – №. 3. – С. 462-468.

61. Морозова, Л. В. Получение нанокерамики на основе диоксида циркония для реставрационной стоматологии / Л.В. Морозова, М.В. Калинина, И.А. Дроздова, И.Г. Полякова, О.А. Шилова // Институт стоматологии. – 2014. – №. 3. – С. 98-99.

62. Горбань, О. А. Формирование аморфных и кристаллических наночастиц тетрагонального диоксида циркония / О.А. Горбань, И.А. Даниленко, Г.К. Волкова, Т.Е. Константинова // Физика и техника высоких давлений. – 2016. – Т. 26, № 1-2. – С. 118-133.

63. Рахаман, М.Н. Технология получения керамик. Синтез. Консолидация.Спекание: учебное пособие / М.Н. Рахаман, [пер. с англ.]; под ред. В.Н. Чувильдеева, М.С. Болдина, Д.А. Пермина. – Нижний Новгород: ННГУ им. Н.И. Лобачевского, 2022. – 741 с.

64. Zhou, J. Crystal growth mechanism of nano nSc-Y/ZrO_2 ceramic powders prepared by co-precipitation method / J. Zhou, N. Zheng, C. Liu [et al.] // Ceramics International. – 2025. – Vol. 51. – № 9. – P. 11878-11888.

65. Матренин, С. В. Наноструктурные материалы в машиностроении: учебное пособие / С.В. Матренин, Б.Б. Овечкин; ТПУ Томск: Изд-во ТПУ, 2009. – 186 с.

66. Хасанов, О. Л. Метод коллекторного компактирования нано- и полидисперсных порошков: учебное пособие / О.Л. Хасанов, Э.С. Двилис, А.А. Качаев; ТПУ Томск: Изд-во ТПУ, 2009. – 98 с.

67. Menvie Bekale, V. Processing and microstructure characterization of ceria-doped yttria-stabilized zirconia powder and ceramics / V. Menvie Bekale, C. Legros, C. Haut [et al.] // Solid State Ionics. – 2006. – Vol. 177. – № 37. – P. 3339-3347.

68. Lee, W. Synthesis and microstructure of Y_2O_3-doped ZrO_2-CeO_2 composite nanoparticles by hydrothermal process / W. Lee, S. Woog Kim, B. Koo, D.-S. Bae // Colloids and Surfaces A-physicochemical and Engineering Aspects - Colloid Surface A. – 2008. – Vol. 313. – P. 100-104.

69. Lange, F. F. Transformation toughening: Part 4, fabrication, fracture toughness, and strength of Al_2O_3-ZrO_2 composites / F. F. Lange // Journal of Materials Science. – 1982. – Vol. 17. – P. 247-254.

70. Подденежный, Е.Н. Классификация способов получения ультрадисперсных оксидных порошков (обзор) / Е.Н. Подденежный, А.А. Бойко // Вестник Гомельского государственного технического университета им. ПО Сухого. – 2003. – №. 1 (10). – С. 21-28.

71. Кульметьева, В.Б. Синтез нанокристаллического диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, для низкотемпературного спекания / В.Б. Кульметьева, С.Е. Порозова, Е.С. Гнедина // Известия высших учебных заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2011. – №. 2. – С. 3-9.

72. Лукин, Е.С. Современная высокоплотная оксидная керамика с регулируемой микроструктурой. Ч. 1. Влияние агрегации порошков оксидов на спекание и микроструктуру керамики / Е.С. Лукин // Огнеупоры и техническая керамика. – 1996. –№ 1. – С. 5-14.

73. Анциферов, В.Н. Влияние тонкого измельчения на структуру и свойства диоксида циркония / В.Н. Анциферов, И.Г. Севастьянов // Огнеупоры. 1994. – № 2. - С. 2-8.

74. Троицкий, В.Н. Фазовый состав ультрадисперсного диоксида циркония / В.Н. Троицкий, Е.Н. Куркин, В.И. Торбов // Неорганические материалы. – 1994. – Т. 30. – №. 11. – С. 1436-1442.

75. Дудник, Е.В. Методы получения дисперсных порошков на основе диоксида циркония / Е.В. Дудник, З.А. Зайцева, А.В. Шевченко и др. // Порошковая металлургия. – 1993. – № 7 . – С. 24-26.

76. Андриевский, Р.А. Наноструктурные материалы. / Р.А. Андриевский, А.В. Рагуля – 2005. М.: «Академия», 2005. – 192 с.

77. Кульков, С.Н. Фазовый состав и особенности формирования структуры на основе стабилизированного диоксида циркония / С.Н. Кульков, С.П. Буякова // Российские нанотехнологии. – 2007. – Т. 2. – №. 1-2. – С. 119-132.

78. Пат. 4742030 США, МКИ C 04 B 35/48, C 01 G 25/02. Спеченный материал на основе оксида циркония и способ его получения / Masaki Takaki, Shinio Koyokazu; Toray Ind., Inc. – № 900581. – РЖ Химия. – 1989. – № 3(2).

79. Barringer, E. Processing monosized powders. / E. Barringer, N. Jubb, B. Fegley [et al.] // Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses, and Composites, Amer. Ceram. Soc. Conf. (1984), pp. 315–333.

80. Хатьков, В.Ю. Обзор циркониевой отрасли России: состояние, проблемы обеспечения сырьем / В.Ю. Хатьков, Г.Ю. Боярко, Л.М. Болсуновская, А.М. Дибров, Ю.А. Диброва // Горные науки и технологии. – 2023. – Т. 8. – №. 2. – С. 128-140.

81. Соколов, В.А. Состояние и перспективы развития сырьевой базы для производства циркониевых материалов в Российской Федерации / В.А. Соколов, Е.В. Богатырева, М.Д. Гаспарян // Новые огнеупоры. – 2020. – №. 4. – С. 5-11.

82. Ворожцов, А.Б. Синтез дисперсных металлооксидных материалов. Книга 2. Плазмохимический метод получения оксидов титана и циркония / А.Б. Ворожцов, А.С. Жуков, Т.Д. Малиновская, В.И. Сачков / отв. ред. Т.Д. Малиновская. – Томск: Изд-во НТЛ, 2014. –168 с.

83. Панова Т.И. Сравнительная оценка методов получения частично стабилизированного диоксида циркония / Т.И. Панова, Е.П. Савченко, Е.В. Рощина, В.Б Глушкова // Журнал прикладной химии. – 1990. – Т. 63. – №. 1. – С. 100-105.

84. Stenina, I. Effect of precipitation pH and heat treatment on the properties of hydrous zirconium dioxide / I. Stenina, E. Safronova, A. Veresov [et al.] // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2008. – Vol. 53. – P. 350-356.

85. Дудник, Е.В. Современные гидротермальные методы синтеза нанокристаллических порошков на основе ZrO_2 / Е.В.Дудник // Порошковая металлургия. – 2009. – №3/4. – С.146–158

86. Callon, G. X-ray diffraction analysis of yttria stabilized zirconia powders produced by an organic sol-gel method / G. Callon, D. Goldie, M. Dibb [et al.] // Journal of Materials Science Letters - J MATER SCI LETT. – 2000. – Vol. 19. – P. 1689-1691.

87. Тайыбов, А.Ф. Дилатометрия керамик на основе оксидов алюминия и циркония, полученных методом распылительной сушки / А.Ф. Тайыбов, А.Э. Илела, Г.В. Лямина //Международный научно-исследовательский журнал. – 2013. – №. 10-1 (17). – С. 49-51.

88. Boldyrev, V. V. Mechanochemistry and mechanical activation of solids / V. V. Boldyrev // Solid State Ionics. – 1993. – Vols 63-65. – P. 537-543.

89. Andrievski, R.A. Nanostructured titanium, zirconium and hafnium diborides: the synthesis, properties, size effects and stability / R.A. Andrievski // Russian Chemical Reviews. 2015. Т. 84. № 5. С. 540-554.

90. Рempель, А.А. Физика твердого тела. / А.А. Рempель // Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2007. С. 174 с.

91. Sundaram, D. Metal-based nanoenergetic materials: Synthesis, properties, and applications / D. Sundaram, V. Yang, R. A. Yetter // Progress in Energy and Combustion Science. – 2017. – Vol. 61. – Metal-based nanoenergetic materials. – P. 293-365.

92. Пул, Ч. Нанотехнологии / Ч. Пул, Ф. Оуэнс // М.: Техносфера, 2005. –336 с.

93. Буякова, С.П. Влияние механообработки на структуру и свойства наносистемы ZrO (Mg) / С.П. Буякова, С.Н. Кульков // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2007. – Т. 4. – №. 2. – С. 51-55.

94. Денисенко, Э.Т. Дисперсные кристаллические порошки / Э.Т. Денисенко, О.П. Кулик, Т.В. Еремина // Порошковая металлургия. – 1983. – №. 4. – С. 4-5.

95. Новоселов И.Ю. Плазмохимический синтез нанодисперсных порошков оксидов иттрия и циркония из диспергированных водно-солеорганических композиций / И.Ю. Новоселов, А.Г. Каренгин, И.В. Шаманин, Е.С. Алюков. // Ползуновский вестник. – 2017. – №. 3. – С. 142-148.

96. Туманов, Ю. Н. Плазменные и высокочастотные процессы получения и обработки материалов в ядерном топливном цикле. Настоящее и будущее / Ю.Н. Туманов. // Москва: ФИЗМАТЛИТ, 2003. – 760 с.

97. Tyagi, B. Synthesis of nanocrystalline zirconia using sol−gel and precipitation techniques / B. Tyagi, K. Sidhpuria, B. Shaik [et al.] // Industrial & Engineering Chemistry Research - IND ENG CHEM RES. – 2006. – Vol. 45.

98. Garg, N. Preparation and characterization of tetragonal dominant nanocrystalline ZrO_2 obtained via direct precipitation / N. Garg, V. Mittal, S. Bera [et al.] // Ceramics International. – 2012. – Vol. 38. – P. 2507-2512.

99. Ivanova, E. Synthesis of nanopowders in the ZrO_2-HfO_2-Y_2O_3 system / E. Ivanova, V. Konakov, E. Solov'eva // Glass Physics and Chemistry – 2003. – Vol. 29. – P. 87-92.

100. Тарасов, Р.В. Выбор направления модифицирования строительных композитов / Р.В. Тарасов, Л.В. Макарова, О.Ф. Акжигитова // Современные научные исследования и инновации. – 2014. – № 5-1(37). – С. 13.

101. Константинова, Т.Е. Получение нанодисперсных порошков диоксида циркония. От новации к инновации / Т.Е. Константинова, И.А. Даниленко, В.В. Токий, В.А. Глазунова // Наука и инновации. – 2005. – Т. 1. – №. 3. – С. 78-87.

102. Петрунин, В.Ф. Синтез нанокристаллических высокотемпературных фаз диоксида циркония / В. Ф. Петрунин, В. В. Попов, Чжу Хунчжи, А. А. Тимофеев // Неорганические материалы. – 2004. – Т. 40, № 3. – С. 303-311.

103. Василькив, О.О. Особенности получения наноразмерных порошков тетрагонального диоксида циркония, стабилизированного иттрием / О.О.

Василькив, Й. Сакка, В.В. Скороход // Порошковая металлургия. – 2005. – №. 5/6. – С. 28-34.

104. Рейнтен, Х. Т. Образование, приготовление и свойства гидратированной двуокиси циркония. – В кн.: Строение и свойства адсорбентов и катализаторов. Под ред. Линсена Б.Г. Пер. с англ. М.: Мир. – 1973. – С. 332-384.

105. Лукин, Е.С. Современная высокоплотная оксидная керамика с регулируемой микроструктурой. Часть 3. Микроструктура и процессы рекристаллизации в керамических оксидных материалах / Е.С. Лукин // Огнеупоры и техническая керамика. – 1996. – №7.– С. 2-7.

106. Лукин, Е. С. Современная высокоплотная оксидная керамика с регулируемой микроструктурой. Ч. I. Влияние агрегации порошков оксидов на спекание и микроструктуру керамики (продолжение) // Огнеупоры и техническая керамика. – 1996. – № 2. – С. 9-18.

107. Галахов А.В. О влиянии пористой структуры формовки из субмикронных порошков на прочность керамики из диоксида циркония / А.В. Галахов, И.В. Вязов, В.Я. Шевченко, А.А. Ежов // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1990. – Т. 26. – №. 4. – С. 828-833.

108. Полежаев, Ю.М. Определение условий совместного осаждения гидроксидов циркония и иттрия / Ю.М. Полежаев, Т.М. Барбина, Д.С. Рутман, и др. // Огнеупоры. 1984. - № 7. - С.25-27.

109. Подзорова, Л.И. Получение и свойства керамики в системе ZrO_2CeO_2CaO / Подзорова Л.И., Ильичева А.Л., Михайлина Н.А. и др. // Огнеупоры.- 1995. № 11. - С. 141-17.

110. Дабижа, А.А. Особенности химической технологии порошков состава ZrO_2-Y_2O_3-Al_2O_3 и апробация их в технологии керамики / А.А. Дабижа, А.В. Прокофьев, А.И. Чупин, и др. // Огнеупоры. 1991. - № 2. - С. 9-11.

111. Севастьянова, И.Г. Процессы консолидации, межфазные взаимодействия и свойства трансформационно-упрочненной циркониевой керамики: Автореф. … дис. докт. техн. наук: 05.16.06 / И.Г. Севастьянова. Пермь: ПГТУ, 2000 – 30 с.

112. Ильичева, А.А. Влияние поверхностно активных веществ на агломерацию и структуру стабилизированного оксида циркония, полученного золь-гель методом / А.А. Ильичева, А.Ю. Оленин, Л.И. Подзорова и др. // Неорганические материалы. – 1996. – Т. 32. – №. 7. – С. 833-837.

113. Морозова, Л.В. Особенности получения нанокерамики на основе стабилизированного диоксида циркония различного функционального назначения / Л.В. Морозова, Т.И. Панова, И.А. Дроздова и др. // Перспективные материалы. – 2011. – № S13. – С. 561-568.

114. Сахаров, В.В. О свойствах гидроокиси гафния и циркония / В.В. Сахаров, Л.М. Зайцев, В.Н. Забелин, И.А. Апраксин // Журн. неорг. хим. 1972. - Т. 17, вып. 9. - С. 2392-2398.

115. Зайцев, Л.М. Получение малогидратированной гидроокиси циркония / Л.М. Зайцев, В.Н. Забелин, В.В. Сахаров и др. // Журн. неорган, химии. 1972. - Т.17, вып. 1. - с. 60-65.

116. Печенюк, С.И. Физико-химическое исследование ксерогелеи оксигидроксидов титана(IV) и циркония(IV) / С.И. Печенюк, Н.Л. Михайлова, Л.Ф. Кузьмич // Журнал неорганической химии. – 2003. – Т. 48, № 9. – С. 1420-1425.

117. Chevalier, J. Extending the lifetime of ceramic orthopaedic implants / J. Chevalier, P. De Aza, G. Fantozzi [et al.] // Advanced Materials - ADVAN MATER. – 2000. – Vol. 12. – P. 1619-1621.

118. Viazzi, C. Synthesis of yttria stabilized zirconia by sol-gel route: Influence of experimental parameters and large scale production / C. Viazzi, A. Deboni, J. Ferreira [et al.] // Solid State Sciences. – 2006. – Vol. 8. – № 9. – P. 1023-1028.

119. Lukin, E. S. Modern high-density oxide ceramics with controlled microstructure. Part II. Substantiation of the choice of modifying additives that affect the degree of sintering of oxide ceramics / E. S. Lukin // Refractories and Industrial Ceramics. – 1996. – Vol. 37. – № 4. – P. 109-119.

120. Дудник, Е.В. Методы формования дисперсных порошков на основе диоксида циркония / Е.В. Дудник, З.А. Зайцева, А.В Шевченко // Порошковая металлургия. – 1993. – №. 8. – С. 16-23.

121. Галахов, А.В. Влияние давления формования на спекаемость субмикронных порошков тетрагонального диоксида циркония // А.В. Галахов, С.В. Куцев, В.А Крючков. – 1993. – С. 5-11.

122. Гусев, А.И. Нанокристаллические материалы. / А.И. Гусев, Ремпель А.А. // М.: ФИЗМАТЛИТ, 2001. - 224 с.

123. Гусев, А.И. Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства. / А.И. Гусев // Екатеринбург: УрО РАН. – 1998. – 199 с.

124. Попильский, Р.Я. Прессование порошковых керамических масс. / Р.Я. Попильский, Ю.Е. Пивинский. – М.: Металлургия, 1983. – 176 с.

125. Glass, S.J. Ceramic powder compaction / Glass S.J., Ewsuk K.G. // MRS Bulletin. – 1997. – V.22. – №. 12. – P. 24-28.

126. О.Л. Хасанов, З.Г. Бикбаева. Наноструктурная керамика. Порошковые технологии компактирования конструкционных материалов. / О.Л. Хасанов, З.Г. Бикбаева // Томск – 2009. – 44 с.

127. Chartier, T. Effect of powder processing on microstructure of zirconia during sintering / T. Chartier, T. Gervais, L. Chermant [et al.] // Journal of The European Ceramic Society - J EUR CERAM SOC. – 1992. – Vol. 10. – P. 299-305.

128. Suarez, G. Effect of starting powders on the sintering of nanostructured ZrO_2 ceramics by colloidal processing / G. Suarez, Y. Sakka, T. Suzuki [et al.] // Science and Technology of Advanced Materials. – 2009. – Vol. 10.

129. Lannutti, J. J. Characterization and Control of Compact Microstructure / J.J. Lannutti // MRS Bulletin. – 1997. – Vol. 22. – № 12. – P. 38-44.

130. Лукин, Е. С. Особенности получения прочной керамики, содержащей диоксид циркония / Е.С. Лукин, Н.А. Попова, Н.И. Здвижкова и др. // Огнеупоры. – 1991. – №. 9. – С. 5-7.

131. Жданович, Г.М. Теория прессования металлических порошков / Г.М. Жданович. – М.: Металлургия, 1969. – 264 с.

132. Гениев, Г. А. Динамика пластических и сыпучих сред / Г. А. Гениев, М. И. Эстерин. – М: Стройиздат, 1972. − 215 с.

133. Лукин, Е.С. Спекание активных порошков. / Е.С. Лукин, З.К. Черникова, Л.Б. Боровкова // Огнеупоры, 1978, №8, с. 54-57.

134. Гусев, А.И. Эффекты нанокристаллического состояния в компактных металлах и соединениях / А.И. Гусев // Успехи физических наук. – 1998. – Т.168. – №1. – С. 55-83.

135. Степанчук, А.М. Закономерности прессования порошковых материалов / Степанчук А.М. // Киев: НМК ВО, 1992. – 176 с.

136. Bhaduri, S. Recent developments in ceramic nanocomposites / S. Bhaduri // JOM. – 1998. – Vol. 50. – P. 44-51.

137. Kim, H. Near-net-shape forming of ceramic powder under cold combination pressing and pressureless sintering / H. Kim, H. Lee, K. Kim // Journal of Engineering Materials and Technology-transactions of The Asme - J ENG MATER TECHNOL. – 2001. – Vol. 123. –P. 221 – 228.

138. Васильев И.П. Технология активационного спекания оксид-циркониевой керамики под воздействием потоков заряженных частиц. дис. …канд. техн. наук: 05.17.11 / И.П. Васильев. – Томск, 2017. – 162 с.

139. Tien, T. Grain boundary conductivity of $Zr_{0.84}Ca_{0.16}O_{1.84}$ ceramics / T. Tien // Journal of Applied Physics. – 1964. – Vol. 35. – P. 122-124.

140. Ma, Y. An Investigation of the mechanical behavior of a superplastic yttria-stabilized zirconia / Y. Ma, T. Langdon // MRS Proceedings. – 2011. – Vol. 196. – P. 122-124.

141. Лукин, Е.С. Современная высокоплотная оксидная керамика с регулируемой микроструктурой. Ч. II. Обоснование принципов выбора добавок, влияющих на степень спекания оксидной керамики (продолжение) // Огнеупоры и техническая керамика. – 1996. – № 5. – С. 2-9.

142. Antsiferov, V. Special features of the formation of an ultradisperse state in ceramic powders of the ZrO_2-Y_2O_3-Al_2O_3 system / V. Antsiferov, I. Sevast'yanova, V. Ovchinnikova, P. Tereshina // Refractories and Industrial Ceramics - REFRACT IND CERAM. – 1994. – Vol. 35. – P. 364-366.

143. Андрианов, Н.Т., Демиденко Л.М., Полубояринов Д.Н., Бакунов В.С. Труды МХТИ им. Менделеева. 1969, №63, с. 125.

144. Boldyrev, V.V. Radiation-thermal synthesis. Current achievement and outlook / V.V. Boldyrev, A.P. Voronin, O.S. Gribkov [et al.] // Solid State Ionics. – 1989. – Vol. 36. – № 1. – P. 1-6.

145. Neronov, V.A. Sintering under a high-power electron beam / V.A. Neronov, A.P. Voronin, M.I. Tatarintseva, T.E. Melekhova, V.L. Auslender // Journal of the Less Common Metals. – 1986. – V. 117. – P. 391-394

146. Грибков, О.С. Радиационно-термический синтез сложных оксидыных соединений. дис. …канд. хим. наук: 02.00.04 / Грибков Олег Сергеевич. – Новосибирск, 1993. – 142 с.

147. Gribkov, O.S. The use of electron accelerators The use of electron accelerators in the processes of high temperature solid phase synthesis / O.S. Gribkov, A.P. Voronin, V.L. Auslender // Radiation Physics and Chemistry. – 1995. – V.46, №4-6. P 549-552.

148. Матковский, А.О. Воздействие ионизирующих излучений на материалы электронной техники / А.О. Матковский, Д.Ю. Сугак, С.Б. Убизский и др. // Под. ред. профессора А.О. Матковского. Львов: Свит. - 1994. - 212 с.

149. Анненков, Ю.М. Дефектообразование и массоперенос в ионных структурах при интенсивном облучении ионизирующей радиацией: автореф. дис. …д-ра физ.-мат. наук: 01.04.07 / Анненков Юрий Михайлович. – Томск, 2002. – 42 с.

150. Лущик, Ч.Б. Распад электронных возбуждений с образованием дефектов в твердых телах / Ч.Б. Лущик, А.Ч. Лущик. – М.:Наука. Гл. ред. физ.-мат.лит,-1989.-264 с.

151. Ляпидевский, В.К. Методы детектирования излучений : учебное пособие для физ. и инж.-физ. спец. вузов / В.К. Ляпидевский. – М. : Энергоатомиздат, 1987. – 404 с.

152. Auslender, V.L. ILU-type electron accelerators for industrial technologies / V. L. Auslender // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 1994. – Vol. 89. – № 1. – P. 46-48.

153. Salimov, R.A. DC high power electron accelerators of ELV-series: status, development, applications / R.A. Salimov, V.G. Cherepkov, J.I. Golubenko // Radiation Physics and Chemistry. – 2000. – V. 57. – P. 661-665

154. Суржиков, А.П. Гомогенезация ферритовой керамики, спекаемой в поле мощного электронного облучения / А.П. Суржиков, А.М. Притулов, И.В. Никифоренко, Р.С. Шабардин // Перспективные материалы. – 2000. – №5. – С. 66-70.

155. Annenkov, Y.M. Efficiency of radiation technology of high strength corundum-zirconium ceramics production / Y.M. Annenkov, T.S. Frangul’yan, A.M. Pritulov, N.N. Aparov // Refractories and Industrial Ceramics - REFRACT IND CERAM. – 1995. – Vol. 36. – P. 139-143.

156. Высокотемпературная муфельная печь. Печь СНОЛ 12/16[Электронный ресурс] //Сайт компании «Лаб-Терм» - муфельные печи и сушильные шкафы

2009-2024 URL: https://lab-term.ru/lab-hightemperatur.html(Дата обращения: 07.12.2023).

157. Платунов, Е.С. Теплофизические измерения и приборы / Е.С. Платунов, С.Б. Буравой, В.В. Курепин, Г.С.Петров. – Л.: Машиностроение, 1986. – 256 с.

158. Сергеев, О.А. Метрологические основы теплофизических измерений // М.: Изд-во стандартов. – 1972. – Т. 154. – С. 2.

159. Кульметьева, В.Б. Стабилизация ZrO_2 концентратом редкоземельных элементов (La,Nd, Pr, Ce) / В.Б. Кульметьева, С.Е. Порозова, В.Г. Гилев, Д.С. и др. // Новые огнеупоры. – 2018. – №11. - С.39-45.

160. Стромберг, А.Г. Физическая химия : учебник для вузов / А.Г. Стромберг, Д.П. Семченко; под ред. А. Г. Стромберга. – 7-е изд., стер. – Москва : Высшая школа, 2009. – 527 с.

161. Theunissen G.S.A.. Surface and grain boundary analysis of doped zirconia ceramics by AES and XPS. / G.S.A Theunissen., A.J.A. Winnubst, A.J..Burggraaf // J.Mater. Sci. 1992 v.27 p.5057-5066.