

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего
образования
«Национальный исследовательский Томский политехнический
университет»

На правах рукописи

ВАСИЛЬЕВ ИВАН ПЕТРОВИЧ

**ТЕХНОЛОГИЯ АКТИВАЦИОННОГО СПЕКАНИЯ
ОКСИД-ЦИРКОНИЕВОЙ КЕРАМИКИ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ПОТОКОВ
ЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦ**

05.17.11–Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов
01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
д.ф.-м.н., профессор
Суржиков А.П.

Томск – 2017

Оглавление

Введение.....	5
Глава 1. Современные методы получения и модифицирования керамики на основе диоксида циркония.....	13
1.1 Структура, свойства, применение керамических материалов на основе диоксида циркония.....	13
1.1.1 Нестабилизированный диоксид циркония.....	15
1.1.2 Стабилизированный оксидом иттрия диоксид циркония.....	18
1.2 Способы получения исходных порошков диоксида циркония.....	19
1.2.1 Метод распылительной сушки.....	21
1.2.2 Золь-гель метод получения нанопорошков.....	22
1.2.3 Радиационно-термический метод получения нанопорошков.....	23
1.2.4 Плазмохимический метод получения нанопорошков.....	24
1.3 Методы компактирования порошков.....	25
1.3.1. Одноосное прессование.....	26
1.3.2 Изостатическое прессование.....	28
1.3.3 Магнитно-импульсное прессование.....	31
1.3.4 Прессование с применением ультразвука.....	32
1.4 Применение радиационных методов при получении и модифицирования поверхности оксидных керамических материалов.....	34
1.4.1 Способы спекания оксидных керамических материалов.....	34
1.4.2 Модифицирование поверхности оксидной керамики на основе диоксида циркония	42
1.5 Постановка цели и задач работы.....	45
Глава 2 Характеристика исходных материалов. Методы исследования Методология работы.....	48
2.1 Характеристика исходных порошков диоксида циркония, полученных плазмохимическим и золь-гель методами.....	48
2.1.1 Плазмохимические порошки диоксида циркония.....	48

2.1.2 Порошки диоксида циркония, полученные золь-гель методом (TOSOH, Япония).....	49
2.2 Методы исследования	50
2.2.1 Определение фазового состава методом рентгено-фазового анализа...	50
2.2.2 Определение плотности и пористости материалов.....	53
2.2.3 Определение твердости методом Виккерса.....	59
2.2.4 Исследование микроструктуры циркониевой керамики методом сканирующей электронной микроскопии.....	64
2.2.5 Методы термического анализа.....	67
2.2.6 Прессование материала.....	68
2.2.7 Спекание керамики.....	69
2.2.8 Модификация керамики.....	73
2.3 Методология работы.....	76
2.4 Выводы по главе 2.....	78
Глава 3. Исследование процессов консолидации ультрадисперсных порошков при термическом и радиационно-термическом нагревах.....	79
3.1 Механическая активация исходного порошка.....	79
3.2 Исследование процессов уплотнения компактов при обжиге методом дилатометрии.....	84
3.2.1 Исследование методом дилатометрии влияния давления прессования на кинетику уплотнения ультрадисперсных порошков диоксида циркония при термическом обжиге.....	85
3.2.2 Исследование методом дилатометрии процессов спекания композиционной керамики на основе ультрадисперсных порошков диоксида циркония при различных температурных и временных температурных программах обжига.....	96
3.3 Исследование фазовой стабильности керамического материала.....	103
3.4 Сравнительный анализ свойств керамик, спеченных термическим и радиационно-термическим методами.....	111

3.5 Технологическая схема спекания керамики радиационно-термическим методом в непрерывном пучке электронов с энергиями 1,5-2,0 МэВ.....	115
3.6 Выводы по главе 3	117
Глава 4 Технология радиационно-термического модифицирования поверхности циркониевой керамики.....	120
4.1 Исследование влияния обработки поверхности сильноточным импульсным пучком низкоэнергетичных электронов на микроструктуру и физико-механические свойства керамики на основе диоксида циркония.....	120
4.2 Исследование влияния модификации поверхности при помощи импульсного пучка ионов углерода с энергиями 200кэВ на микроструктуру и физико-механические свойства керамики на основе диоксида циркония.....	126
4.3 Исследование влияния модификации поверхности при помощи импульсного пучка ионов алюминия с энергиями 78 кэВ на микроструктуру и физико-механические свойства керамики на основе диоксида циркония.....	131
4.4 Технологические схемы реализации модифицирования керамики на основе диоксида циркония радиационно-термическими методами.....	134
4.5 Выводы по главе 4.....	136
Заключение	138
Основные выводы.....	141
Список литературы.....	145
Приложение 1. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ «Обработка экспериментальных данных микротвердости, полученных методом Виккерса».....	163
Приложение 2. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ «Определение плотности твердых тел геометрическим и теоретическим методами, а также методом гидростатического взвешивания с определением открытой и закрытой пористости».....	164

Введение

Актуальность работы

Диоксид циркония является основой для получения циркониевой керамики и композитов на ее основе. Циркониевая керамика обладает высокой твердостью и химической стойкостью, трещиностойкостью и прочностью на уровне конструкционных металлических сплавов, поэтому она широко применяется в различных областях техники, например, в качестве конструкционных материалов для изготовления волоочильных фильер в кабельной промышленности. Благодаря химической и биологической нейтральности циркониевая керамика применяется в медицине в качестве материала для изготовления протезов. Присущая диоксиду циркония при температурах выше 600°C ионная проводимость открывает широкие перспективы использования в водородной энергетике в качестве электролита в твердооксидных топливных элементах. Свойства керамики на основе диоксида циркония во многом определяются качеством исходных порошков, режимами тепловой обработки. Последние при традиционном термическом способе нагрева ограничены из-за высокой инертности нагревательных систем. Это ограничение не позволяет полностью реализовать возможности керамики. Область использования композиционной керамики могла бы быть существенно расширена за счет расширения технологических приемов ее спекания и обработки. В этом плане перспективно использовать радиационные методы воздействия потоками заряженных частиц, таких как электроны и ионы. Именно такой способ воздействия может дать возможность реализовать технологические режимы нагрева, которые традиционными способами нагрева реализовать невозможно. Это направление особо важно для создания наноструктурированной керамики. Особую перспективу и актуальность имеют радиационные методы обработки готовой керамики с целью формирования градиентных керамических структур, практическое применение которых имеет большие перспективы, например, для создания широкого спектра датчиков, в частности газов, упрочненных слоев или наоборот, обладающих пониженной по

сравнению с основной матрицей прочностными свойствами. Вопросы изучения процессов формирования керамических структур в условиях радиационно-термической (РТ) обработки и технологические процессы спекания и модификации керамических материалов с использованием высокоинтенсивных пучков заряженных частиц изучены слабо, поэтому тема диссертационной работы является актуальной.

Степень разработанности

Радиационные методы воздействия с целью синтеза, спекания и модификации разрабатываются с 80-х годов XX века. Основы РТ технологий получения и обработки керамических материалов были сформированы при участии ученых институтов СО РАН (ИХТТ и ИЯФ) и Томского политехнического университета. В основном эти исследования проводились для сложно оксидных материалов в частности ферритов и преимущественно исследования были направлены на разработку физических основ их синтеза и спекания. Что касается циркониевой керамики и композитов на ее основе, систематические исследования пучковых способов нагрева оценка их перспектив для использования с целью спекания и поверхностной обработки не проводились. Кроме того, в последнее время наблюдается существенный прогресс в технологиях промышленного получения нанопорошков диоксида циркония. В этой связи возникает потребность в разработке новых технологических процессов получения из таких порошков керамики, которая сохранила бы структурное состояние близкое к исходным порошкам. В этом направлении большой перспективой должны обладать радиационные методы спекания, в частности в пучке ускоренных электронов. Такая технология за счет проявления радиационных эффектов могла бы существенно снизить процессы агломерации исходных порошинок во время спекания, тем самым сохранив исходное наносостояние. Подобные работы проводились для СВЧ нагрева и показали перспективность радиационных методов спекания [1, 2]. Работы по поверхностной обработке керамических материалов высокоинтенсивными электронными пучками были выполнены для корундовой керамики.

Для керамики на основе диоксида циркония работы были выполнены пробные исследования [3, 4], которые показали высокую эффективность использования интенсивных потоков заряженных частиц. Вопросы исследования воздействия интенсивных ионных пучков на циркониевую керамику ранее не рассматривались. Технологические аспекты радиационных методов воздействия рассмотрены только для получения нанопорошков диоксида кремния [5] и синтеза ферритов [6].

Объекты исследования: ультрадисперсные и нанопорошки стабилизированного диоксида циркония, полученные промышленным способом отечественным и зарубежным производителями, и керамика, полученная из данных порошков методами термического и радиационного обжига, включая керамику, модифицированную воздействием электронных и ионных пучков.

Предмет исследования: физико-химические процессы формирования керамических наноструктурированных материалов, включая градиентную керамику, при спекании или модифицировании под воздействием высокоинтенсивных пучков ускоренных электронов или ионов, а также в условиях нагрева в печах сопротивления.

Цель работы: разработка технологий изготовления керамики на основе стабилизированного оксидом иттрия диоксида циркония, а также получения градиентных структур и модификации поверхности материала с использованием радиационно-термических методов.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи:**

1. Отработка технологических режимов прессования и спекания компактов из ультрадисперсных порошков стабилизированного диоксида циркония, полученных в условиях промышленного производства, определение методом дилатометрии параметров, характеризующих процесс спекания.

2. Отработать методику определения фазового состава циркониевой керамики, подвергнутой механической шлифовке.

3. Отработать методические вопросы проведения радиационно-термической обработки керамики в пучке ускоренных электронов, включая изготовление

оснастки для проведения спекания керамики в пучке ускоренных электронов и методику измерения температуры объекта, нагреваемого ионизирующим излучением

4. С применением кинетического анализа процесса консолидации УДП диоксида циркония установить основные параметры процесса спекания при термическом нагреве и на основе полученных данных спрогнозировать оптимальные режимы радиационно-термического спекания в пучке электронов с энергией 1-4 МэВ.

5. Отработка технологических режимов и установление основных закономерностей формирования микроструктуры и механических свойств циркониевой керамики при радиационно-термическом спекании в пучке электронов с энергией 1-2 МэВ.

6. Отработка технологических режимов поверхностной обработки циркониевой керамики в высокоинтенсивных электронном и ионном пучках и установление закономерностей изменения ее приповерхностных физико-механических свойств.

Научная новизна

1. Установлено, что эффективная температура спекания керамики при ее радиационно-термическом нагреве непрерывным электронным пучком с энергией 1-2 МэВ снижается по сравнению с термическим нагревом на величину порядка 200°C, что позволяет получать наноструктурированную керамику при пониженных температурах и временах нагрева. Данный эффект является следствием поверхностно-рекомбинационного механизма высокотемпературного радиационно-стимулированного массопереноса в ионных структурах.

2. Установлено, что при локальном радиационном нагреве под действием высокоинтенсивных электронных и ионных пучков происходит формирование градиентной керамической структуры с изменёнными по отношению к внутренним слоям свойствами, что придает керамике новые функциональные свойства, которые невозможно сформировать традиционными способами обработки.

3. Установлено, что механическая обработка поверхности керамики абразивами приводит к образованию моноклинной (m) фазы в ее приповерхностных слоях. Показано, что образующиеся в результате шлифовки зерна моноклинной фазы при последующем кратковременном термическом отжиге при $T=1000^{\circ}\text{C}$ испытывают обратный фазовый переход в тетрагональную (t) модификацию.

Теоретическая значимость

Расширены представления о процессах, проходящих в объеме керамики на основе диоксида циркония при термическом и радиационно-термическом спекании, а также о влиянии на микроструктуру и физико-механические свойства приповерхностных слоёв керамики её облучения пучками заряженных частиц. Получены новые научные знания о влиянии неупругой механической деформации на фазовый состав керамики, состоящей из частично стабилизированного диоксида циркония.

Практическая значимость работы:

Разработана технология получения малогабаритных изделий на основе диоксида циркония. Отработаны технологические режимы спекания и поверхностной обработки керамики интенсивными пучками ускоренных частиц. Разработаны технологические схемы спекания и модифицирования керамики на основе стабилизированного диоксида циркония с использованием источников высокоинтенсивных пучков электронов (спекание, модификация) и ионов (модификация). Разработаны практические рекомендации по применению РТ обработок пучками заряженных частиц при производстве керамики и получения керамики с градиентными свойствами.

Определено оптимальное время обработки методом механоактивации исходного порошка плазмохимического диоксида циркония в планетарной мельнице, которое составило 15 минут.

Разработана методика проведения рентгеноструктурного анализа циркониевой керамики. При этом рекомендовано обязательное проведение восстановительного кратковременного отжига при температуре близкой $T=1000^{\circ}\text{C}$

перед началом исследований.

Методология диссертационного исследования

Исходя из цели и задач по разработке технологии изготовления керамики на основе стабилизированного оксидом иттрия диоксида циркония, а также получения градиентных структур и модификации поверхности материала с использованием радиационно-термических методов, была принята методология исследования, заключающаяся в развитии гипотезы об интенсификации процессов спекания, реструктуризации и изменения физико-механических свойств приповерхностных слоев спеченной керамики под влиянием радиационно-термических воздействий потоками заряженных частиц. В методологию включены следующие методы исследования: рентгенофазовый анализ, метод гидростатического взвешивания, сканирующая электронная микроскопия, методы термического анализа, микротвердометрия по Виккерсу, обработка статистических данных в соответствии с критерием Стьюдента, облучение непрерывным пучком электронов, облучение импульсным пучком электронов, облучение пучком ионов.

При этом предполагалось, что РТ воздействие на электронную подсистему спекаемого материала будет интенсифицировать процессы уплотнения, диффузионного взаимодействия между частицами, что позволит проводить спекание компактов из УДП при пониженных температурах и, как следствие, минимизировать процессы роста зерен в процессе обжига, т.е. получать наноструктурированную керамику.

Также предполагается, что при поверхностной обработке ускоренными частицами будет реализован, недостижимый традиционным тепловым методом обработки, локальный перегрев приповерхностного слоя, что даст возможность подбором режимов обработки получать градиентную керамику с широким заданным набором приповерхностных свойств.

Использовались методы исследования: рентгенофазовый метод, метод горизонтальной дилатометрии, термогравиметрический метод, метод гидростатического взвешивания, микротвердометрия, нанотвердометрия,

статистическая обработка выборок экспериментальных значений с использованием критерия Стьюдента.

Положения, выносимые на защиту:

1. Граничные положения удельной мощности пучка (8,54-10,64)кВт/см² при радиационно-термическом обжиге оксид-циркониевой керамики, обеспечивающие снижение температуры обжига на 200°С при сохранении наноразмерной структурной керамики (размер кристаллов 210-690 нм)

2. Условия формирования градиентной структуры путем воздействия на оксид-циркониевую керамику сильноточными пучками низкоэнергетических электронов с плотностью мощности электронов 18 Дж/см² обеспечивает увеличение твердости с 7 до 17 ГПа. Увеличение твердости до 15,2 ГПа обеспечивается воздействием пучками ионов алюминия с плотностью энергии 0,078Дж/см²

3. Положение о релаксационном обжиге оксид-циркониевой керамики при Т=1000+/-10°С, для восстановления тетрагональной модификации диоксида циркония из наведенной при механической обработке моноклинной модификации.

Личный вклад автора

Автор принял активное участие в формулировке цели и задач исследования, в планировании и проведении экспериментов. Им самостоятельно проведены работы: изготовление образцов, определение физико-механических свойств полученной керамики, обработка полученных данных, разработка экспериментальной ячейки для радиационно-термического спекания керамики, проведение экспериментов, разработка программ для ЭВМ для анализа экспериментальных данных, на две из них получены соответствующие свидетельства.

Достоверность полученных результатов обеспечивалась использованием проверенных измерительных и вычислительных методик, комплекса современных технических средств, выступлениями на конференциях и публикацией статей в соответствующих журналах.

Апробация работы:

Результаты проведенных теоретических и экспериментальных исследований опубликованы в ведущих высокорейтинговых научных отечественных и зарубежных журналах, доложены и прошли апробацию на международных конференциях: II Всероссийская научно-техническая конференция молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием «Высокие технологии в современной науке и технике» (Томск 2013); Международная конференция школьников, студентов, аспирантов, молодых ученых «Ресурсоэффективные системы в управлении и контроле: взгляд в будущее» (Томск, 2013); XX Юбилейная международная научно-практическая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Современные техника и технологии» (Томск, 2014); XI Международная конференция студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (Томск, 2014); XII Международная конференция студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (Томск, 2015); Всероссийская научно-техническая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Научная сессия ТУСУР-2015» (Томск, 2015); XIII Международная конференция студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (Томск, 2016); XXVI Международная конференция «Радиационная физика твердого тела» (Севастополь, 2016);

Публикации

В диссертацию вошли материалы 31 печатной публикаций, из них 20 публикаций в журналах рекомендуемых ВАК, 9 докладов в сборниках трудов конференций, 2 свидетельств на регистрацию программы для ЭВМ.

Структура и объем диссертации

Диссертация изложена на 164 стр. машинописного текста и состоит из 6 разделов: введения, обзора источников литературы, методической главы, двух практических глав, в которых изложены результаты оригинальных исследований. Диссертация завершается выводами и заключением по работе. Содержит 45 рисунков, 14 таблиц и 2 приложения. Список литературы состоит из 139 наименований.

Глава 1. Современные методы получения и модифицирования керамики на основе диоксида циркония

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

Материалы на основе диоксида циркония имеют широкие перспективы применения во многих отраслях промышленности, в качестве технологических материалов [7], что обусловлено многообразием свойств материала, относительной доступностью сырья для производства, а также большей биологической совместимостью по сравнению с другими материалами. Помимо функций несущего конструкционного материала, керамика на основе диоксида циркония также может выступать и в роли покрытия, наносимого на поверхность металла [8] или одного из слоев композита [9].

Керамика на основе диоксида циркония обладает широким спектром физико-механических свойств, что делает ее применимой во многих отраслях промышленности. Во-первых, это биологическая и химическая нейтральность, что позволяет использовать керамику на основе диоксида циркония в протезировании, как в стоматологии [10], так и в качестве пар трения в эндопротезах суставов [11]. Во-вторых, высокая твердость и высокая температура плавления, что позволяет использовать техническую керамику в качестве альтернативы алмазных и твердосплавных элементов конструкций, таких, как, например, волочильные фильеры [12], при этом повышается как рабочая температура, так и срок службы, относительно твердосплавных, так и дешевизна, относительно алмазных [12, 13]. В-третьих, при температуре порядка 900°C у диоксида циркония появляется ионная проводимость, что позволяет использовать тонкие слои частично стабилизированного диоксида циркония в качестве электролита твердооксидных топливных элементов [14..17]. В-четвертых, для диоксида циркония свойственно явление фазового полиморфизма, что открывает широкие возможности для управления свойствами готового материала [18]. При комнатной температуре чистый диоксид циркония находится в моноклинной фазе,

при нагреве его происходит фазовый переход (рисунок 1.1).

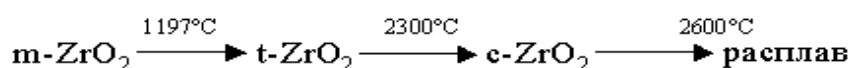


Рисунок 1.1 Фазовые переходы в чистом диоксиде циркония: моноклинная (m-ZrO₂), тетрагональная (t-ZrO₂), кубическая (c-ZrO₂) модификации ZrO₂.

При этом если переход из тетрагональной фазы в кубическую проходит по диффузионному механизму, то переход из моноклинной в тетрагональную имеет явную мартенситную природу. Фазовый переход диоксида циркония из моноклинной фазы в тетрагональную сопровождается заметным изменением объема зерна, вплоть до 5-8 процентов [19], что ведет к растрескиванию и короблению керамики из чистого диоксида циркония, что делает такую керамику не очень пригодной для использования. Введение в кристаллическую решетку иновалентных катионов иттрия приводит к увеличению концентрации кислородных вакансий, которые обеспечивают стабилизацию высокотемпературной тетрагональной модификации диоксида циркония при комнатной температуре, о чем более подробно будет сказано ниже. Зерна тетрагональной модификации в циркониевой керамике под действием механических напряжений способны испытывать мартенситный фазовый t-m переход, который сопровождается большим дилатометрическим эффектом. На этом явлении основан механизм трансформационного упрочнения керамики, суть которого состоит в поглощении энергии деформации за счет фазовых переходов. При появлении и распространении трещины под воздействием внешних сил, зерна диоксида циркония метастабильной тетрагональной модификации получают достаточное количество энергии для перехода в стабильную моноклинную модификацию, что ведет к увеличению объема материала, что в свою очередь останавливает распространение трещины и увеличивает прочность материала.

1.1.1 Нестабилизированный диоксид циркония

Как уже писалось выше, диоксиду циркония свойственен полиморфизм. Несмотря на наличие большого количества фазовых состояний, структурно выделяются три модификации: моноклинная, тетрагональная, кубическая.

Кристаллическая решетка моноклинной модификации диоксида циркония имеет следующие параметры: $a=5.169\pm0.008\text{Å}$, $b=5.232\pm0.008\text{Å}$, $c=5.341\pm0.008\text{Å}$, $\beta=99^\circ15'\pm10'$ и имеет 4 молекулы ZrO_2 в элементарной ячейке. Согласно [20], фазовому превращению из моноклинной фазы в тетрагональную свойственны следующие особенности: сильное влияние скорости нагревания на температуру, при которой наблюдается максимальная скорость превращения моноклинного диоксида циркония в тетрагональный; на момент достижения максимальной скорости превращения (пика) происходит переход в тетрагональную фазу порядка 40–50% моноклинного диоксида циркония.

Переход из низкотемпературной стабильной моноклинной фазы диоксида циркония в высокотемпературную тетрагональную происходит при температуре 1160°C , при этом обратный переход идет при температуре 960°C , примеси и особенности получения порошкового материала могут изменять ширину этого интервала.

Тетрагональная модификация нестабилизированного ZrO_2 имеет следующие параметры кристаллической решетки (при температуре 1250°C): $a=3.64\text{Å}$, $c=5.27\text{Å}$ с двумя молекулами ZrO_2 в элементарной решетке. Температурные зависимости параметров решетки тетрагонального и кубического диоксида циркония представлены на рисунке 1.2 [20].

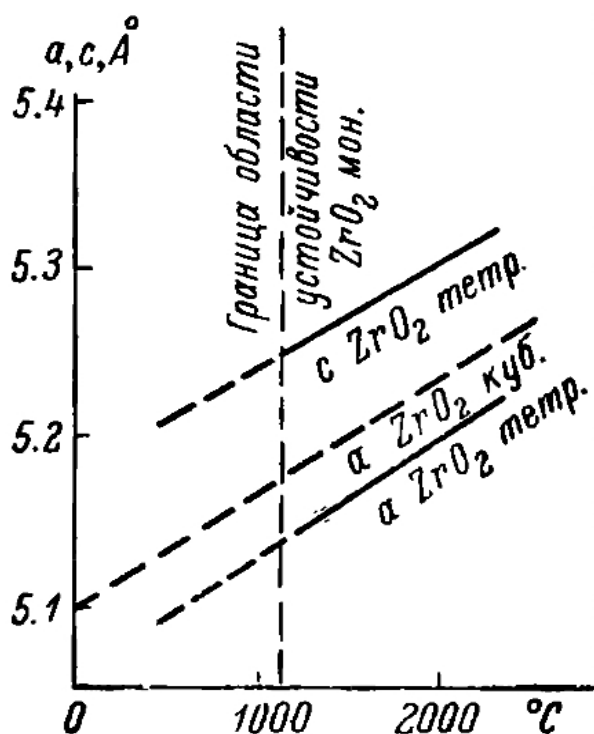


Рисунок 1.2 Температурные зависимости параметров решетки тетрагональной и кубической решетки диоксида циркония.

Как показали исследования [21, 22], в порошке нестабилизированного диоксида циркония возможно существование тетрагональной фазы при низких температурах, что связано с размерным фактором. При переходе размера зерна через некоторое пороговое значение, происходит фазовый переход большей части тетрагональной фазы диоксида циркония в моноклинную. Ниже представлены гистограммы, иллюстрирующие поведение фазового состава нестабилизированного диоксида циркония (рисунок 1.3.а), а также размера кристаллитов (рисунок 1.3.б) в зависимости от температуры отжига.

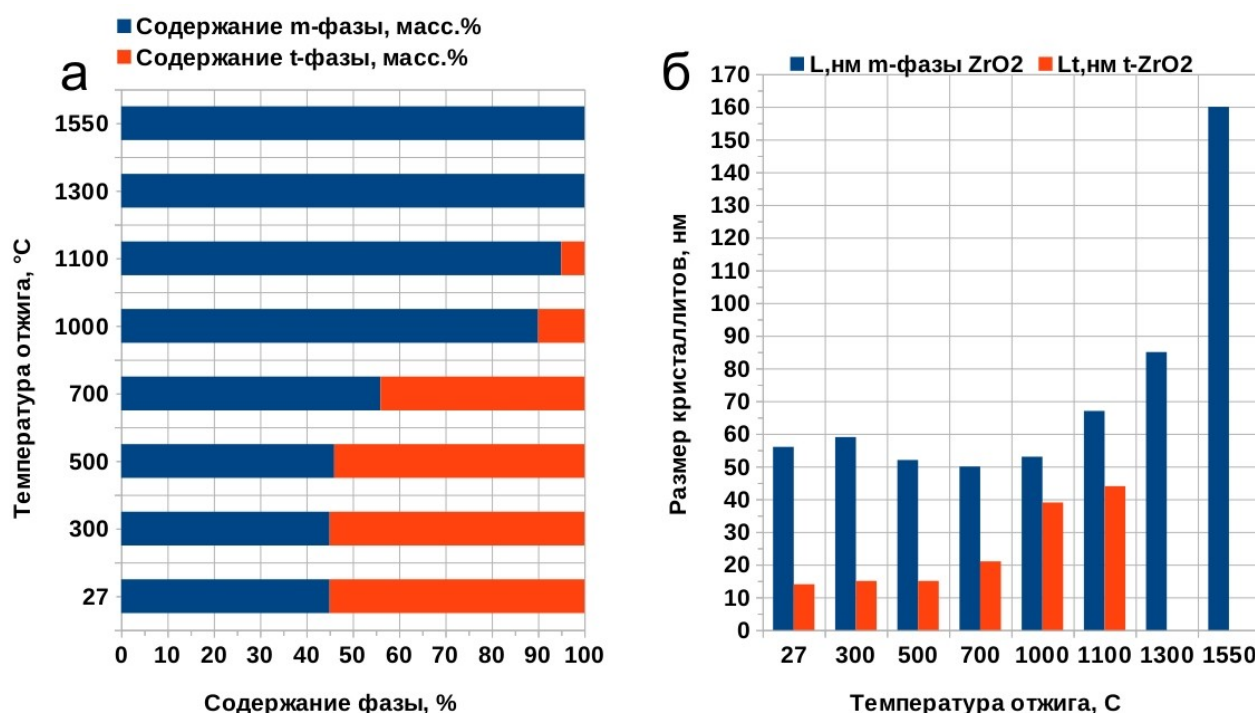


Рисунок 1.3 Влияние термического отжига на фазовый состав порошка нестабилизированного ZrO_2 : а – влияние термического отжига на фазовый состав порошковой пробы; б – влияние термического отжига на размер кристаллитов.

Из рисунка 1.3.а видно, что получить керамику с преобладанием тетрагональной модификации диоксида циркония без принятия дополнительных мер по ее стабилизации невозможно. Поэтому большое значение в керамической промышленности имеют стабилизирующие добавки, чаще всего представляющие собой оксиды металлов: MgO , CaO , La_2O_3 , Y_2O_3 , TiO_2 и т.д. В настоящем диссертационном исследовании в качестве стабилизирующей добавки использовался оксид иттрия Y_2O_3 .

Третьей основной модификацией кристаллической решетки диоксида циркония является кубическая фаза, переход в которую происходит при нагреве до $2300^\circ C$. Причем, как уже упоминалось выше, если переход из моноклинной в тетрагональную имеет мартенситную природу, то переход из тетрагональной фазы в кубическую происходит по диффузионному механизму.

Согласно [20], диаграмма «давление-температура» для ZrO_2 имеет вид, представленный на рисунке 1.4.

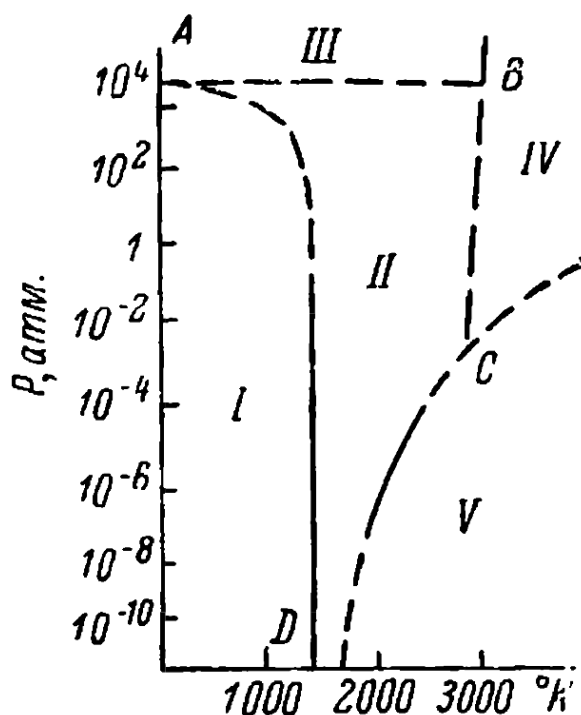


Рисунок 1.4. Диаграмма «давление-температура» для ZrO_2 . I – моноклинная фаза; II – тетрагональная фаза; III – кубическая фаза; IV – расплав; V – пар. Точка А имеет координаты $T=0\text{K}$, $P>4100\text{ атм.}$; точка В – $T=2973\text{°K}$, $P=4000\text{ атм.}$; точка С – $T=2983\text{°K}$, $P=0,088\text{ атм.}$; точка D – $T=1478\text{°K}$.

1.1.2 Стабилизированный оксидом иттрия диоксид циркония

Как было сказано выше, для производства высокопрочной оксид-циркониевой керамики очень большое значение имеет стабилизация нестабильных высокотемпературных фаз, которая осуществляется путем введения в кристаллическую решетку ZrO_2 некоторого количества Y_2O_3 .

Согласно [20], стабилизированный оксидом иттрия диоксид циркония представляет собой твердый раствор, который может содержать как тетрагональную модификацию, так и моноклинную. При внедрении Y_2O_3 в решетку ZrO_2 резко снижается температура полиморфного превращения диоксида циркония. Например, внедрение всего одного процента оксида иттрия снижает температуру фазового перехода на величину порядка 200°C .

На рисунке 1.5 представлена зависимость температуры полиморфного перехода моноклинной фазы диоксида циркония в тетрагональную от количества Y_2O_3 в

твердом растворе [23].

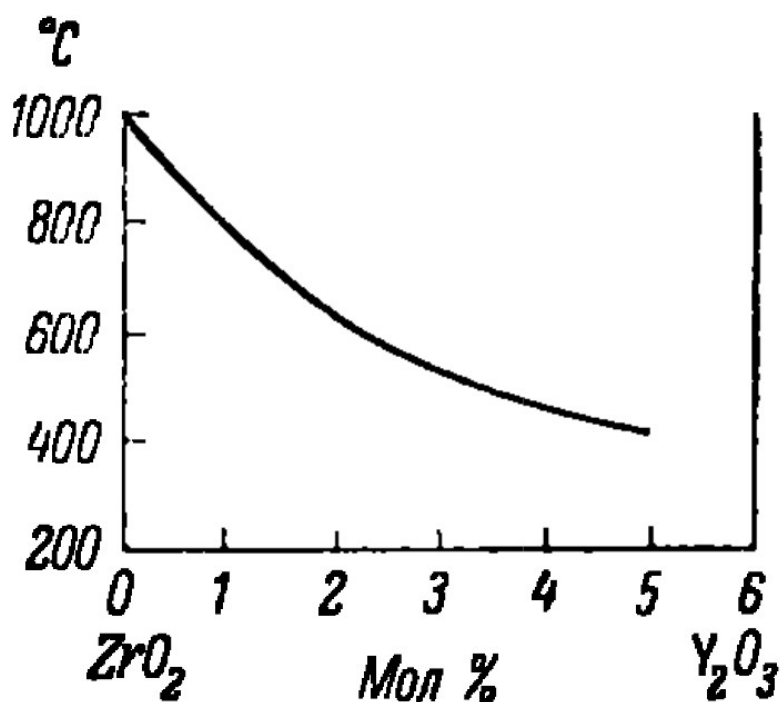


Рисунок 1.5 Влияние Y_2O_3 на температуру полиморфного фазового перехода моноклинной фазы диоксида циркония в тетрагональную.

В настоящей работе использовались порошки, концентрация стабилизирующей примеси которых не превышала 5%.

1.2. Способы получения исходных порошков диоксида циркония

В настоящее время в промышленности существует большой спрос на наноструктурный диоксид циркония, как в чистом виде, так и стабилизированный в высокотемпературных фазах при помощи примесей.

Согласно литературным данным, в настоящее время применяется более десятка различных методов получения нанопорошковых материалов [24–27], для которых существует несколько различных классификаций по определенному признаку. Наиболее распространенные классификации по агрегатному состоянию исходных компонентов: твердофазные, жидкофазные, газофазные, также существует классификация по принципу изменения частиц материала во время обработки — диспергационные, в которых доведение размеров частиц до

необходимых значений происходит механически и конденсационные методы, в которых вещества изначально диспергированы на атомном и молекулярном уровне. Наиболее распространенные методы получения нанопорошков представлены в таблице 1.1 [28].

Таблица 1.1 Основные методы получения порошков для получения наноматериалов.

Метод	Вариант метода	Материалы
Физические методы		
Испарение и конденсация	В вакууме или инертном газе	Zn, Cu, Ni, Al, Be, Sn, Pb, Mg, Ag, Cr, MgO, Al ₂ O ₃ , Y ₂ O ₃ , ZrO ₂ , SiC
	В реакционном газе	TiN, AlN, ZrN, NbN, ZrO ₂ , Al ₂ O ₃ , TiO ₂
Высокоэнергетическое разрушение	измельчение	Fe-Cr, Be, Al ₂ O ₃ , TiC, Si ₃ N ₄ , NiAl, TiAl, AlN,
	Детонационная обработка	BN, SiC, TiC, Fe, алмаз
	Электрический взрыв	Al, Cd, Al ₂ O ₃ , TiO ₂
Химические методы		
Синтез	Плазмохимический	TiC, TiN, Ti(C,N), VN, AlN, SiC, Si ₃ N ₄ , BN, W
	Лазерный	Si ₃ N ₄ , SiC, Si ₃ N ₄ -SiC
	Термический	Fe, Cu, Ni, Mo, W, BN, TiC, WC-Co
	Самораспространяющийся высокотемпературный	SiC, MoSi ₂ , AlN, TaC
	Механохимический	TiC, TiN, NiAl, TiB ₂ , Fe-Cu, W-Cu
	Электрохимический	WC, CeO ₂ , ZrO ₂ , WB ₄
	Растворный	Mo ₂ C, BN, TiB ₂ , SiC
	Криохимический	Ag, Pb, Mg, Cd
Термическое разложение	Конденсированные прекурсоры	Fe, Ni, Co, SiC, Si ₃ N ₄ , BN, AlN, ZrO ₂ , NbN
	Газообразные прекурсоры	TiB ₂ , ZrB ₂ , BN

Для получения неметаллических материалов интересна группа конденсационных методов получения нанопорошков, которые разделяются на две большие группы: растворные, заключающиеся в приготовлении прекурсора, его обезвоживании и отжиге, и методы конденсации из газовой фазы, когда готовые материалы получаются при конденсации пара. В свою очередь, методы конденсации из газовой фазы разделяются на химические методы (пар прекурсора и готовый порошок имеют разный химический состав) и физические (пар прекурсора и готовый порошок имеют одинаковый химический состав). Кроме того, методы конденсации из газовой фазы различаются по способу перевода прекурсора в пар: термическое, плазменное, лазерное, радиационно-термическое, и т.д. В качестве примеров растворных методов, применяемых для получения ультрадисперсных порошков диоксида циркония можно назвать золь-гель метод [29] и метод распылительной сушки [28], среди химических методов конденсации из газовой фазы популярны плазмохимические методы, в которых разложение прекурсора происходит в плазме тлеющего разряда [30], среди физических методов конденсации из газовой фазы набирает популярность радиационно-термический метод, в котором нагрев испаряемого вещества осуществляется при помощи концентрированных пучков заряженных частиц [31].

1.2.1 Метод распылительной сушки

Одним из распространенных растворных методов получения порошков оксидных материалов является метод распылительной сушки [28, 32]. процесс получения порошка данным методом условно можно условно разделить на три стадии. На первом этапе смесь растворов прекурсоров переводится в состояние аэрозоля при помощи ультразвукового распылителя.

Далее следует перенос аэрозоля при помощи газа-носителя в испаритель, роль которого может выполнять горячая камера или плазменная струя, где и происходит разложение солей-прекурсоров, после чего происходит сбор готового продукта посредством фильтрации.

Основным достоинством данного метода можно назвать небольшие размеры

получаемых частиц материала. Главным недостатком метода являются повышенные требования к чистоте рабочей камеры и газовой атмосферы, в которой проходит реакция, поскольку, в случае их несоблюдения, готовый продукт может быть серьезно загрязнен.

1.2.2 Золь-гель метод получения нанопорошков

В настоящее время при производстве наноматериалов популярны методы синтеза неорганических порошков из коллоидных растворов на основе оксидов [29], реже сульфатов или нитратов различных металлов. Основным преимуществом коллоидного раствора относительно истинных растворов является возможность сосуществования элементов, не сосуществующих вместе в истинных растворах. Кроме того, в коллоидных растворах больше свободы в плане изменения соотношения исходных веществ, так как в таком случае растворимостью веществ можно пренебречь, поскольку само понятие «растворимость» в данном случае, если говорить строго, не применимо, а значит и низкая растворимость прекурсоров помешать не сможет. Само собирательное название данной группы методов «золь-гель» говорит об основном принципе его работы — переход от коллоидного раствора («золь») к коллоидному осадку («гель»). Переход между этими состояниями может проходить по двум возможным путям — мицеллярным и полимерным. Протекание гелеобразования в первом случае обусловлено присутствием в коллоидном растворе электролитов, нейтрализующих двойной электрический слой на поверхности мицелл. Во втором случае гелеобразование обусловлено глубиной и скоростью протекания внутри раствора химических реакций, регулирующих разветвленность и рост полимерной цепи.

Процесс гелеобразования для получения оксидных нанопорошков происходит по мицеллярному пути. В таком случае растворы готовят гидролизом растворов неорганических солей в присутствии оснований с последующим распадом частиц образующегося осадка гидроксида до первоначальных размеров. В тех случаях, когда нужно получить сложные оксиды, производится осаждение

нескольких веществ.

К достоинствам метода можно отнести высокую селективность и малый разброс размеров полученных порошинок, кроме того общая реализация этого метода на практике довольно проста и не требует особо сложного оборудования. К недостаткам данного метода относится сильная коалесценция частиц, кроме того золь-гель метод не универсален, и для каждого конкретного вещества с заданными свойствами необходимо просчитывать цепь реакций, а также жестко соблюдать внешние условия.

1.2.3 Радиационно-термический метод получения нанопорошков

Как уже говорилось ранее, методы получения порошков путем конденсации из газовой фазы делятся на физические и химические. В физических способах не происходит изменение состава пара при конденсации. Также методы конденсации из газовой фазы можно разделить по способу перевода исходных материалов в парообразное состояние. В качестве источника нагрева может выступать резистивный нагрев, плазма тлеющего разряда, лазер, пучок электронов. Особый интерес представляют конденсационные методы получения нанопорошков, в которых преобразование прекурсоров в пар осуществляется с использованием радиационно-термических методов.

Одним из данной группы методов является испарение материала при помощи пучка электронов, после чего следует конденсация испаренных капель, охлаждение и вывод готового порошка в приемный бункер при помощи установок типа циклон. В работах А.Н. Корчагина [31,33] описано получение нанодисперсных порошков оксида кремния в атмосфере воздуха с использованием электронно-лучевой технологии. Согласно рассмотренной в них технологии испарение исходного сырья в виде кварца осуществлено при помощи электронного ускорителя ЭЛВ-6 с энергией ускоренных электронов равной 1,4 МэВ [34], разработанного в НИИ ИЯФ (Новосибирск). Помимо электронных ускорителей с непрерывным пучком, для производства нанопорошков оксидных материалов также используются и ускорители с импульсным пучком электронов,

например, в работах В.Г. Ильвеса [35..37] для получения нанопорошков используется установка с импульсным источником электронов в качестве средства испарения материала мишени.

Согласно упомянутым источникам литературы, достоинствами газофазных методов получения нанопорошков оксидных материалов с использованием пучков заряженных электронов для испарения мишени является небольшой размер получаемых порошковых материалов, высокий КПД, кроме того отсутствие влияния самого нагревателя на химический состав получаемого материала, в отличие от механосинтеза, в котором присутствует загрязнение обрабатываемого материала мелющими телами. К недостаткам данных способов можно отнести высокую агломерацию получаемых нанопорошков. Кроме того, при использовании непрерывного пучка электронов в атмосфере происходит ионизация молекул воздуха, влекущая за собой радиационное излучение, а, следовательно, и необходимость создания защиты от нее, что усложняет и удорожает конструкцию. В случае импульсных пучков, возникает необходимость в обеспечении высокого вакуума особой степени чистоты.

1.2.4 Плазмохимический метод получения нанопорошков

Как уже говорилось ранее, методы получения нанопорошков, использующие конденсацию из газовой фазы, разделяются на типы по агрегатному состоянию веществ, вносимых в плазму. Суть метода описана ниже. Жидкость впрыскивают в плазму, после чего, благодаря высокой дисперсности капли, происходит быстрая и глубокая переработка материала капли. Формирование порошка может идти при помощи двух различных механизмов. Суть первого из них заключается в том, что в плазме происходит полное испарение прекурсора, в газовой фазе происходят химические реакции, после чего при охлаждении происходит образование нанопорошка. Если реакция происходит по второму пути, то рост частиц начинается уже внутри капли исходного сырья, благодаря появлению центров кристаллизации, за счет чего и начинается формирование частиц.

Непосредственно для исследуемого в работе материала, значительный

интерес представляет использование распыления раствора нитратных и сульфатных солей металлов в плазму высокочастотного разряда, применяемый на Сибирском химическом комбинате для получения нанопорошков диоксида циркония и оксида алюминия [38], как в чистом виде, так и в виде стабилизированного иттрием диоксида циркония или композиционных корундо-циркониевых ультрадисперсных порошков. При попадании раствора исходных компонентов в плазму, начинается интенсивное испарение растворителя с поверхности, приводящее к пересыщению внешнего слоя жидкости по отношению к растворенной в ней соли, что, в свою очередь, приводит к образованию на поверхности капель оболочек с жидкостью или парогазовой смесью внутри. Со временем происходит прорыв содержимого через образованные оболочки, благодаря чему после быстрого охлаждения образуется большое количество полых сфер и фрагментов полностью разрушенных оболочек. Отсюда становится ясным то, что для получения высокоплотной керамики перед стадией компактирования необходима предварительная подготовка порошков [39].

Основными достоинствами данной группы методов является высокая производительность, а также возможность получения сложных оксидных порошков. К недостаткам можно отнести широкое распределение частиц по размерам и наличие крупных конгломератов.

1.3 Методы компактирования порошков

Для получения высококачественной керамики помимо подходящих исходных порошков также большое значение оказывает стадия компактирования исходной порошковой массы. Для получения керамики преимущественно используют методы холодного прессования в закрытых пресс-формах [40–43], также распространены методы с приложением давления при непосредственном спекании [41, 44]. Первые можно условно разделить на статические, к которым относятся такие способы прессования, как гидростатическое прессование, одноосное холодное статическое прессование, прессование с дополнительным

воздействием ультразвука, и динамические, наиболее яркими представителями которого являются магнитно-импульсное прессование и коллекторное прессование. Наиболее яркий представитель второй группы методов — горячее прессование.

Характер уплотнения ультрадисперсных порошков значительно влияют следующие параметры: способ прессования, состояние поверхности, средний размер частиц, форма частиц, содержание примесей и пр. Применительно к прессованию нанопорошков наиболее широко используется статическое прессование, которое может быть одноосным или двухосным (литые пресс-формы), многоосным (составные сложные пресс-формы), изостатическим и квазиизостатическое (жидкостное, газовое—уплотнение идет по всем направлениям). Кроме того, применяются и динамические методы прессования (взрывное, магнитно-импульсное), а также вибрационное (ультразвуковое) прессование.

1.3.1 Одноосное прессование

Одним из основных используемых методов компактирования является холодное статическое прессование в закрытых металлических пресс-формах, что обусловлено, его относительно простой технологической реализуемостью и большой универсальностью применимо как к форме получаемых изделий, так и к составу исходной порошковой смеси, что позволяет реализовать многоместную схему прессования в условиях промышленного производства [43]. Схема одноосного статического холодного прессования представлена на рисунке 1.6

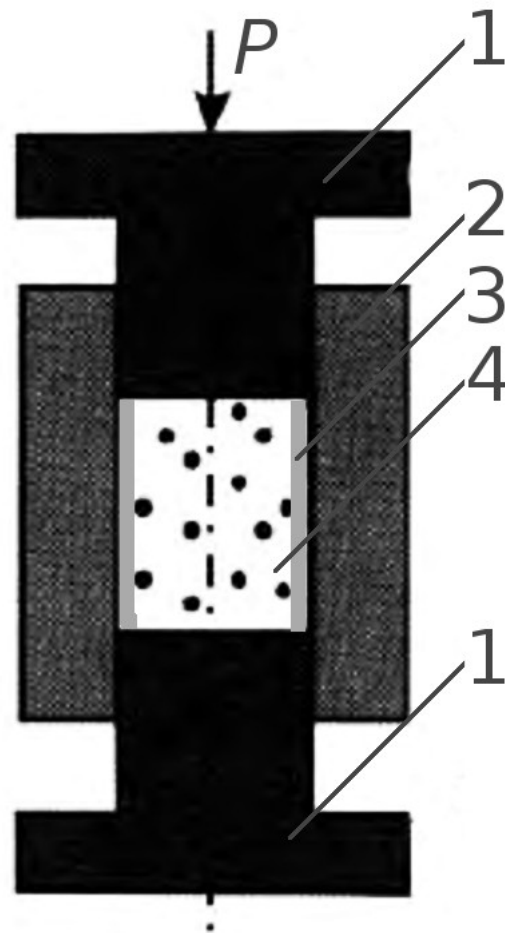


Рисунок 1.6. Схема холодного одноосного прессования: 1- пуансоны, 2 — пресс-форма, 3 — смазка, 4 — порошковая масса.

Главными недостатками при применении данного способа прессования в чистом виде является неравномерность распределения свойств компакта по объему.

Данное явление связано с повышенным трением прессуемого порошка 2 о стенки пресс-формы 3, это приводит к анизотропии и вызывает неравномерное разнонаправленное распределение напряжений в объеме изделия, что является первопричиной возникновения физических дефектов при спекании прессовки. Для того, чтобы снизить негативное влияние трения порошковой массы о стенки пресс-формы, применяются как смазки стенок пресс-формы, так и пластификаторы. Влияние последних на готовый компакт имеет как свои плюсы, так и минусы.

К плюсам применения пластификаторов для процесса одноосного холодного статического прессования можно отнести более равномерную плотность компакта, снижение риска растрескивания образца при извлечении изделия из пресс-формы, уменьшение износа пресс-форм. Основные недостатки применения пластификаторов — необходимость контроля чистоты пластификатора, поскольку в противном случае высока вероятность загрязнения материала, кроме того испарение пластификатора при спекании является причиной повышенной пористости, относительно прессования чистой порошковой смеси. Улучшить качество выходного продукта, полученного сухим прессованием можно, приложив к пресс-форме вибрацию (ультразвуковое прессование), воздействуя на пресс-форму с порошком термически (горячее прессование), воздействуя на пресс-форму не гидравлическим/воздушным прессом и так далее. Обзоры данных методов компактирования представлены ниже.

1.3.2 Изостатическое прессование

Как уже писалось выше, при статическом и горячем прессовании керамических материалов в металлических пресс-формах, существуют серьезные сложности, если требуется получить изделия со сложной и неблагоприятной геометрией с высокими требованиями к однообразности структуры материала. Вследствие этого широко используются методы компактирования, в той или иной степени удовлетворяющие данным требованиям, одним из таких методов является изостатическое прессование.

Суть процесса изостатического прессования заключается в следующем: прессуемый материал помещается в эластичную оболочку из резины или другого материала, после чего происходит его прессование со всесторонним сжатием рабочей среды, которая передает давление. При таком подходе устраняются недостатки статического прессования в металлических пресс-формах такие, как различие в коэффициентах сжатия различных участков изделия, а также потери давления при трении прессуемого изделия о пресс-форму. Заметную роль данные преимущества играют при изготовлении крупногабаритных и полых изделий,

изготовление пресса и пресс-форм излишне сложно, и не выгодно с точки зрения потребляемой мощности, а также изделия с высотой, кратно превышающей их поперечные размеры.

Если особое значение имеет получение изделий с минимальными внутренними напряжениями, а также максимальной равноплотностью, то изостатическое прессование применяется и при изготовлении изделий и с более простой формой, кроме того это позволит снизить вызванную непостоянством усадки в разных областях деформацию материала при обжиге. Всестороннее сжатие материала при изостатическом прессовании позволяет получить компакты с более высокой плотностью, если сравнивать с прессованием в металлических пресс-формах. На рисунке 1.7 приведена схема установки изостатического прессования для изготовления высоковольтного конденсатора.

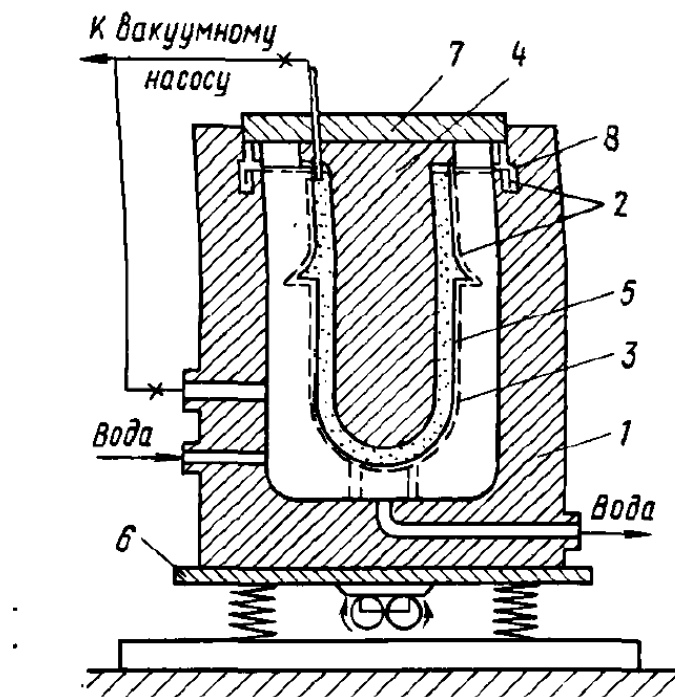


Рисунок 1.7. Схема установки для гидростатического прессования высоковольтного конденсатора

1 — камера, 2 — эластичная форма, 3 — перфорированный каркас, 4 — внутренний сердечник, 5 — порошковая масса, 6 — вибрационная площадка, 7 — крышка, 8 — уплотнитель.

Изолированное пространство внутри камеры 1 соединяют с вакуумной сетью, вследствие чего атмосферное давление прижимает эластичную форму 2 к перфорированному каркасу 3. В форму со вставленным внутренним сердечником 4 засыпают порошок 5 при вибрации площадки 6. Затем форму закрывают крышкой 7 с уплотнением 8. После вакуумирования порошка осуществляют прессование давлением нагнетаемой воды в камеру, предварительно отключенную от вакуумной системы. Снятие крышки и извлечение полый прессовки осуществляется после сброса давления, спуска воды и отключения. После снятия давления, спуска воды и отключения внутреннего пространства эластичной формы от вакуума крышку снимают и извлекают полую прессовку. Часть при прессовании мелких изделий засыпка порошка в формы с вибрацией и вакуумированием производится вне установки. Закрытые формы после этого помещают в рабочее пространство камеры в кассетах и подвергают прессованию.

Достоинства изостатического прессования - это высокая равномерность распределения давления и плотности в заготовке, поскольку трение порошка о стенки пресс-формы практически отсутствует, а наблюдаемый незначительный радиальный перепад плотности обусловлен взаимным трением слоёв порошка. Однако эти эффекты для большинства порошков проявляются слабо, и прессуемая заготовка имеет примерно одинаковую плотность во всех точках любого сечения готового изделия. Метод гидростатического прессования позволяет получать заготовки с любым отношением длины к поперечному сечению.

Недостатки метода: неточность размеров получаемых заготовок; шероховатость их поверхности, что заставляет применять последующую механическую обработку до требуемой формы; недостаточно высокая производительность оборудования. Также к недостаткам можно отнести и весьма высокую стоимость изготовления и эксплуатации гидро/газостатов, применение которых оправдано с экономической точки зрения только для очень ответственных и дорогостоящих изделий или для материалов, которые не представляется возможным сформовать другими методами.

Помимо «самостоятельного» использования, на практике распространено применение изостатического прессования после прессовки изделий другими способами [45–47].

1.3.3 Магнитно-импульсное прессование

Помимо статических методов компактирования, описанных выше, все большее применение находят динамические методы прессования [48–50]. Одним из методов данного типа является метод магнитно-импульсного прессования, в основе которого лежит концентрация силового действия магнитного поля мощных импульсных токов, что гораздо более экологично и безопаснее, нежели методы, использующие взрывчатые вещества, а также обладает возможностью простого управления параметрами волны сжатия [42].

Принципиальная схема устройства одной из реализаций магнитно-импульсного пресса представлена на рисунке 1.8 [51].

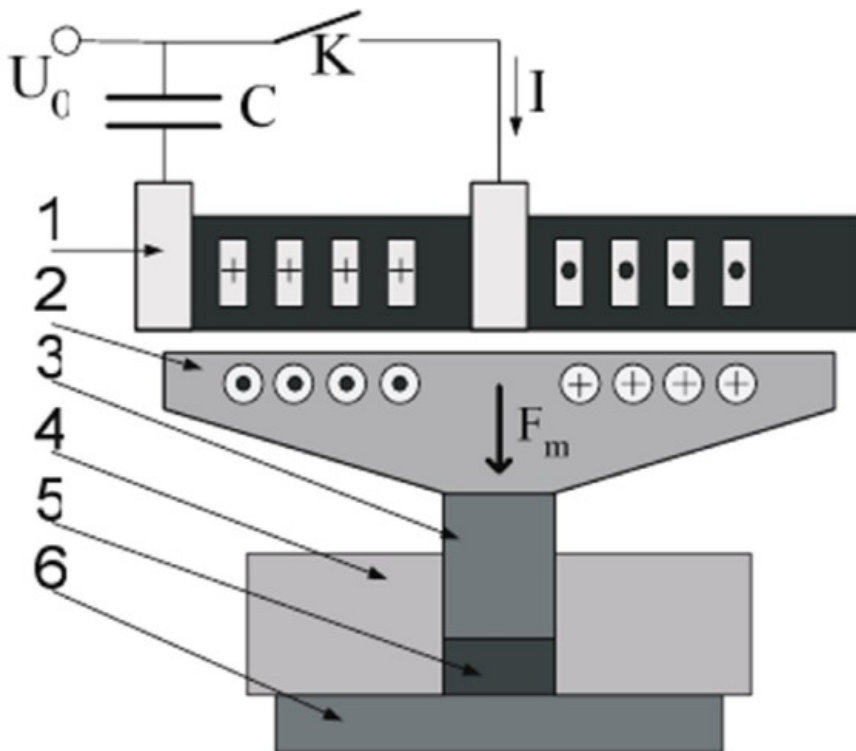


Рисунок 1.8. Схема установки, осуществляющей магнитно-импульсное прессование: 1-индуктор, 2-концентратор, 3-пуансон, 4-пресс-форма, 5-порошок, 6-основание.

Индуктор I , представляющий собой плоскую спираль из медной ленты, с жестко зафиксированными и надежно изолированными друг от друга витками, включен в цепь сильноточного коммутатора K и емкостного накопителя энергии C . При замыкании контактов коммутатора K происходит разряд батареи конденсаторов C через индуктор, что вызывает протекание большого импульсного тока, который создает интенсивное магнитное поле, индуцирующее ток в концентраторе 2 , противоположно направленный току индуктора. Направление токов на рисунке обозначено в соответствии с СИ — в виде точек (ток движется к наблюдателю) и крестов (ток движется от наблюдателя).

Согласно закону Ампера, противоположность направленности токов индуктора и концентратора вызывает взаимное отталкивание, что и оказывает давления на концентратор и, соответственно, жестко присоединенный к нему пуансон 3 и соответственно создающий давление на порошковую массу.

Преимущество приложения импульсных давлений перед статическим прессованием заключается в эффективном преодолении межчастичных сил во время быстрого движения порошковой массы, что приводит к более высокой плотности компактов. Во время компактирования порошкового тела методом магнитно-импульсного прессования происходит частичный нагрев наночастиц за счет выделения теплоты в местах контакта при быстром проскальзывании их друг относительно друга, что в совокупности с резким сокращением времени процесса прессования позволяет частично уменьшить рост зерна.

К недостаткам можно отнести громоздкость и дороговизну оборудования, необходимость использования больших токов и напряжений, и, в связи с этим, не очень большая производительность метода.

1.3.4 Прессование с применением ультразвука

Как говорилось в разделе 1.3.1, одна из основных проблем статического одноосного прессования в жестких пресс-формах — пристеночное трение, влияющее на распределение усилия прессования по объему порошкового тела.

Для уменьшения влияния данного явления традиционно применяют следующие подходы: использование жидких пластификаторов, смазка стенок пресс-формы составом, химически нейтральным к прессуемому материалу. Главный недостаток данных способов снижения пристеночного трения порошковой массы — химическое загрязнение готового продукта продуктами сгорания/испарения используемых составов. В случае с использованием пластификаторов к этой группе недостатков можно добавить еще и повышенную внутреннюю пористость, образовавшуюся при испарении пластификатора. Одним из методов как повышения плотности прессовок, так и снижения влияния пристеночного трения без применения примесных пластификаторов, является приложение ультразвуковой вибрации достаточной интенсивности к формообразующим поверхностям пресс-формы во время процесса компактирования [43 ,52 ,53]. Как и в случае любого другого метода, для ультразвукового компактирования существует большое количество возможной технической реализации. На рисунке 1.9 представлена схема одного из типов способов подведения колебаний к порошковой массе — ультразвуковая прессформа с радиальным подведением колебаний [53].

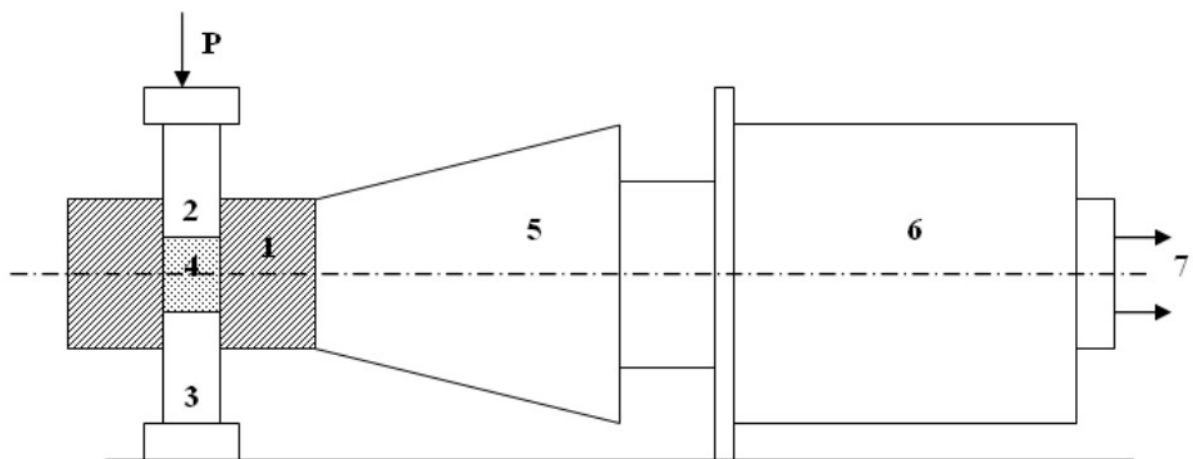


Рисунок 1.9 Ультразвуковая пресс-форма с радиальным подведением колебаний: 1 –матрица, 2 – пуансон, 3 – пята, 4 – прессуемый порошок, 5 – экспоненциальный ультразвуковой концентратор; 6 – магнитострикционный преобразователь, 7 – подсоединение генератора ультразвуковых колебаний.

Вибрация пресс-формы приводит к тому, что в системе стенка-прессовка периодически будет происходить прекращение контакта поверхностей порошинок и пресс-формы, что в свою очередь означает снижение коэффициента пристенного трения, который пропорционален отношению времён контактирования и отрыва. Кроме того, воздействие мощной ультразвуковой вибрации снижает трение между самими частицами прессуемого порошка, что повышает плотность упаковки, а также приводит к механоактивации и деагломерации частиц в процессе компактирования.

1.4 Применение радиационных методов при получении и модифицирования поверхности оксидных керамических материалов

В последнее время большую актуальность методы получения и модифицирования неметаллических конструкционных материалов на основе керамик с использованием концентрированных потоков энергии. К методам получения керамик данного типа, можно отнести спекание в пучках ускоренных электронов, различные способы спекания с применением плазмы, например, искровое плазменное спекание, спекание керамик при помощи лазера. Применимо к модифицированию керамики, актуальны методы, изменяющие структурные и физико-механические свойства приповерхностных слоев облучаемого материала.

1.4.1 Способы спекания оксидных керамических материалов

Согласно одной из классификаций, способы спекания керамики можно разделить на две большие группы — спекание без давления и спекание с приложением давления [54], одним из примеров которого относится описанный ниже метод горячего прессования. Наглядное понимание многообразия способов спекания можно получить из блок-схемы, представленной на рисунке 1.10.

Другой признак, по которому отличаются способы спекания — состав атмосферы, при которой происходит спекание — воздушная атмосфера, вакуум, атмосфера выбранного газа. Также немаловажную роль имеет и способ нагрева.

В промышленности, в силу простоты реализации, наибольшее распространение получили технологии атмосферного, свободного, спекания и горячего, в том числе изостатического, прессования. Свободное спекание является наиболее простой технологией спекания, заключающейся в нагреве порошкового материала (или предварительно спрессованного брикета) в печах, работающих на основе метода резистивного нагрева. Для получения наноразмерной керамики из нанопорошков следует снизить температуру спекания и подавить рост зерен, что при технологических ограничениях, присущих свободному спеканию сделать проблематично.



Рисунок 1.10 Классификация способов спекания керамики.

Известно, что с ростом температуры увеличивается диффузионная подвижность компонентов вещества, вызывающая ускорение процесса рекристаллизационного роста зерен [55]. Чтобы этого избежать, необходимо снизить температуру спекания, тем самым, сохранить малый размер зерен. Но, как уже писалось выше, быстрый нагрев объема керамики при помощи традиционных способов практически невозможен, в связи с этим актуальны сведения об

исследовании возможности использования для активации процесса спекания керамики микроволнового излучения [56], лазерного пучка [57], а также мощного пучка высокоэнергетических электронов [58]. Исследования показали, что указанные способы нагрева обеспечивают достижение необходимых характеристик керамики при пониженных температурах и длительности процесса обжига в сравнении с термическим нагревом в печи сопротивления.

Относительно свободного спекания керамик, применение радиационно-термических методов позволит снять ограничение по скорости нагрева и охлаждения спекаемого материала.

Если скорость набора температуры при спекании в печах резистивного нагрева исчисляется десятками градусов в минуту [59], то в случае спекания с применением искрового плазменного спекания или пучка ускоренных электронов скорость может принимать значения порядка сотен и тысяч градусов в минуту [34, 60], что позволит сократить стадию набора температуры, а соответственно и рост керамического зерна, что, в свою очередь, положительно скажется как на плотности готового керамического материала, так и на его пористости.

Горячее прессование

Как уже говорилось выше, одним из методов компактирования, лишенных некоторых недостатков холодного одноосного статического прессования, является горячее прессование, представляющего собой статическое прессование с приложенным термическим воздействием. При этом перед тем, как порошковую массу вносят в пресс-форму для горячего прессования, зачастую предварительную подготовку производят путем холодного прессования. Рабочая температура данного метода зависит от свойств обрабатываемого материала и может достигать 0,7-0,8 от температуры плавления вещества [41]. Изначально данный метод развивался как металлургический, но в дальнейшем нашел применение и в керамической технологии. Основным достоинством метода горячего прессования можно назвать возможность реализации увеличения текучести материала, что позволяет получить изделия с небольшим количеством пор. Кроме того,

относительно обычного спекания, использование метода горячего прессования позволяет заметно снизить как температуру спекания, так и длительность, что, в свою очередь, ограничивает рост кристаллов, и тем самым достигается мелкозернистая структура. Еще одной особенностью применения данного метода компактирования является отсутствие необходимости использования жидкой связки. На рисунке 1.11 представлены схемы установки (а) и пресс-формы (б) для горячего прессования [41].

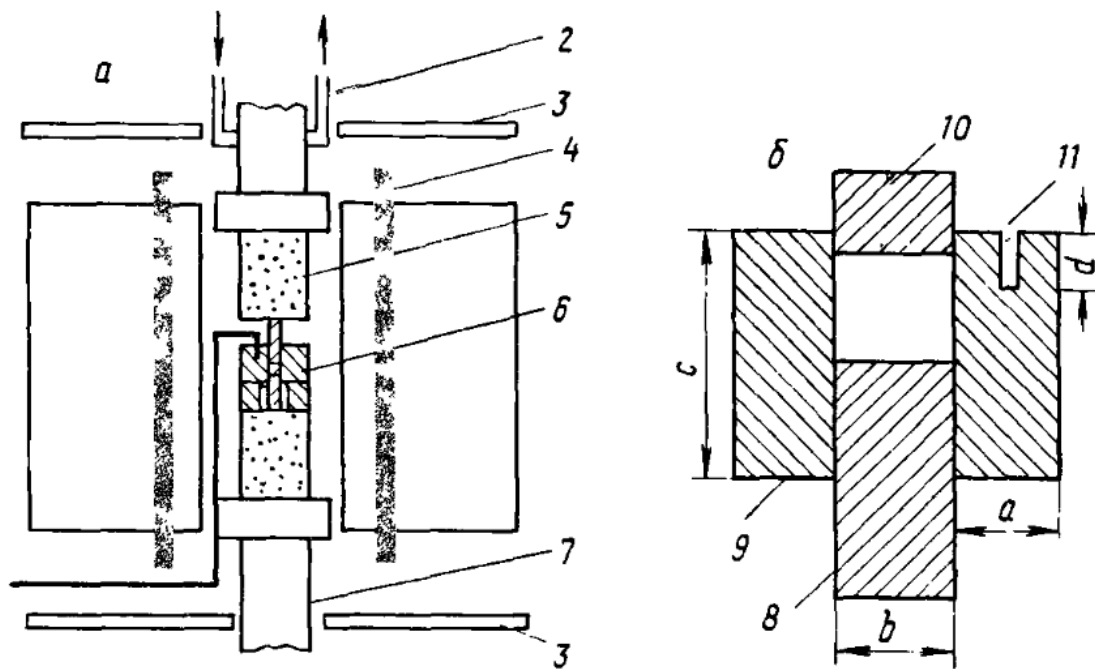


Рисунок 1.11. Схема установки(а) и пресс-формы(б) для горячего прессования: 1-термопара, 2-система водного охлаждения, 3-металлическая теплоотражающая плита, 4 — нагревательный силитовый стержень, 5-корундовый стержень передачи давления, 6-пресс-форма, 7-подвижный пуансон, 8-нижний пуансон, 9-корпус пресс-формы, 10-верхний пуансон, 11-ввод термопары.

Несмотря на все плюсы, горячее прессование, применительно к получению керамических материалов обладает очень серьезными недостатками. Первый из них — это большая сложность реализации процесса автоматизации процесса производства, что связано с требованиями устойчивости механизмов, отвечающих за прессования к высоким температурам, необходимым для успешной реализации данного метода. Второй недостаток вытекает из первого — в связи с постоянными

скачками температуры, сильно уменьшается срок службы пресс-форм и пуансонов. Кроме того, как и в случае с одноосным статическим прессованием, невозможна работа с компактами сложной формы.

Электроимпульсное плазменное спекание

Идея метода электроимпульсного плазменного спекания заключается в нагреве порошкового материала до температуры спекания с высокой скоростью (до 2500 °С/мин). Высокие скорости нагрева позволяют сократить длительность процесса спекания, и ограничить роста частиц порошка в процессе консолидации. Использование данного метода позволяет получать керамики с плотностями близкими к теоретическому значению и размером зерен близким к размеру частиц исходного порошка. Широкий диапазон возможностей при электрофизическом воздействии на порошковый материал обуславливает многообразие этих способов. Суть метода ЭИПС заключается в использовании прямого нагрева порошковых материалов путем пропускания последовательностей импульсов постоянного тока. Для этого спекаемый порошок засыпают в графитовую (токопроводящую) пресс-форму и помещают между плунжерами пресса, которые также являются и электродами [54, 61]. Схематическое изображение установки для электроимпульсного спекания приведено на рисунке 1.12.

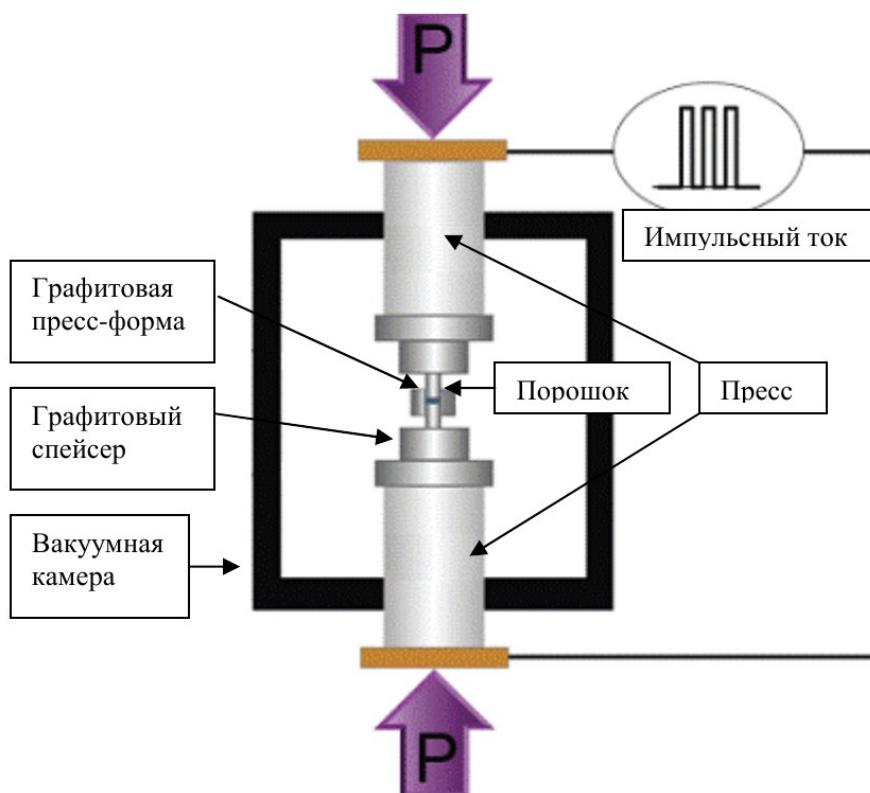


Рисунок 1.12. Схематическое изображение установки для электроимпульсного спекания.

Применение больших и сверхбольших токов при спекании позволяет получить скорости нагрева вплоть до 2000 К/мин, что, как уже говорилось выше, является недостижимыми скоростями для традиционных технологий [62].

К плюсам данного ЭИПС можно отнести высокие скорости нагрева спекаемого материала, надежный контроль параметров и процесса спекания, возможность осуществления низкотемпературного спекания, а также экологическая чистота и отсутствие необходимости присутствия вакуума или инертной атмосферы [53].

Спекание в электронном пучке

Как уже писалось выше, альтернативой традиционным технологиям спекания в печах сопротивления могут оказаться радиационно-термические методы спекания керамики, одним из которых является спекание в пучках ускоренных электронов. При этом в литературе рассмотрены возможности

использования для спекания как одностороннего пучка электронов, так и двухстороннего. Например, в работе [63] были получены предварительные экспериментальные данные, свидетельствующие о принципиальной возможности использования для спекания керамики на основе диоксида циркония интенсивного пучка низкоэнергетических электронов. Реализуемая при этом схема электронно-лучевого нагрева спекаемого компакта имела характерные особенности. В этих экспериментах спекание проводилось с использованием одностороннего пучка, диаметр которого превышал диаметр образца, таким образом, «фронтальная» сторона спекаемого компакта нагревалась непосредственно электронным пучком, а «тыловая» за счет теплопередачи от нагреваемой пучком подложки. Данное обстоятельство в случае необходимости получения керамики с однородным распределением свойств по объему, является недостатком, поскольку возникают значительные температурные градиенты из-за которых происходит деформация материала, возможно коробление его и растрескивание, в то же время, это недостатком не является, в случае, если необходимо получить материал, обладающий градиентной структурой с плавно изменяющейся от поверхности плотностью, а также и системой пор. Например, в работе [64] получены успешные результаты применения электронного пучка, генерируемого плазменным источником электронов в форвакуумном диапазоне давлений для спекания керамики на основе диоксида циркония с возможностью управления неоднородностью структуры материала. Согласно полученным исследователями данным, спекание в пучке электронов вызвало рост зерен вблизи облучаемой поверхности, в то время, как по мере удаления от облученной поверхности наблюдается увеличение остаточной пористости, в то время как размер зерна становится меньше. Схематическое изображение применяемой авторами установки представлено на рисунке 1.13.

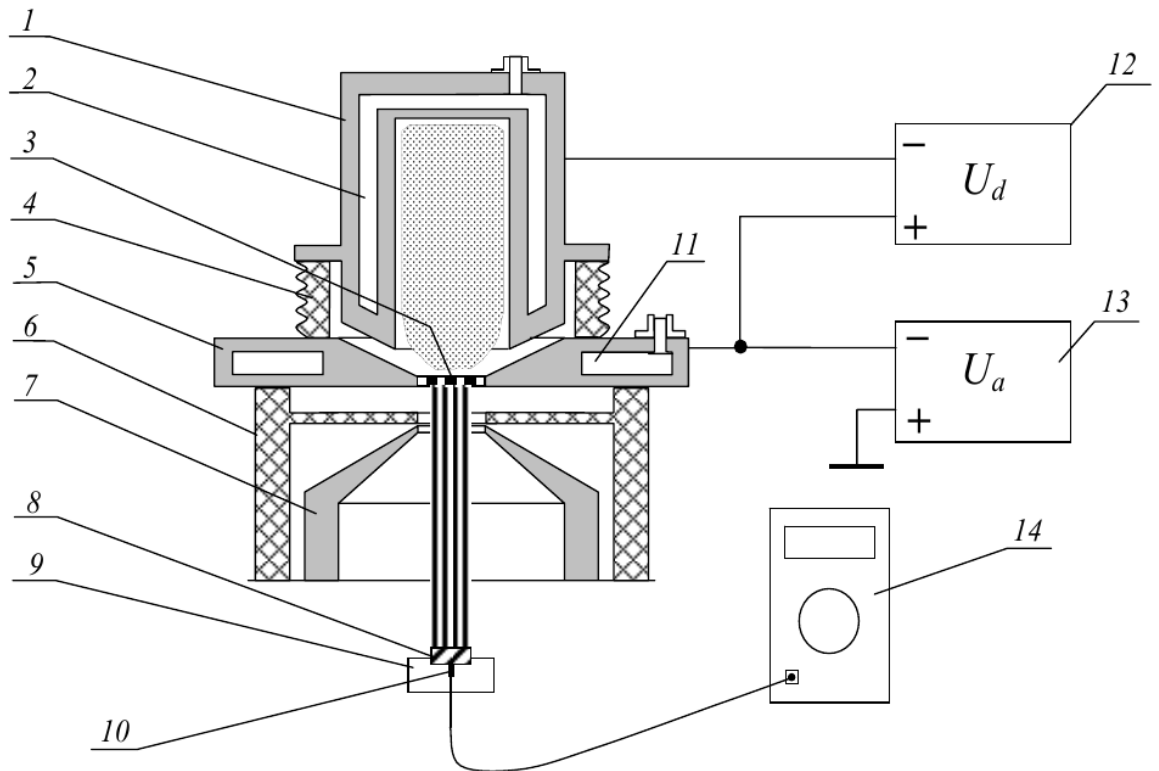


Рисунок 1.13 Схема электронного источника: 1 – полый катод; 2 – водяная рубашка охлаждения катода; 3 – перфорированный электрод; 4, 6 – керамические высоковольтные изоляторы перфорированного электрода; 5 – анод; 7 – экстрактор; 8 – обрабатываемый образец; 9 – графитовый тигель; 10 – термопара; 11 – водяная рубашка охлаждения анода; 12 – источник разрядного напряжения; 13 – источник ускоряющего напряжения; 14 – мультиметр [64].

В исследовании, описанном в работе [63] при помощи спекания в одностороннем пучке электронов были получены образцы, обладающие физико-механическими параметрами, близкими к параметрам образца, полученного при помощи термического спекания. Основное отличие образцов, спеченных в пучке электронов, от полученных термическим образом — это более короткое время набора температуры и изотермической выдержки, что, соответственно, позволило снизить размер зерна полученной керамики.

Как уже писалось выше, спекание керамики при помощи пучка электронов в режиме одностороннего спекания (взаимодействие электронов пучка и материала осуществляется только с одной стороны), из-за больших градиентов температуры

неизбежно приводит к деформации керамики в образце, неравномерности внутренней структуры керамики, и, соответственно, может стать причиной коробления и крупных дефектов материала. В работе [55] описаны результаты спекания керамики на основе диоксида циркония в пучке низкоэнергетических электронов в режиме двустороннего нагрева. Поскольку данные технологии являются новыми, исследование спекания керамики в пучках данного типа производили в температурном режиме, близком к режиму, достижимому при помощи термического спекания. В результате проведенной работы оказалось, что относительно образцов керамики, спеченных в печи резистивного нагрева, керамика, спеченная в пучках низкоэнергетических электронов, при том же температурном режиме обладает более высокими значениями плотности и микротвердости.

1.4.2 Модифицирование поверхности оксидной керамики на основе диоксида циркония

Как уже писалось выше, керамические материалы обладают большими перспективами применения в различных областях промышленности в качестве инструментальных, конструкционных материалов, в качестве материалов для различных видов протезирования. При этом, если в первых двух случаях большую роль имеет однородность материала по объему, то в случае, например, протезирования элементов костей скелета, существует необходимость получения материала с высокой неоднородностью структуры — максимально плотной и твердой снаружи и пористой внутри. В случае необходимости получения такой структуры, можно применить спекание при помощи одностороннего пучка электронов [64], но в таком случае, возникают сложности с управлением свойствами как самой поверхности, так и материала в целом. В разрешении этой проблемы может помочь обработка поверхности готового материала пучками заряженных частиц — как электронов, так и ионов.

Ионные пучки

Как уже отмечалось выше, применение радиационно-термических технологий в общем, и в частности, технологий, основанных на пучках заряженных частиц применимо к спеканию керамик, позволяет получать материалы с уникальными свойствами. Но помимо спекания как такового, большой интерес привлекает к себе обработка поверхности материала с целью придания приповерхностным слоям керамики свойств, отличных от свойств основного объема изделия. Одним из таких методов обработки поверхности с кардинальным изменением свойств материала в небольшой по толщине зоне является ионная обработка. Технология эта не очень новая, но на настоящий момент более или менее подробно освещена применимо к обработке металлических изделий [65–69], а также биополимеров [70]. Работы по обработке ионными пучками поверхности керамик немногочисленны и мало систематизированы, но все же есть группы ученых, занимающиеся этим. Согласно литературным данным [71, 72], облучение алюмооксидной керамики ионами углерода, брома и аргона, приводит к увеличению микротвердости приповерхностных слоев относительно объема материала фактически вдвое, при этом происходит уменьшение открытой пористости. Кроме того, в работе [27] подробно описаны процессы образования кратеров под воздействием обработки поверхности материалов пучками ионов и плазмы.

Важным фактором, прямо влияющим на кратерообразование является качество подготовки поверхности к обработке. В упрощенном виде она звучит так: чем больше остаточный рельеф, тем кратерообразование идет интенсивнее, что не приемлемо в случае, когда необходимо получить материал с максимально плотными приповерхностными слоями. Исходя из этого, становится ясно, что применительно к оксидной керамике данный метод обработки имеет большие перспективы для улучшения характеристик обрабатываемых материалов.

Облучение сильноточным импульсным пучком низкоэнергетических электронов

Для формирования структуры приповерхностных слоев конструкционных материалов помимо ионной имплантации большие перспективы использования имеют способы обработки, в основе которых лежит воздействие на готовую керамику. Облучение твердого тела пучками данного типа создает условия резкого изменения температуры его поверхности, которая может достигать температуры плавления. В обрабатываемом материале появляется мощная волна термических напряжений, причиной которой является тепловой удар, испытанный вследствие резкого изменения температуры. Последующее резкое охлаждение может сопровождаться высокоскоростной кристаллизацией расплава и закалочными явлениями.

Как и в случае с модификацией поверхности материалов с использованием мощных ионных пучков, в настоящий момент влияние сильноточных импульсных пучков низкоэнергетических электронов исследовано преимущественно применимо к металлам и сплавам [73–77]. В данных работах показано, что протекание указанных процессов способно приводить к самым различным эффектам модифицирования структурного состояния и свойств обрабатываемого материала.

Применимо к обработке керамик сильноточными импульсными пучками низкоэнергетических электронов (СИПНЭ) работ меньше, нежели по металлам и сплавам, и данные в них мало систематизированы. В работах [77, 78] исследовано влияние воздействия СИПНЭ на свойства ферритов. Показано, что облучение керамики повышает прочностные свойства приповерхностных слоев ферритовой керамики, при этом существует прямая зависимость между увеличением числа импульсов и увеличением упругости обработанных участков материала. Также облучение СИПНЭ поверхности Mn-Zn-ферритов в кислородсодержащей среде приводит к выравниванию рельефа поверхности с уменьшением межзеренных и внутризеренных пор и трещин, что ведет к повышению качества и стойкости к разрушению ферритовых изделий. Однако увеличение дозы облучения Mn-Zn-

ферритов приводит к росту потерь цинка из приповерхностных слоев.

Использование обработки СИПНЭ применимо к диоксиду циркония имеет и композитам на его основе имеет большие перспективы. Например, в работах [79,80] было установлено, что с помощью воздействия СИПНЭ можно в достаточно широких пределах управлять фазовым составом и прочностными свойствами приповерхностных слоев композиционной керамики на основе диоксида циркония $ZrO_2(Y)-Al_2O_3$. Также в работе [81] получены данные о том, что облучение керамики на основе стабилизированного иттрием диоксида циркония сильноточными импульсными пучками низкоэнергетических электронов положительно сказывается на характеристиках обрабатываемого материала и позволяет формировать в приповерхностном объеме многослойную многофазную структуру субмикро- и наноразмерного диапазона, отличающуюся высокими прочностными и трибологическими свойствами.

1.5 Постановка цели и задач работы

Из литературного обзора следует, что керамика на основе диоксида циркония имеет важное значения для развития керамической индустрии. Для массового производства керамических материалов подходят только некоторые технологии, например такие как золь-гель или плазмохимический метод. Последний способ позволяет обеспечить производство порошков в большом объеме, обладая при этом высокой энергоэффективностью. Проблема заключается в том, что традиционные методы компактирования и спекания не позволяют получать из этих порошков высококачественную керамику. В то же время велика потребность в создании технологий обработки и спекания керамических порошков, полученных по плазмохимической технологии. Практически большинство известных методов теплового обжига имеют ограничения при реализации температурных программ с резкопеременными режимами температуры обработки. На данный момент практически отсутствуют систематизированные данные о применении радиационно-термической обработки для спекания и модифицирования керамик.

1. Из литературного обзора следует, что радиационные методы могут быть эффективно применены для получения и модифицирования оксидных материалов, включая керамику.

2. Несмотря на большое количество имеющихся работ, вопрос технологической возможности применения радиационного воздействия для получения и модифицирования керамических материалов проработан недостаточно.

3. Помимо вышесказанного не изучены следующие проблемы:

1. Не изучены процессы консолидации частиц, включая УДП, при нагреве в пучке ускоренных электронов.
2. Нет системных знаний о модифицировании оксидной керамики интенсивными потоками заряженных частиц.
3. Отсутствуют данные о конкретных режимах радиационной обработки оксидной керамики, имеющей важное производственное назначение.

Цель работы

Разработка технологии изготовления керамики на основе стабилизированного оксидом иттрия диоксида циркония, а также изменения получения градиентных структур и модификации поверхности материала с использованием радиационно-термических методов.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Отработка технологических режимов прессования и спекания компактов из нанопорошков стабилизированного диоксида циркония, полученных в условиях промышленного производства, определение методом дилатометрии параметров, характеризующих процесс спекания.
2. Отработать методику определения фазового состава циркониевой керамики, подвергнутой механической шлифовке.
3. Отработать методические вопросы проведения радиационно-термической обработки керамики пучком ускоренных электронов, включая изготовление необходимой оснастки для проведения спекания пучком ускоренных электронов и

методику определения температуры объекта, нагреваемого ионизирующим излучением.

4. С применением кинетического анализа процесса консолидации УДП диоксида циркония установить основные параметры процесса спекания при термическом нагреве и на основе полученных данных спрогнозировать оптимальные режимы радиационно-термического спекания в пучке электронов с энергией 1-4 МэВ.

5. Отработка технологических режимов и установление основных закономерностей формирования микроструктуры и механических свойств при радиационно-термическом спекании циркониевой керамики в пучке электронов с энергией 1-2 МэВ.

6. Отработка технологических режимов поверхностной обработки циркониевой керамики в высокоинтенсивных электронном и ионном пучках и установление закономерностей изменения ее приповерхностных физико-механических свойств.

Глава 2 Характеристика исходных материалов. Методы исследования. Метология работы

2.1 Характеристика исходных порошков диоксида циркония, полученных плазмохимическим и золь-гель методами

Как уже обозначено выше, одной из основных задач данного исследования является повышение качества получаемого керамического материала на основе ультрадисперсных порошков диоксида циркония путем использования радиационно-термических технологий. Основным материалом, используемым в данном исследовании являются порошки ПЦИ-8 на основе диоксида циркония, полученные плазмохимическим методом и представляющие собой как чистый диоксид циркония, так и стабилизированный оксидом иттрия [38]. Все полученные результаты сравнивали с аналогичными, полученными для порошков коммерческих порошков TZ-3Y-E японской фирмы TOSOH и спеченных из них керамики.

2.1.1 Плазмохимические порошки диоксида циркония

В качестве исходного материала в настоящем исследовании использовались нанопорошки диоксида циркония и корундо-циркониевой смеси, полученных с использованием метода разложения водных растворов азотнокислых солей циркония (циркония и иттрия в случае получения нанопорошка стабилизированного иттрием диоксида циркония) в плазме высокочастотного разряда. Подробно технология получения порошков данным методом рассмотрена в главе 1.

В работе применялись два типа порошка — нестабилизированный порошок диоксида циркония и стабилизированный оксидом иттрия порошок диоксида циркония марки ПЦИ-8.

Согласно проведенным исследованиям [22, 82], в исходном состоянии ультрадисперсные порошки нестабилизированного оксидом иттрия диоксида циркония характеризуются повышенным (более 50%) содержанием порошинок

тетрагонального диоксида циркония, что связано с небольшим размером частиц.

Также было определено, что в пределах диапазона температур от 1000°C до 1300°C тетрагональная фаза полностью трансформируется в моноклинную фазу. Причем такая трансформация сопровождается резким увеличением среднего размера кристаллитов *m*-фазы. Повышение температуры отжига до $T=1550^{\circ}\text{C}$ сопровождается дальнейшим ростом размера кристаллитов моноклинной фазы.

Исследовались изменение массы порошковой пробы диоксида циркония (метод ТГ) при нагреве и теплового потока при нагреве порошковой пробы (ДСК). Согласно данным термического анализа нагрев порошка до $T=1300^{\circ}\text{C}$ сопровождается уменьшением его массы на $\sim 2.3\%$. Причем наибольшие ее потери ($\sim 2\%$) приходятся на интервал температур $T=(100-700)^{\circ}\text{C}$. Результаты синхронных масс-спектрометрических измерений показали, что в указанном температурном диапазоне из порошковой пробы выделяются молекулы H_2O^+ , CH_2O^+ , CO_2^+ , что в свою очередь свидетельствует о присутствии в порошке остатков органических веществ, участвующих в технологическом процессе синтеза. Схожим поведением обладают и ультрадисперсные корундо-циркониевые порошки [83, 84]. В рамках настоящей работы были проведены исследования влияния предварительной обработки порошкового материала на физико-механические параметры компакта и готовой керамики [39], о чем подробно рассказано в разделе 3.1.

2.1.2 Порошки диоксида циркония, полученные золь-гель методом (TOSOH, Япония).

Компания Tosoh была основана в 1935 г., начав свою деятельность производством кальцинированной соды для выпуска стекла. В настоящее время специализируется на выпуске продуктов основной химии, нефтехимических продуктов, органических материалов и полимеров, материалов для электроники и специальных материалов. Одним из типов специализированных материалов относится производство целого ряда наименований порошков диоксида циркония, а также мелящих тел на его основе [7]. Как уже писалось выше, в настоящей

работе в качестве эталона использован порошок марки TZ-3Y-E, полученный золь-гель методом [29], характеристики которого представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 Характеристики порошка TZ-3Y-E.

Показатель	Значение
Y ₂ O ₃ (мол %)	3
Удельная поверхность, м ² /г	16±3
Внешний вид	Гранулы
Плотность, г/см ³	6,05
Предел прочности на изгиб, МПа	1200
Твердость по Виккерсу (Hv10)*2	1,25

2.2 Методы исследования

2.2.1 Определение фазового состава методом рентгено-фазового анализа

Рентгеновская дифракция возникает в результате воздействия рентгеновского излучения на электроны вокруг атома. При воздействии рентгеновских лучей на атом, электроны вокруг атома начинают колебаться на частоте входящего излучения. Мы имеем деструктивную интерференцию практически по всем направлениям, т.е. объединяющиеся волны сдвигаются по фазе, и из твердого образца не выходит создаваемая в результате энергия. Однако, в зависимости от структуры атома пробы, мы получим конструктивную интерференцию в некоторых немногочисленных направлениях. В этом случае, волны совпадут по фазе, и на выходе из образца сформируется хорошо известное рентгеновское излучение. Таким образом, дифрагированный пучок можно определить, как пучок, состоящий из большого количества рассеянных лучей, взаимно усиливающих друг друга. Такая рентгеновская “картина” регистрируется дифрактометром.

В настоящей работе для измерений использовался порошковый рентгеновский дифрактометр ARL X“TRA с использованием CuK α -излучения, диапазон углов сканирования 2 θ составлял от 8 до 164 градусов. Точность $\pm 0,00025$ градуса. Для расшифровки дифрактограмм использовалась базы

данных PDF-2, PDF-4. [85]

По полученным дифрактограммам определялось фазовое состояние образца и параметры решетки, что позволяло определить реакцию материала на те или иные воздействия на морфологическом уровне. На основе параметров решетки, в свою очередь, определялась плотность идеального беспористого материала.

Влияние механической обработки на корректность определения фазового состава керамики на основе стабилизированного диоксида циркония

Как уже говорилось ранее, диоксид циркония может находиться в трех фазовых состояниях — низкотемпературной моноклинной фазе, а также в нестабильных при низких температурах тетрагональной и кубических фазах. В настоящей работе исследуется керамика на основе стабилизированного иттрием тетрагонального диоксида циркония, а поскольку реакция фазового состояния материала на воздействие при исследовании может составлять очень небольшие величины, важно обеспечить точность определения фазового состава. Исходя из этого были проведены исследования влияния механической обработки поверхности керамики, что является необходимым этапом для многих экспериментов, например, определения микротвердости, подготовка поверхности к модификации ее пучками заряженных частиц. Как показали, проведенные в ходе подготовки данной работы, исследования [86, 87], подготовка поверхности образца для проведения тех или иных измерений механическими способами может оказывать серьезное влияние на точность определения фазового состава керамик на основе ультрадисперсного диоксида циркония. На рисунке 2.1 представлены результаты определения фазового состава методом РФА как исходного порошка, так и полученной из него керамики на разных стадиях ее обработки в процессе исследования. В исходном состоянии порошковая проба имеет в своем составе диоксид циркония как тетрагональной, так и моноклинной фазы, о чем свидетельствуют соответствующие им пики на дифрактограмме (рисунок 2.1.а). После проведенного обжига при температуре 1550°C, керамика

состоит из тетрагонального диоксида циркония, о чем свидетельствует исчезновение на дифрактограмме пиков, соответствующих моноклинной фазе диоксида циркония (рисунок 2.1.б).

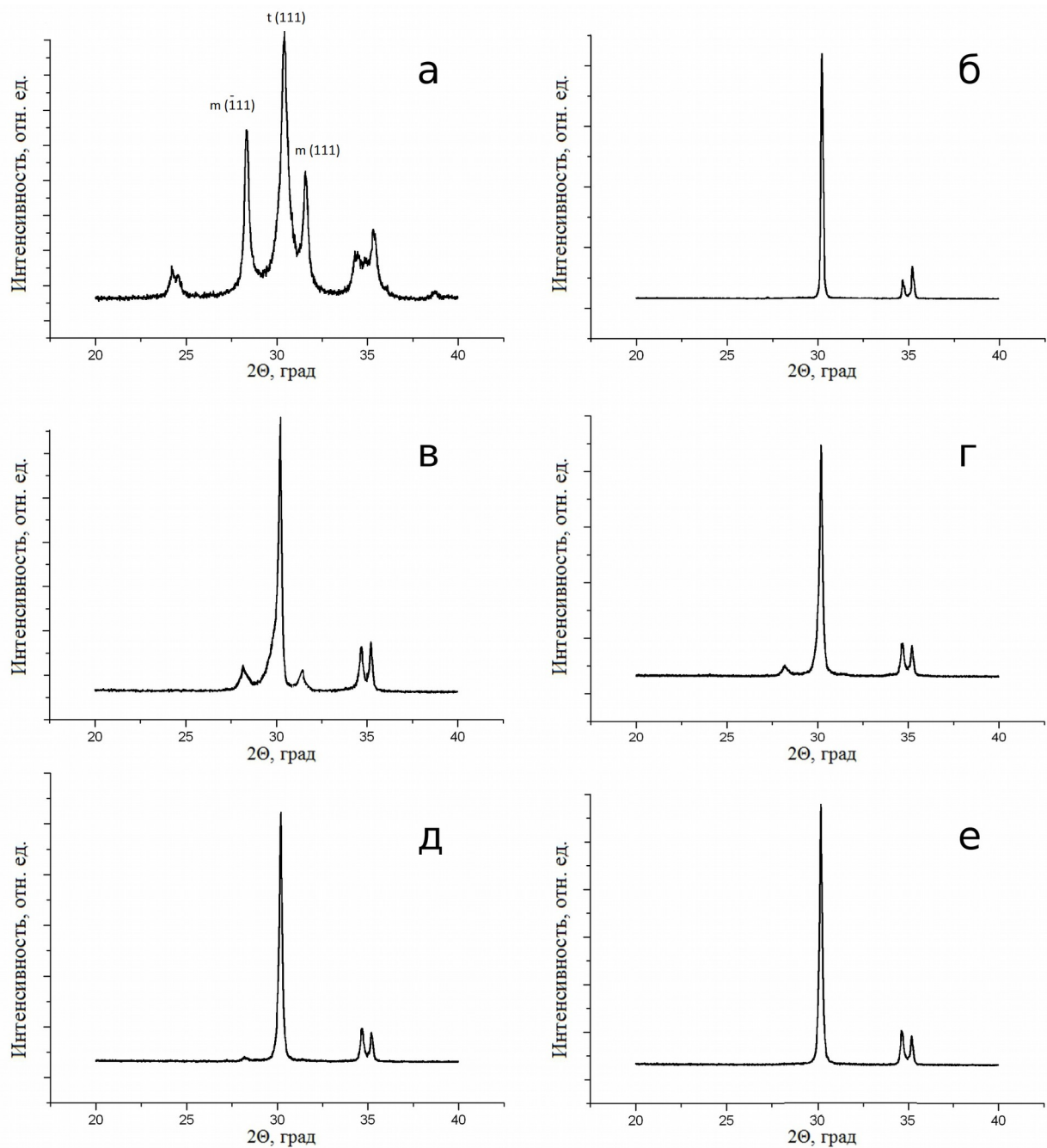


Рисунок 2.1. Дифрактограммы УДП порошка системы $ZrO_2 - Y_2O_3$ (а) и спеченной из него керамики (б-е);
 б — после обжига при температуре $1550^{\circ}C$ в течение 1 ч;
 в — после обработки поверхности абразивным порошком;
 г, д, е — после последующего термического отжига шлифованного образца в течение 30 мин при $T=700^{\circ}C$, $900^{\circ}C$, $1000^{\circ}C$, соответственно.

Механическая обработка поверхности с использованием абразивного порошка и снятием примерно 60 мкм материала вызывает переход тетрагонального диоксида циркония в моноклинный, о чем свидетельствует появление на дифрактограмме пиков, соответствующих моноклинной фазе диоксида циркония (рисунок 2.1.в). Применительно к диоксиду циркония, вследствие малой глубины поглощения наиболее часто используемого характеристического рентгеновского излучения Cu K_α ($\lambda=1.54178 \text{ \AA}$) данные рентгеновского анализа, в сущности, несут информацию о фазовом составе приповерхностных слоев образца. Поэтому при анализе полученных с использованием РФА данных возможно двоякое определение дислокации наведенной моноклинной фазы — либо она распределена по всему объему материала, либо же сосредоточена в небольшом слое, непосредственно подвергшемся механической обработке. Дальнейшая полировка поверхности привела к исчезновению моноклинной фазы, что позволило сделать вывод о сосредоточении ее в тонком приповерхностном слое с толщиной, определенной экспериментально, порядка 20 мкм. Помимо локализации расположения наведенной моноклинной фазы также была проделана работа по определению температуры, при которой происходит полный переход наведенной моноклинной фазы в тетрагональную, для чего была проведена серия ступенчатых отжигов, начиная от температуры 700°C (рисунок 2.1.г,д) с шагом в 100°C . Согласно полученным данным, наведенная механической обработкой поверхности образца моноклинная фаза переходит в тетрагональную при температуре 1000°C , о чем свидетельствует полное исчезновение с дифрактограммы образца соответствующего ей пика (рисунок 2.1.е).

2.2.2 Определение плотности и пористости материалов

Определение плотности

В настоящем исследовании плотность определялась на всех основных этапах получения керамики: после компактирования, спекания, а также различных воздействий для оценки влияния на физическое состояние керамики.

Экспериментальная плотность определялась следующими методами: гидростатический, геометрический, теоретическая плотность (плотность идеального беспористого материала) определялась на основе данных рентгено-фазового анализа.

Экспериментальная плотность

Использование гидростатического взвешивания – способ определения плотности твёрдых тел, в основе которого лежит закон Архимеда: на всякое тело, погруженное в жидкость/газ, действует поддерживающая сила со стороны этой жидкости/газа, равная весу жидкости/газа, вытесненной телом, которая направлена вверх и приложена к центру тяжести вытесненного объема. Плотность твердого тела определяется его взвешиванием - в воздухе, тем самым определяя массу твердого тела, а затем в жидкости с известной плотностью. Сила Архимеда определяется по формуле 2.1,

$$P - p = g \cdot \rho_{\text{ж}} \cdot V_T \quad (2.1),$$

где P - вес тела в воздухе, p - вес тела в воде, ρ - плотность тела, $\rho_{\text{ж}}$ - плотность используемой жидкости, V_T - объем тела, g – ускорение свободного падения, исходя из которой, определив потерю веса тела в жидкости, можно определить его объем.

Плотность тела есть отношение массы тела к его объему, формула 2.2.

$$\rho = \frac{P}{V_T \cdot g} \quad (2.2),$$

Выразив из формулы 2.1 объем тела, подставим его в формулу 2.2, получаем выражение для определения плотности через веса, формула 2.3

$$\rho = \frac{P}{\frac{(P - p) \cdot g}{g \cdot \rho_{\text{ж}}}} = \frac{P \cdot \rho_{\text{ж}}}{P - p} \quad (2.3),$$

Поскольку $P = mg$, а массы образца в разных состояниях — $m_{\text{сух}}$ (масса тела в воздухе) и $m_{\text{ж}}$ (масса тела в воде), формула 2.3 преобразуется в 2.4

$$\rho = \frac{P \cdot \rho_{ж}}{P - p} = \frac{m_{сух} \cdot \rho_{ж}}{m_{сух} - m_{ж}} \quad (2.4),$$

Данное выражение справедливо для определения экспериментальной плотности тела без системы открытых пор. В ином случае процесс определения плотности дополняется еще одной стадией — стадией вымачивания образца в используемой жидкости с целью нивелирования погрешности, вносимой открытыми порами. В этом случае выражение 2.4 принимает вид 2.5

$$\rho = \frac{P \cdot \rho_{ж}}{P - p} = \frac{m_{сух} \cdot \rho_{ж}}{m_{нас.возд} - m_{ж}} \quad (2.5),$$

где $m_{нас.возд}$ - масса насыщенного водой образца в воздухе. Таким образом появляется возможность более точно определить плотность керамического материала.

Так как прессовки теряют свою структуру при помещении их в жидкость, их плотность определялась геометрическим способом — производилось взвешивание и рассчитывался объем, после чего плотность определялась по формуле

$$\rho = \frac{P}{V_T \cdot g} \quad (2.6).$$

Теоретическая плотность

Помимо экспериментальной («практической») плотности возникала необходимость определения и плотности идеального беспористого материала («теоретическая» плотность) как в качестве эталонного значения, к которому нужно стремиться, так и для последующих расчетов. Данная плотность рассчитывалась по данным рентгенофазового состава и по данным из справочников по следующему выражению:

$$\rho_T = \frac{1}{\frac{M_1}{\rho_1} + \frac{M_2}{\rho_2} + \frac{M_3}{\rho_3} + \dots + \frac{M_n}{\rho_n}} \quad (2.7),$$

где M_n – доля вещества конкретной фазы, определяется методом рентгенофазового анализа (доли), ρ_n – табличная плотность отдельных фаз, сумма $M_n=1$.

Определение открытой и закрытой пористости

Как известно, пористость — это доля пустот в общем объеме материала, выражается в процентах или в долях единицы. Пористость разделяется на следующие виды: открытую, и полную.

Открытая пористость — доля объема образца, не заполненного материалом, которая сообщается между собой и с поверхностью.

Закрытая пористость — доля объема образца, изолированная между собой и поверхностью.

Полная пористость — сумма открытой и закрытой пористости.

В практическом смысле интерес представляют открытая и полная пористости, по значению которых можно делать выводы, как о качестве полученного материала, так и о влиянии изменений в технологическом процессе получения на структуру материала.

Исходя из определения, открытая пористость $\Theta_{\text{откр}}$ определяется отношением объема открытых пор к общему объему керамики

$$\Theta_{\text{откр}} = \frac{V_{\text{пор}}}{V} \quad (2.8),$$

где $V_{\text{пор}}$ — объем открытых пор, V — объем керамики.

Определить объем пор можно гидростатическим способом — заполнить поры жидкостью с известной плотностью, определить массу впитавшейся порами жидкости и рассчитать объем. Объем образца выражаем из формулы архимедовой силы, поделенной на ускорение свободного падения:

$$P - p = g \cdot \rho_{\text{ж}} \cdot V \rightarrow m_{\text{сух}} - m_{\text{ж}} = \rho_{\text{ж}} \cdot V \rightarrow V = \frac{m_{\text{сух}} - m_{\text{ж}}}{\rho_{\text{ж}}} \quad (2.9),$$

объем пор рассчитывается при помощи следующего выражения:

$$V_{\text{пор}} = \frac{m_{\text{нас. в. вод}} - m_{\text{сух}}}{\rho_{\text{ж}}} \quad (2.10),$$

на основе этих выражений определяется открытая пористость:

$$\Theta_{откр} = \frac{V_{пор}}{V} = \frac{\frac{m_{нас.возд.} - m_{ж}}{\rho_{ж}}}{\frac{m_{сух} - m_{ж}}{\rho_{ж}}} = \frac{m_{нас.возд.}}{m_{сух}} \quad (2.11),$$

Полная пористость определяется через отношение экспериментальной плотности к плотности идеального беспористого материала с данным фазовым составом (теоретическая плотность):

$$\Theta_{полн} = 1 - \left(\frac{\rho_{практ}}{\rho_{теор}} \right) \quad (2.12),$$

$\rho_{теор}$ определяется по формуле (2.7), в качестве $\rho_{практ}$ может выступать как плотность, определенная гидростатическим методом (2.5), так и плотность, определенная геометрически.

В ходе настоящей работы оказалось удобным объединить алгоритмы определения пористости и плотности различными способами в один, на основе которого была создана программа-стенд, изображение основного окна которой представлено на рисунке 2.2, на которую было получено свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ №2016617642 «Определение плотности твердых тел геометрическим и теоретическим методами, а также методом гидростатического взвешивания с определением открытой и закрытой пористости» (Приложение 2) [88]. Программа написана на языке Free Pascal в среде разработки Lazarus [89]. С ее помощью возможно определять плотность всеми описанными способами — геометрический, теоретический по данным рентгенофазового анализа по табличным значениям плотности содержащихся в составе вещества фазовых состояний (до 15 в текущей реализации программы), кроме того в стенд встроен редактор фазового состава исследуемого вещества, позволяющий конечному пользователю скорректировать конфигурацию модуля теоретической плотности под конкретный набор веществ, гидростатический с возможностью выбора измерения с определением полной пористости и без, а

также с возможностью выбора жидкости, в которой и происходил процесс гидростатического взвешивания (в текущей реализации программы — это дистиллированная вода, этиловый спирт, изопропиловый спирт).

Структурно окно программы состоит из трех блоков. В первом блоке задаются вводные условия измерения: выбранный тип измерения, имя образца, необходимые данные для определения заданных величин в соответствии с выбранным типом измерения: массы образца, полученные методом гидростатического взвешивания, геометрические размеры образца (активны в случае выбора геометрического метода определения плотности), используемая при измерении жидкость. Во втором блоке окна программы задается фазовый состав исследуемого материала, который можно адаптировать под конкретный материал при помощи встроенного в программу редактора, что актуально при определении открытой и закрытой пористости и теоретической плотности. В третьем блоке выводятся численные результаты работы программы. Помимо вывода результатов в рабочем окне программы, также осуществлен вывод данных в текстовые файлы.

Определение плотности

Используемый метод

- ☐ Гидростатический (без определения пористости)
- ☒ Гидростатический (с определением пористости)
- ☐ Геометрический
- ☐ Теоретический

Имя образца:

Масса сухого образца в воздухе(г)

Масса насыщенного образца в воздухе(г)

Масса насыщенного образца в воде(г)

Диаметр образца(мм)

Толщина образца(мм)

Используемая жидкость

- ☒ Дист. вода
- ☐ Этиловый спирт
- ☐ Изопропиловый спирт

Отредактировать файл плотностей

☒ я уверен, что хочу это сделать

Доля веществ в составе материала образца(%)

t-ZrO ₂		α-Al ₂ O ₃		не задана	
m-ZrO ₂		не задана		не задана	
LiFe ₅ O ₈		не задана		не задана	
α-Fe ₂ O ₃		не задана		не задана	
FeO		не задана		не задана	

START

Гидростатическая плотность(г/см³)

Теоретическая плотность(г/см³)

Геометрическая плотность(г/см³)

Пористость открытая (%)

Пористость полная (%)

Рисунок 2.2 Основное окно программы для определения плотности и пористости

2.2.3 Определение твердости методом Виккерса

Микротвердость является одной из важнейших механических характеристик керамики. Суть метода заключается в том, что в поверхность образца на определенное время вдавливается индентор, а затем с помощью микроскопа определяется размер оставленного отпечатка. Для определения микротвердости по Виккерсу индентором служит правильная четырехгранная алмазная пирамида с углом при вершине 136° . Для индентора такой формы значение микротвердости по Виккерсу вычисляется по формуле (2.13).

$$H_V = 1.854 \cdot P / d^2, \text{кгс/мм}^2 \quad (2.13),$$

где: Р – нагрузка, кгс;

d – полусумма диагоналей основания полученного пирамидального отпечатка, мм.

Подготовка к измерению твердости проводилась на установке Buehler Metaserv250 и осуществлялась в два этапа:

1. Придание образцу методом шлифования с использованием абразива с крупным зерном (15-25мкм) плоскопараллельной формы, необходимой для того, чтобы поверхность измеряемого образца была всегда перпендикулярна оси индентора;
2. Полировка поверхности образца до зеркального состояния с целью уменьшения влияния дефектов поверхности на точность определения размеров отпечатка.

Микротвердость

В настоящей работе микротвердость определялась при помощи микротвердомера фирмы Zwick Roell со следующими характеристиками [90]:

- автоматическая револьверная головка для смены объектива на индентор и на оборот, присутствует возможность смены объектива;
- автоматизированный процесс испытаний после ввода временных параметров позволяет исключить влияние оператора в течение заданного времени выдержки;
- вывод показаний на дисплей;
- после установки измерительных линий для двух диагоналей, микротвердость определяется автоматически;
- диапазон задаваемых нагрузок 10, 25, 50, 100, 200, 300, 500, 1000 грамм.

Нанотвердость

Нанотвердость определялась при помощи нанотвердомера NANO Hardness Tester NHT-S-AX-000X со следующими техническими характеристиками [91]:

- максимальная глубина погружения индентора, мкм 20;
- разрешение, нм 0,03;
- максимальная нагрузка, мН 300;

- минимальная нагрузка, мН 0,8;
- разрешение, мкН +/- 1;
- размеры рабочего стола, мм 105x135;
- область индентации, мм 30x21;
- разрешение, нм 250;
- увеличение микроскопа 50x, 200x, 1000x.

Статистическая обработка экспериментальных данных микротвердости

Несмотря на высокую плотность и однородность по объему исследуемого материала, для композиционных керамик на основе диоксида циркония все же свойственно наличие системы пор, как открытых, так и закрытых. Поэтому, если при определении микротвердости с использованием микротвердомера с оптическим визированием избежать влияния открытых пор на результат все же возможно выбором подходящей области индентирования, то укол в область материала над приповерхностной порой может сильно исказить итоговый результат. Для иллюстрации вышесказанного, в таблице 2.2 представлены наборы экспериментальных значений определения микротвердости методом Виккерса для керамики на основе частично стабилизированного оксидом иттрия диоксида циркония, полученной из плазмохимических порошков типа ПЦИ-8.

Таблица 2.2. экспериментальные значения микротвердости, полученные методом Виккерса

Нагрузка, г	50		100		200	
Номер	d, мкм	Hv, кгс/мм ²	d, мкм	Hv, кгс/мм ²	d, мкм	Hv, кгс/мм ²
1	9,2	1092	12,9	1114	20,1	918
2	9,5	1027	14	946	19,1	1017
3	9,8	965	13,3	1048	19,4	985
4	9,4	1049	14,4	894	18,6	1072
5	9,4	1049	13,1	1081	20,6	874
6	12,0	644	13,7	988	20,1	918

7	10,5	841	13,1	1081	18,6	1072
8	8,8	1197	13,1	1081	24,2	633
9	8,8	1197	13,1	1081	21,5	802
10	9,8	965	15,0	824	19,5	975
11	10,7	810	13,2	1064	18,6	1072
12	9,7	985	3,6	1003	22,3	746
13	9,8	965	13,7	988	18,7	1061
14	10,8	795	13,3	1048	18,7	1061

Где d — полусумма диагоналей отпечатка, H_v — микротвердость.

Из таблицы видно, что часть экспериментальных измерений сильно отличается от остальных, сделанных при той же нагрузке, что в случае однократного измерения даст искаженные представления о свойствах исследуемой керамики. Для того, чтобы нивелировать влияние «ошибочных» попаданий индентора в приповерхностный дефект, для каждой заданной нагрузки на индентор, необходимо проведение многократных измерений с последующей статистической обработкой полученных данных. В настоящей работе при обработке результатов измерения микротвердости методом Виккерса использовался математический аппарат, имеющий в своей основе статистическую обработку выборок экспериментальных данных в соответствии с критерием Стьюдента [92]. Данный математический аппарат описан ниже.

На первом этапе обработки происходит определение среднего значения по формуле 2.14.

$$H_{CP} = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n H_i \quad (2.14),$$

где n — число элементов в выборке, H_{CP} — среднее значение, H_i — элемент выборки, после чего идет оценка среднеквадратичного отклонения s по формуле 2.15

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \cdot \sum_{i=1}^n (H_i - H_{CP})^2} \quad (2.15),$$

границы области значений, в которой находится значение искомой величины (доверительные интервалы) при заданной доверительной вероятности определяются в соответствии с критерием Стьюдента по формуле 2.16

$$b = \frac{s}{\sqrt{n}} \cdot t(\gamma) \quad (2.16),$$

где $t(\gamma)$ – табличная функция, зависящая от доверительной вероятности γ и количества элементов в выборке n , b – значение доверительного интервала для доверительной вероятности γ .

Чтобы оптимизировать обработку экспериментальных данных, на языке программирования Free Pascal в среде разработки Lazarus [89] была разработана и написана программа-стенд, позволяющая по набору значений среднего арифметического диагоналей при помощи вышеописанного математического аппарата определить средние значения и доверительные интервалы микротвердости, а также, на основе нескольких выборок, построить графики зависимости диагоналей, глубины остаточного отпечатка, а также микротвердости от нагрузки с записью результатов во внешние файлы. Было получено свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ №2016617641 «Обработка экспериментальных данных микротвердости, полученных методом Виккерса» (Приложение 1) [93]. Главное окно программы представлено на рисунке 2.3.

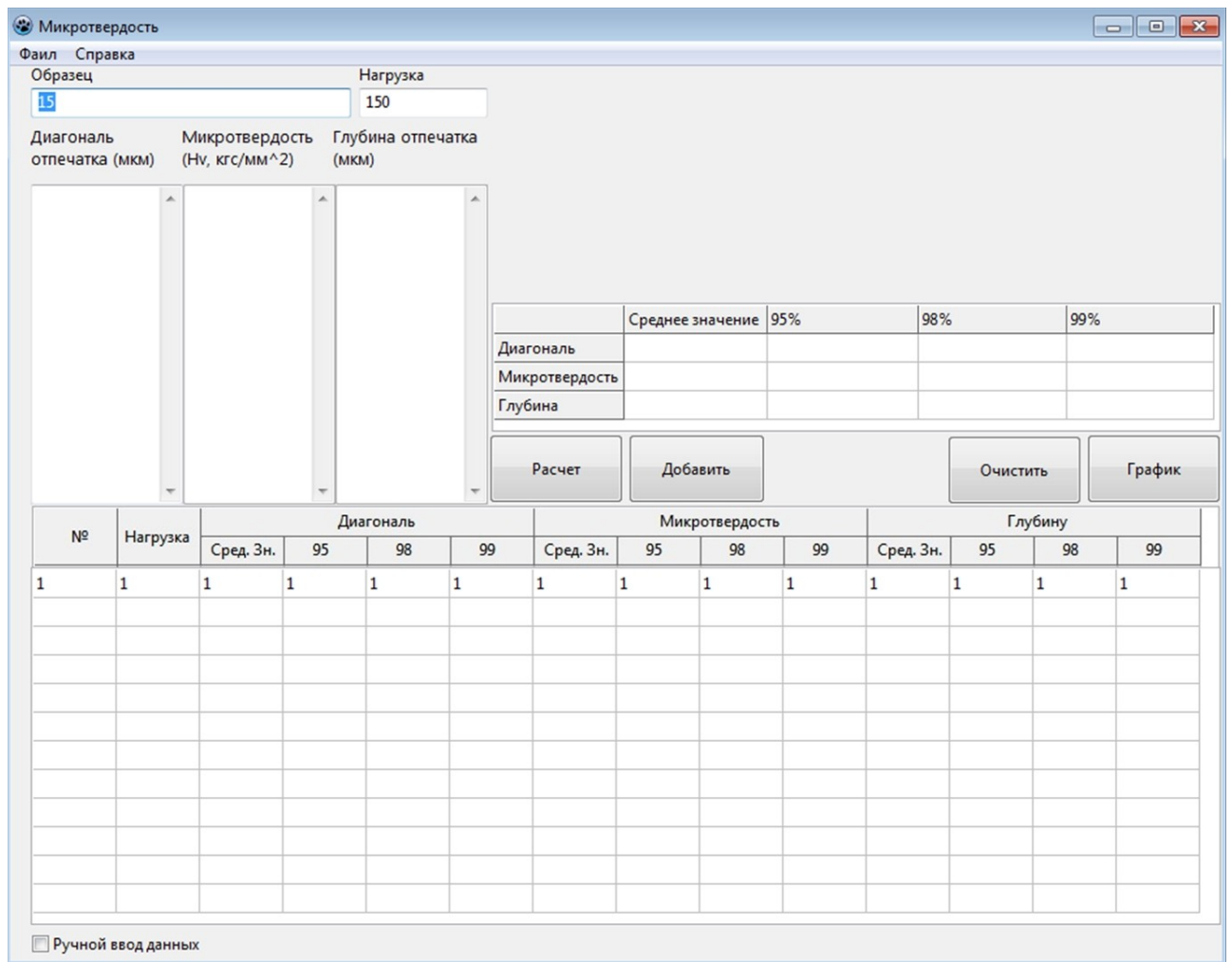


Рисунок 2.3 Основное окно программы для обработки экспериментальных данных микротвердости по методу Виккерса.

2.2.4 Исследование микроструктуры циркониевой керамики методом сканирующей электронной микроскопии

Микроструктура образцов керамики исследовалась методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе Hitachi TM-3000 со следующими характеристиками [94]:

7. увеличение $\times 15$ - $\times 30\,000$;
8. разрешение 30 нм;
9. размер образца $H < 50$ мм; $D < 70$ мм;
10. ускоряющее напряжение 5 кВ, 15 кВ.

Микрофотографирование зеренной структуры керамики проводилось как на поверхности, так и на сколах образцов рисунок 2.4 (а, б).

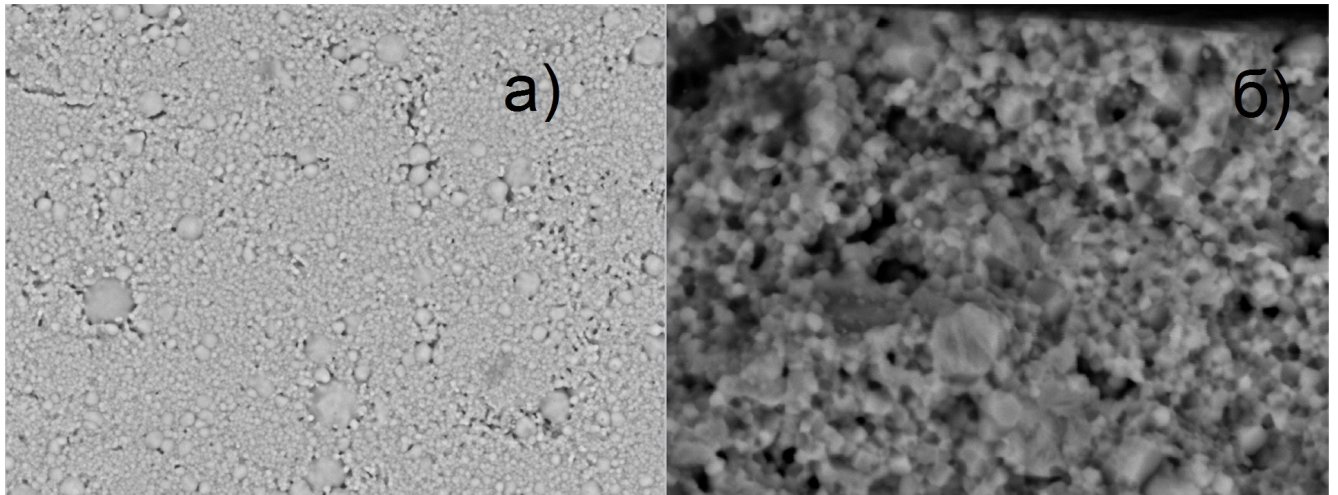


Рисунок 2.4. Микрофотографии зеренной структуры керамики. а – на поверхности, б — на сколе.

Размер зерна определялся при помощи метода секущих прямых, суть которого заключается в следующем: на микрофотографии проводится набор прямых, проходящих через зерна, после чего длина отрезков суммируется и делится на количество пересеченных зерен, таким образом, определяется средний размер изображения зерна в миллиметрах, после чего следует перевод этого значения, в размер зерна, согласно выбранному масштабу. Микрофотография, иллюстрирующая использование этого метода, представлена на рисунке 2.5.

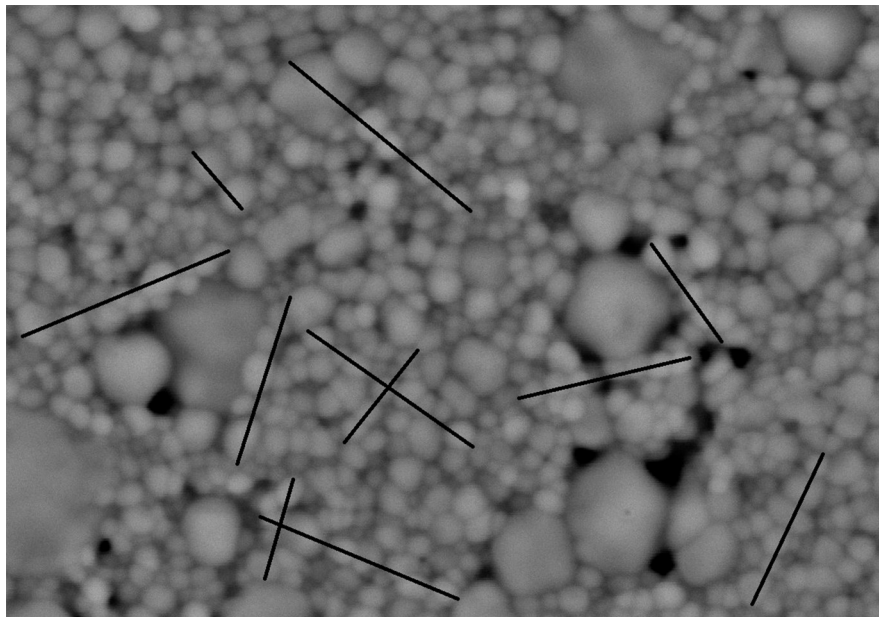


Рисунок 2.5. Использование метода секущих для определения среднего размера зерна керамики.

Согласно критерию достоверности, при использовании данного метода необходимо задействовать не менее 200 зерен. Для упрощения обработки полученных данных была разработана и написана на языке Free Pascal в среде разработки Lazarus программа, определяющая границы области, в которую попадет среднее значение с использованием математического аппарата обработки данных в соответствии с критерием Стьюдента (формулы 2.14-2.16) с подсчетом как количества отрезков, так и количества замеренных зерен. Изображение главного окна ее представлено на рисунке 2.6.

Определение доверительных интервалов и размера зерна

☐ Определение доверительных интервалов
☒ Определение среднего размера зерна

Масштаб (сколько нм материала в 1мм изображения)

Старт

Исходные данные в виде "длина отрезка"(мм)/"количество зерен"

32/5
18/4
78/19
15/6
19/3
54/7

ширина зерна в каждом из отрезков (нм)

128
90
82,1052631578947
50
126,666666666667
154,285714285714

Результаты

Среднее значение ширины зерна(нм)

Количество элементов выборки

Общее количество зерен

Доверительные интервалы для доверительных вероятностей

Вероятность	Интервал
95%	39,818439725146
98%	52,213284775775
99%	62,439031942544

Рисунок 2.6 Основное окно программы для статистической обработки экспериментальных данных микроструктуры.

2.2.5 Методы термического анализа

Дилатометрия

Дилатометрия - область измерений, изучающая изменение размеров тел при изменении внешних условий – температуры, электрических и магнитных полей, ионизирующих излучений и т.д. Основным предметом дилатометрии является тепловое расширение тел. Исследования которого позволяют получать сведения о силах, действующих между атомами и оценивать, в том числе и наличие фазовых переходов. Кроме того, дилатометрические измерения, выполненные на образцах, спрессованных из порошков, позволяют выбрать оптимальный режим спекания, чтобы получать керамику с заданными свойствами. Кроме того, использование современного программного обеспечения на основе проведенных экспериментов по спеканию позволяет прогнозировать спекание материала при том или ином температурном режиме, подобрать оптимальный режим спекания без проведения реальных экспериментов и тем самым сэкономить как время, так и ресурс оборудования.

Для механических дилатометров является обязательным наличие промежуточного звена, передающего удлинение. При измерении удлинения на подобных дилатометрах тепловое расширение образца вызывает перемещение рычага, которое механически передается либо стрелке показывающего прибора, либо автоматически регистрируется. Такого типа дилатометры могут работать в атмосфере, вакууме или защитной среде. В зависимости от рабочего диапазона температур передающая система дилатометров изготовлена из кварцевого стекла или монокристаллического оксида алюминия. В настоящем исследовании использовался дилатометр фирмы NETZSCH Dil 402C, схема которого представлена на рисунке 2.7 [95].

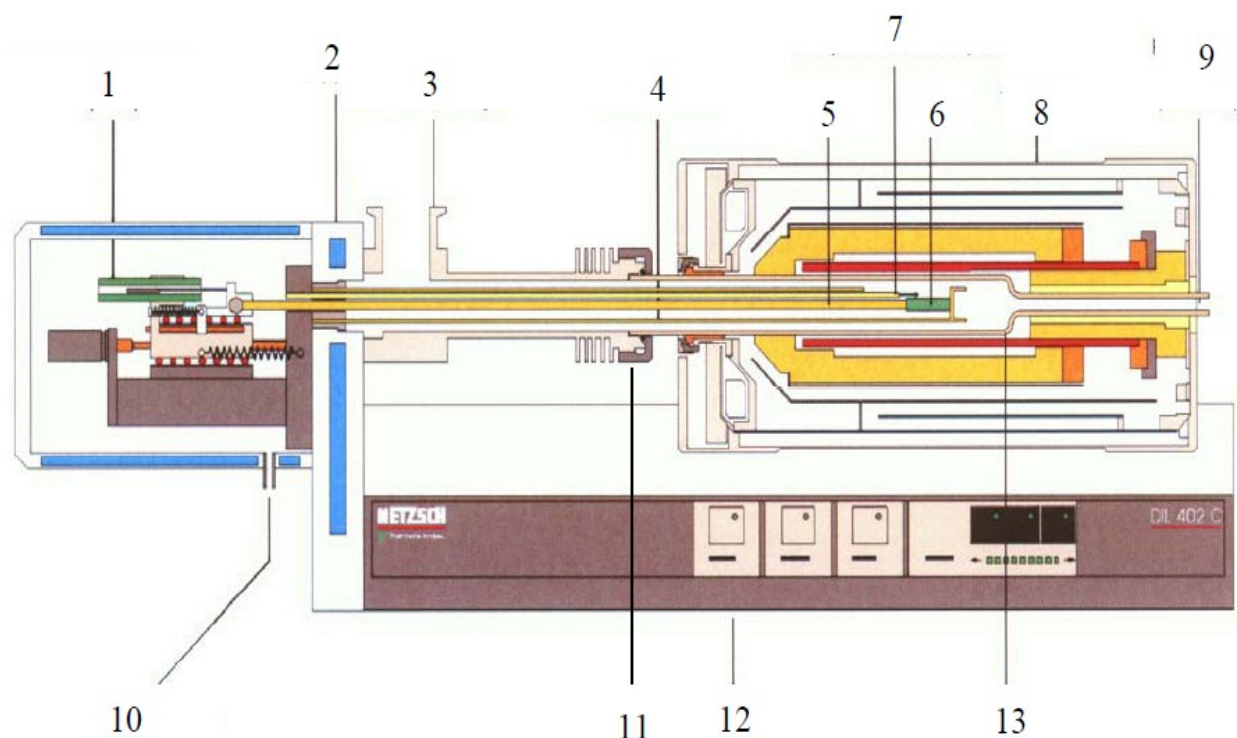


Рисунок 2.7 – Схема дилатометра Dil 402C:

1) – датчик перемещения; 2) – термостатируемый корпус; 3) – вакуумный фланец; 4) – держатель образца; 5) – толкатель; 6) – образец; 7) – термопара; 8) – печь; 9) – выход газа на анализ; 10) – вход газа; 11) – фиксирующая гайка; 12) – основание дилатометра; 13) – вакуум плотная алундовая труба.

Основные технические характеристики прибора:

Температурный диапазон: комнатная...1500°C.

Скорость нагрева и охлаждения: 0,01 К/мин...50 К/мин.

Разрешение прибора 0,125 нм/1.25 нм.

Длина образца макс. 50 мм.

Диаметр образца макс. 12 мм.

2.2.6 Прессование материала

В настоящей работе использовался метод сухого одноосного прессования, как наиболее простой. Подробно описание данного метода рассмотрено в главе 1.

В общем случае процесс холодного прессования состоит из трёх стадий.

На первой стадии в полость пресс-формы засыпается необходимое количество порошка, затем, в зависимости от выбранного метода прессования (одностороннее или двухстороннее), к пуансонам прикладывается давление. Завершающей стадией холодного прессования является процесс извлечения образца из пресс-формы («выпрессовка»). В процессе работы использовались цилиндрические пресс-формы с диаметрами 9 и 12мм. В процессе компактирования использовалось давление 110-150 МПа. Для уменьшения пристеночного трения применялись смазки на основе графита.

2.2.7 Спекание керамики

Спекание путем резистивного нагрева.

Резистивный нагрев – нагрев тела при пропускании через него электрического тока.

В настоящей работе для спекания керамики путем резистивного нагрева использовались устройства двух типов:

1. С контролем процессов усадки — механический дилатометр фирмы NETZSCH Dil 402C,
2. Без контроля процессов усадки — высокотемпературная муфельная печь СНОЛ 12/16 со следующими характеристиками [96]:
 - объем: 12л;
 - максимальная температура, °C: 1650;
 - установочная мощность, кВт: 8;
 - напряжение питания, В: 220.

Основной плюс данного способа спекания — равномерность, прогрев идет фактически со всех сторон, благодаря чему не возникает температурных градиентов. Главный минус — ограничения, связанные со скоростью нагрева.

Радиационно-термическое спекание

Спекание керамики в электронном пучке непрерывного действия.

Спекание проводилось на ускорителе непрерывного действия ЭЛВ-6 института ядерной физики СО РАН (г. Новосибирск) [97].

Упрощенная схема ускорителя ЭЛВ-6 представлена на рисунке 2.8 [97].

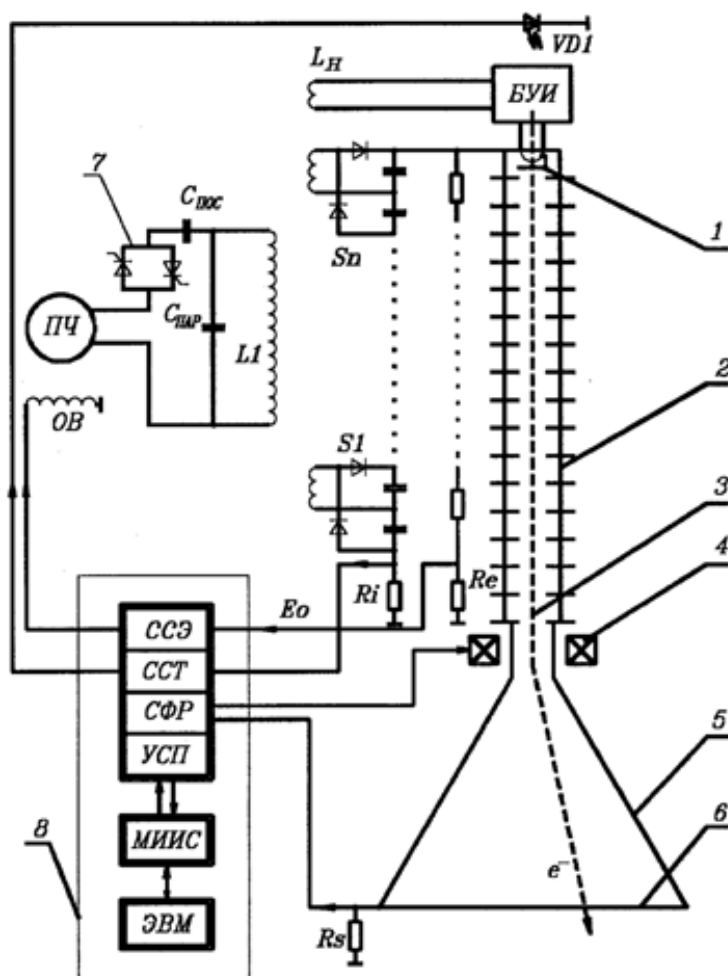


Рисунок 2.8 Упрощенная электрическая схема ускорителя типа ЭЛВ.

1- катод электронной пушки, 2 - ускорительная трубка, 3 - электронный пучок, 4 - катушки системы формирования раstra, 5 - выпускное устройство, 6 - титановая фольга, 7 - тиристорный ключ, 8 - система управления (ССЭ - система стабилизации энергии, ССТ- система стабилизации тока, СФР - система формирования раstra, МИИС - модульная информационно-измерительная система, ЭВМ - управляющий компьютер, УСП - система управления силовым питанием). ПЧ - преобразователь частоты, БУИ - блок управления инжектором

Технические характеристики:

-Диапазон энергий — 0.8-1.2 МэВ;

-Мощность в пучке — 100 кВт;

-Максимальный ток пучка — 100 мА.

Спекание керамики в электронном пучке импульсного действия

Спекание проводилось на ускорителе импульсного действия ИЛУ-6 института ядерной физики СО РАН (г. Новосибирск) [98].

Упрощенная схема ускорителя ИЛУ-6 представлена на рисунке 2.9[98]

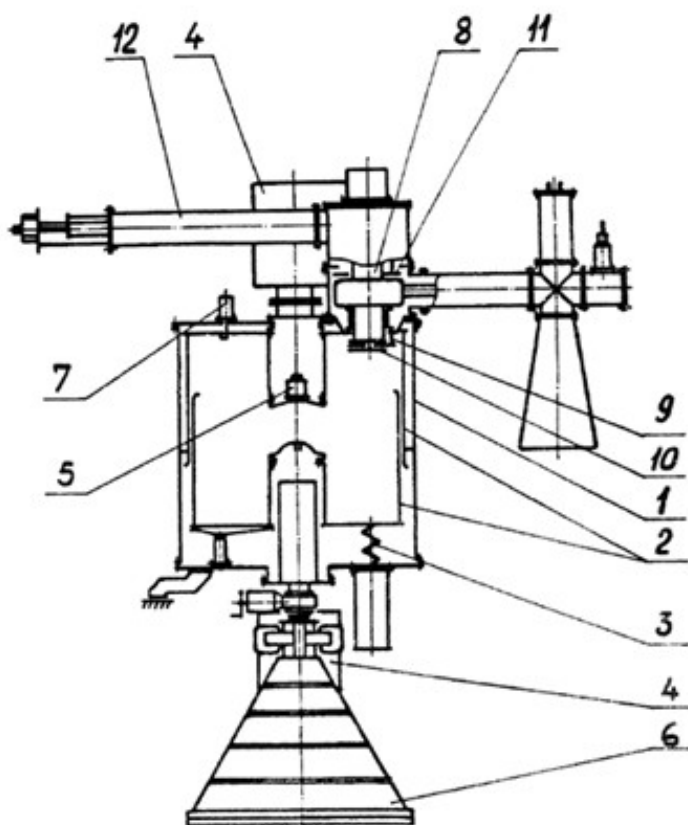


Рисунок 2.9: Общий вид ускорителя ИЛУ-6.

1-вакуумный объем, 2-резонатор, 3-дроссель смещения нижней половины резонатора, 4-магниторазрядные насосы, 5-инжектор электронов, 6-выпускное устройство, 7-измерительная петля, 8-лампа генератора, 9-опора петли связи, 10-вакуумный конденсатор петли связи, 11-подвижная пластина конденсатора обратной связи, 12-катодный шлейф.

Технические характеристики:

- Диапазон энергий — 1.2-2.5 МэВ;
- Мощность электронного пучка — 20 кВт;
- Средний ток пучка — 17 мА;
- Производительность (10 Mrad) — 400 кг/час;
- Потребляемая мощность — 100 кВт

Оснастка для высокотемпературного спекания

Согласно справочной литературе [99, 100], термометры, действующие на основе расширения вещества обладают максимальной рабочей температурой до 600 градусов, терморезисторы работают до 800°C, термопары — до 1700-2000°C, пирометры ограничениями по температуре практически не обладают. Поскольку процесс спекания керамики начинается в районе 1000-1100°C, а верхняя граница интересующего температурного диапазона не превышает 1600°C, первые два типа датчиков нам не подходят. Также, поскольку невозможно непосредственное визуальное наблюдение за образцом в связи с технологическими особенностями оборудования, также не возможно использование оптических пирометров. Поэтому, согласно выбранным режимам спекания и технологическим особенностям используемого оборудования, для контроля температуры спекаемого образца была выбрана термопара S-типа (Платина (10%) Родий-Платина).

Поскольку, при температурах больше 1000 градусов, шамотный кирпич начинает терять свои свойства, в качестве основного материала ячейки его использовать нельзя. При дальнейшем увеличении температуры возникает необходимость внешнего охлаждения корпуса ячейки. Поэтому для спекания в пучках ускоренных электронов была изготовлена ячейка с водным охлаждением, эскиз которой представлен на рисунке 2.10.

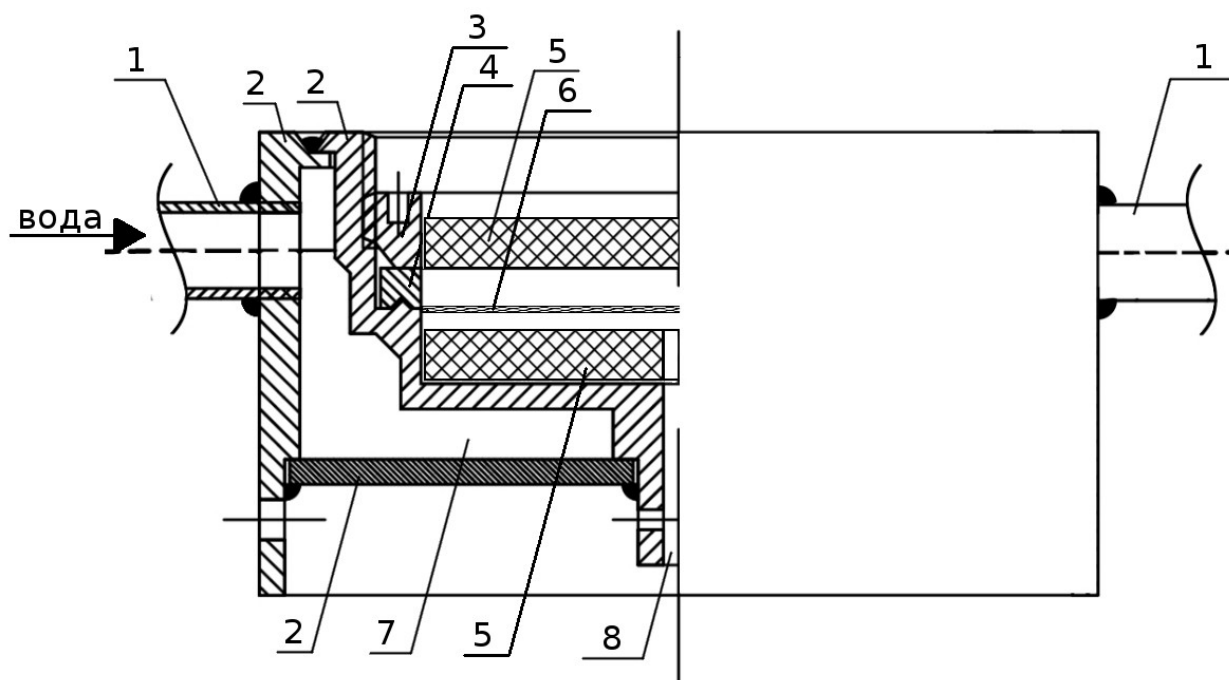


Рисунок 2.10 Ячейка для высокотемпературного спекания: 1 — ввод/вывод охлаждения; 2 — корпус ячейки; 3 — винт; 4 — прижимная шайба; 5 — термостатирующая футеровка из шамотного кирпича; 6 — сетка; 7 — водяная рубашка ячейки; 8 — ввод термопары.

2.2.8 Модификация керамики

Механическая обработка поверхности керамического материала.

Механическая обработка поверхности осуществлялась при помощи шлифовально-полировальной установки «METASERV 250» фирмы «Buehler» [101] обладающей следующими характеристиками:

Рабочая тарелка диаметром 200 или 250 мм.

Скорость вращения рабочей тарелки: регулируемая, от 50 до 500 об/мин.

Цифровой таймер для индикации времени шлифования/полирования.

Охлаждение рабочего круга проточной водой.

Мощность двигателя: 300 Вт.

Автоматическая насадка VECTORLC

4. Скорость вращения: 60 об/мин.

5. До 4-х образцов диаметром от 25 до 40 мм.
6. Нагрузка на образцы: механическая, индивидуальная, от 5 до 50 Н.

Облучение керамики сильноточными импульсными пучками низкоэнергетических электронов

Облучение поверхности исследуемого материала СИПНЭ осуществлялось при помощи экспериментальной установки в основе которой лежит плазменный источник электронов «СОЛО», разработанный в Институте сильноточной электроники СО РАН и имеющий следующие параметры [102]:

4. Диаметр пучка — 1-3 см.
5. Максимальный ток — 300 А.
6. Энергия электронов — 5-25 кэВ.
7. Длительность импульса — 50-200 мкс.
8. Максимальная частота следования импульсов — 10 Гц.
9. Расстояние до мишени — до 30 см.
10. Плотность энергии — до 50-100 Дж/см²

Облучение керамики ионами углерода

Облучение образцов ионами углерода с целью определения его влияния на структурные и физико-механические свойства приповерхностных слоев циркониевой керамики осуществлялось при помощи ускорителя типа «Темп» в Томском политехническом университете. Параметры ускорителя Темп-4м[103]:
Ускоряющее напряжение 250 – 300 кВ;

- Длительность ускоряющего импульса 150 нс;
- Плотность ионного тока на мишени 50 – 250 А/см²;
- Частота импульсов 5 - 10 имп./мин.

Состав пучка: ионы углерода (C⁺, C²⁺, C³⁺) и протоны.

Облучение керамики ионами алюминия

Облучение керамики ионами алюминия осуществлялось при помощи установки для ионной имплантации MEVVA-5.Ru (ИСЭ СО РАН).

Основные технические характеристики источника ионов MEVVA-V.Ru [104]:

- ускоряющее напряжение: до 50 кВ;
- ионный ток: 0,1-0,5 А;
- ток разряда 30-300 А;
- длительность импульса: 200 мкс;
- частота: 1,5,10 Гц ;
- площадь сечения пучка около 80 см²;
- катодный узел: 16 катодов.

2.3 Методология работы

Исходя из цели и задач по разработке технологии изготовления керамики на основе стабилизированного оксидом иттрия диоксида циркония, а также изменения получения градиентных структур и модификации поверхности материала с использованием радиационно-термических методов, была принята методология исследования, заключающаяся в развитии гипотезы об интенсификации процессов спекания, реструктуризации и изменения физико-механических свойств приповерхностных слоев спеченной керамики под влиянием радиационно-термических воздействий потоками заряженных частиц. В методологию включены следующие методы исследования: рентгенофазовый анализ, метод гидростатического взвешивания, сканирующая электронная микроскопия, методы термического анализа, микротвердометрия по Виккерсу, обработка статистических данных в соответствии с критерием Стьюдента, облучение непрерывным пучком электронов, облучение импульсным пучком электронов, облучение пучком ионов.

При этом предполагалось, что РТ воздействие на электронную подсистему спекаемого материала будет интенсифицировать процессы уплотнения, диффузионного взаимодействия между частицами, что позволит проводить спекание компактов из УДП при пониженных температурах и, как следствие, минимизировать процессы роста зерен в процессе обжига, т.е. получать наноструктурированную керамику. Также предполагается, что при поверхностной обработке ускоренными частицами будет возможно осуществить, недостижимый традиционным тепловым методом обработки, локальный перегрев приповерхностного слоя, что даст возможность подбором режимов обработки получать градиентную керамику с широким с заданным набором приповерхностных свойств.

В соответствии с рабочей гипотезой составлена структурно-методологическая схема выполнения работы, представленная на рисунке 2.11.

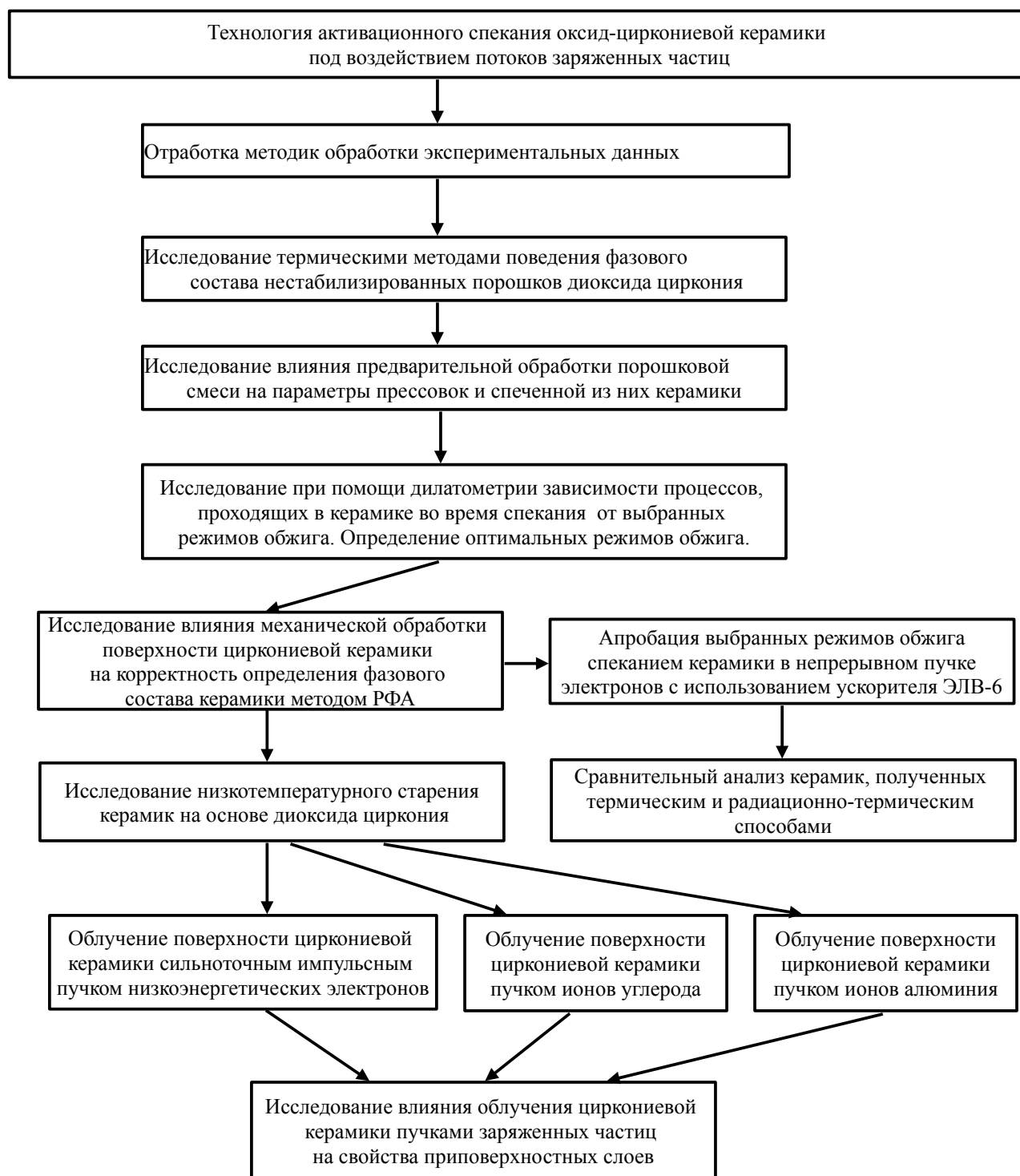


Рисунок 2.11 Структурно-методологическая схема выполнения работы.

2.4 Выводы по главе 2

1. Механическая обработка поверхности диоксида циркония приводит к появлению моноклинной фазы в приповерхностных слоях керамики на основе стабилизированного тетрагонального диоксида циркония, что заметно влияет на точность определения фазового состава материала методом рентгенофазового анализа.

2. Для нивелирования влияния механической обработки поверхности циркониевой керамики на точность определения фазового состава можно пойти двумя путями — снять тонкий приповерхностный слой керамики с наведенной моноклинной фазы; также можно провести нормализующий отжиг, температура которого была определена в текущем исследовании и оказалась равна для керамики состава $\text{ZrO}_2\text{-}3\text{Y}_2\text{O}_3$ равной 1000 градусов Цельсия. Вторым способом является наиболее предпочтительным, поскольку не требует выполнения трудоемких операций, и не происходит потери материала, что произошло бы при механической полировке.

3. Спекание керамики основе диоксида циркония в непрерывном пучке ускоренных электронов налагает особые требования к используемому оборудованию. Как показали проведенные эксперименты, для работы с необходимыми температурами спекания необходима термостатированная ячейка с обязательным наличием дополнительного охлаждения.

4. Для обеспечения достоверности экспериментальных результатов рекомендуется проводить многократные эксперименты со статистической обработкой данных.

Глава 3 Исследование процессов консолидации керамических порошков при термическом и радиационно-термическом нагревах

3.1 Механоактивация

Как было сказано в пункте 2.1, основным материалом, используемом в настоящей работе, являются порошки стабилизированного оксидом иттрия диоксида циркония марки ПЦИ-8, полученные на Сибирском химическом комбинате. Согласно [105], плохая прессуемость ультрадисперсных порошков (УДП), полученных плазмохимическим способом, является следствием влияния их морфологических особенностей.

Приобретение порошинками именно таких морфологических свойств связана со следующими процессами. При попадании раствора исходных компонентов в плазму, начинается интенсивное испарение растворителя с поверхности, что приводит к пересыщению внешнего слоя жидкости относительно растворенной в ней соли. Это приводит к образованию на поверхности капель оболочек с жидкостью или парогазовой смесью внутри. Под давлением изнутри внешние оболочки разрушаются. Быстрое охлаждение порошинок приводит к образованию большого количества, как фрагментов разрушившихся оболочек, так и пустотелых сфер. При прессовании и последующем спекании керамики из таких порошков образуется большое количество закрытых пустых микрообъемов, что в итоге негативно сказывается на структуре готовой керамики. Чтобы нивелировать влияние данных особенностей плазмохимического способа получения УДП диоксида циркония на спеченную керамику, перед прессовкой необходимо подвергать его механической активации.

При выполнении данной работы было исследовано влияние трёх способов предварительной обработки УДП диоксида циркония марки ПЦИ-8 [35]. Суть первого способа заключается в предварительном статическом прессовании порошков исходной смеси при повышенном давлении (порядка 900 МПа) с последующим помолом в агатовой ступке. Суть второго способа состоит в помолу исходных порошков в планетарной мельнице типа ПМ «Активатор-2SL» с

мельющими шарами из диоксида циркония. Параметры помола: соотношение массы шаров к массе исходной смеси — 1.5, частота вращения 1500 об/мин, для нескольких значений времени помола в промежутке от 7,5 до 30 мин. Третий способ заключался в предварительном отжиге корундо-циркониевого порошка при температуре 1300°C в течение одного часа с целью перевода аморфного Al_2O_3 в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и последующем его помоле.

Результаты проведенных исследований влияния способов механоактивации плазмохимических УДП на свойства прессовок и готовой циркониевой и корундо-циркониевой керамик представлены в таблицах 3.1 и 3.2 соответственно. Теоретическая плотность идеальной беспористой керамики для ZrO_2 была рассчитана по формуле (2.7) и составила $\rho_t=5,85\text{г/см}^3$, для $80\text{ZrO}_2\text{-}20\text{Al}_2\text{O}_3$ была рассчитана по формуле 1 и была равна $\rho_t=5,47\text{г/см}^3$.

Таблица 3.1. Влияние способа обработки исходных циркониевых УДП на плотность компактированных в режиме статического прессования образцов и спеченной из них керамики.

Способ обработки порошка	Плотн. прессовки ρ , г/см ³	Плотн. керамики $T_{\text{сп}}=1550^\circ\text{C}$ 1 час, ρ_k , г/см ³	Плотн. керамики $T_{\text{сп}}=1600^\circ\text{C}$ 1 час, ρ_k , г/см ³
Прессов. $P=920$ МПа, помол	2,57	5,14	5,25
Помол $t=7.5$ мин.	2,43	5,01	5,14
Помол $t=15$ мин.	2,69	5,03	5,09
Помол $t=30$ мин.	2,7	5,04	5,15
Помол $t=15$ мин, терм. отжиг $T=1300^\circ\text{C}$ 1ч, пресс. $P=920$ МПа, помол	3,26	5,14	5,26

Таблица 3.2 . Влияние способа обработки исходных корундо-циркониевых УДП порошков на плотность компактированных в режиме статического прессования образцов и спеченной из них керамики

Способ обработки порошка	Плотн. компакта ρ , г/см ³	Плотн. керамики $T_{\text{сп}}=1550^{\circ}\text{C}$ 1 час. $\rho_{\text{к}}, \text{г/см}^3$	Плотн. керамики $T_{\text{сп}}=1600^{\circ}\text{C}$ 1 час. $\rho_{\text{к}}, \text{г/см}^3$
Пресс. $P=920$ Мпа помол	2,65	5,6	5,67
Помол в ПМ $t=7,5$ мин.	2,64	5,47	5,5
Помол в ПМ $t=15$ мин.	3,1	5,51	5,52
Помол в ПМ $t=30$ мин.	3,12	5,21	5,12

Из анализа данных, приведенных в таблицах 3.1 и 3.2, видно, что прямая связь плотности прессовки и керамики после обжига отсутствует. Помол порошка в планетарной мельнице в течение промежутка времени более 7,5 мин приводит к увеличению плотности прессовок, которое приблизительно равно 17% для порошка диоксида циркония и 5% для корундо-циркониевой смеси. Характерно, что увеличение плотности прессовок практически не приводит к изменению плотности корундо-циркониевой керамики, а плотность керамики из стабилизированного диоксида циркония без добавок оксида алюминия уменьшается.

Кинетика уплотнения образцов в процессе их нагрева проводилась с помощью горизонтального dilatометра DIL 402 C фирмы NETZSCH (Германия). Кинетические зависимости линейной усадки ($\Delta L/L_0$) образцов из чистого диоксида циркония, полученные с его помощью представлены на рисунке 3.1.

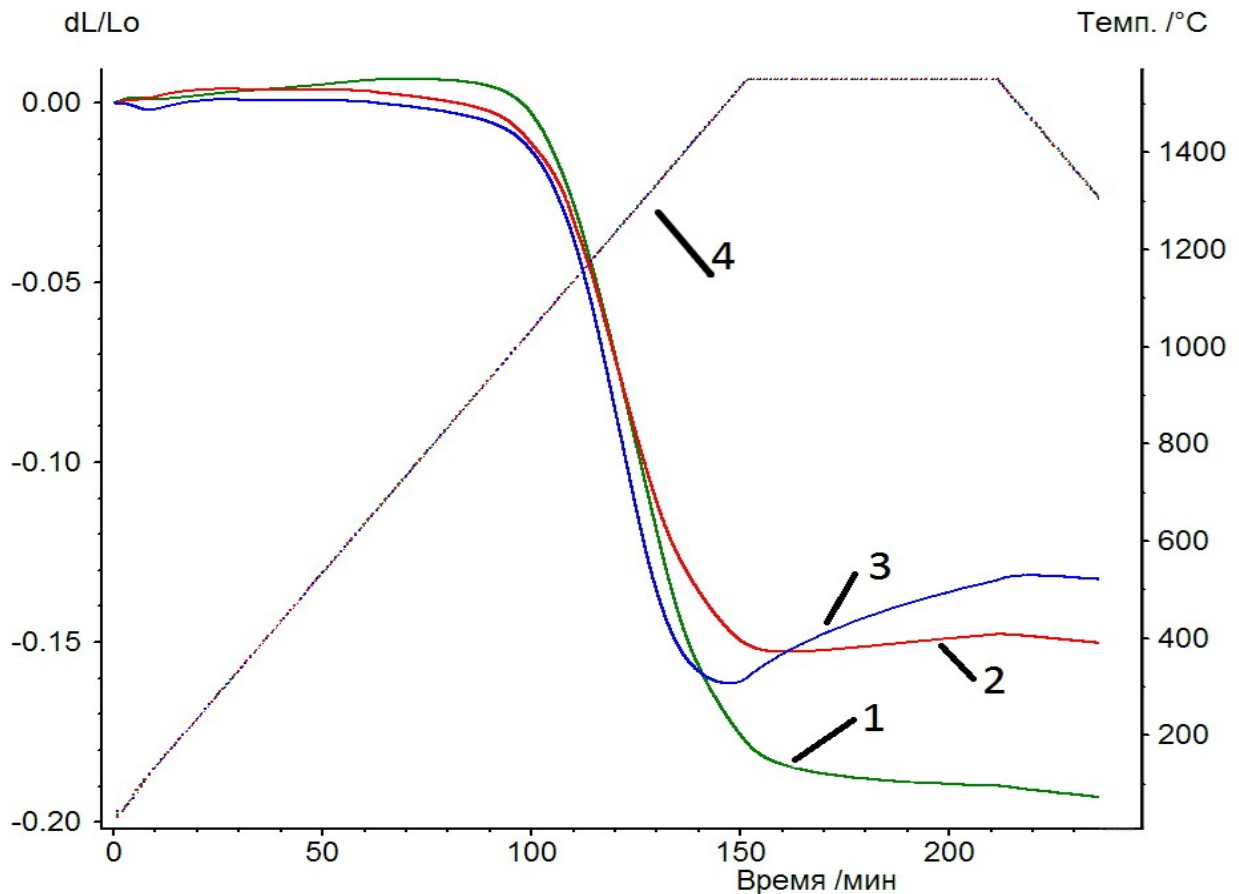


Рисунок 3.1 – Влияние времени обработки в планетарной мельнице порошков диоксида циркония на кинетику спекания циркониевой керамики

1,2,3 – время обработки 7,5, 15, 30 минут, соответственно;

4 – температурный режим спекания.

Из характера кривых уплотнения образцов видно, что увеличение времени предварительной обработки порошка ZrO_2 в планетарной мельнице приводит к возникновению нежелательных эффектов в процессе усадки, о чем свидетельствует расширение образца на стадии изотермической выдержки. Именно расширением образцов объясняется уменьшение плотности циркониевой керамики при увеличении времени обработки порошка в планетарной мельнице. При этом, как видно на рисунке 3.2, увеличение времени обработки в планетарной мельнице для корундо-циркониевого композита не приводит к расширению образцов, что вполне согласуется с литературными данными [106].

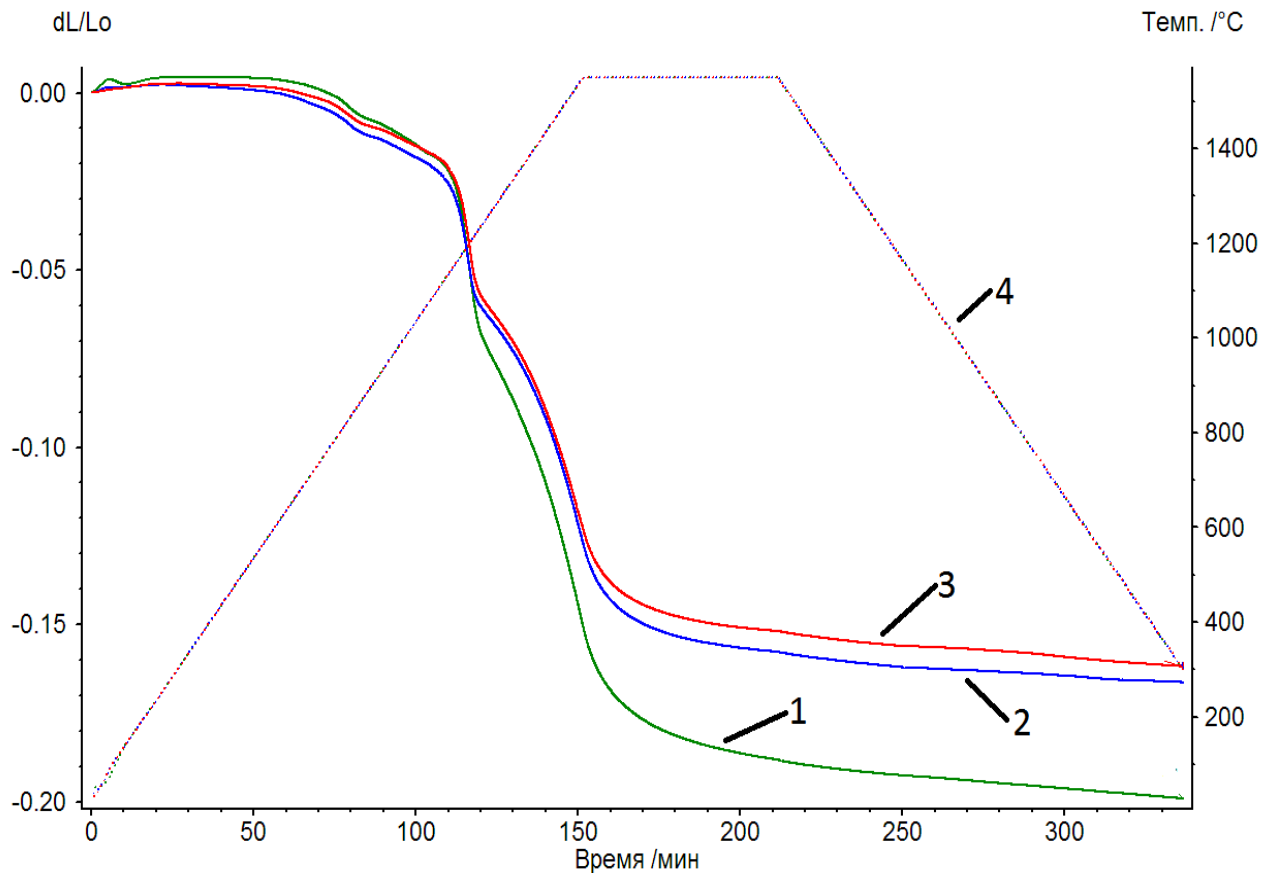


Рисунок 3.2 – Влияние времени обработки в планетарной мельнице порошков корундо-циркониевой смеси на кинетику спекания керамики из этих УДП. 1,2,3 – время обработки 7,5, 15, 30 минут, соответственно; 4 – температурный режим спекания.

Проведенные исследования показали, что помол УДП плазмохимических порошков в планетарной мельнице по сравнению с прессованием и последующем помолом, несмотря на увеличение плотности прессовок, приводит к уменьшению плотности готовой керамики, что справедливо как для керамики из чистого стабилизированного диоксида циркония, так и для керамики, спеченной из корундо-циркониевой смеси. То есть сухой помол порошков в планетарной мельнице не может обеспечить получение композиционной керамики с максимальной плотностью.

Таким образом, для улучшения технологических свойств плазмохимических порошков наиболее оптимальным является подготовка порошков путем

предварительного прессования порошка при повышенном давлении с последующим помолом. При проведении механической активации в планетарной мельнице увеличение времени помола сверх оптимального (15 минут) приводит к уменьшению плотности готовой керамики.

3.2 Исследование процессов уплотнения компактов методом дилатометрии

Как уже обозначалось во введении, для разработки технологических основ получения и обработки керамики на основе ультрадисперсных порошков диоксида циркония с использованием радиационно-термических методов, а также составления достоверных рабочих режимов спекания в пучках электронов, необходимо понимание процессов, проходящих в материале исследуемых образцов при спекании. Обеспечить это можно с использованием метода дилатометрии.

Компактирование образцов производилось при помощи одноосного статического прессования в виде таблеток с толщиной 3-4 мм и диаметром 9мм. Кинетика уплотнения циркониевой керамики была исследована на различных стадиях спекания керамики, как нагрева, так и изотермической выдержки, с использованием высокочувствительного горизонтального дилатометра DIL 402 C фирмы NETZSCH (Германия) и предлагающегося к нему ПО[107]. Коррекция полученных данных осуществлялась путем вычитания из экспериментальных кривых базовых линий, полученных с использованием корундовых эталонов в тех же условиях, что позволило нивелировать влияние нагрева прибора на измерительную систему. Нагревание до температур спекания $T=1200-1550^{\circ}\text{C}$ проводилось в воздушной среде с постоянной скоростью 10 °/мин. С такой же скоростью проводилось охлаждение.

3.2.1 Исследование методом дилатометрии влияния давления прессования на кинетику уплотнения ультрадисперсных порошков диоксида циркония при термическом обжиге

Как было описано в разделе 3.1, исходные порошки, полученные Сибирским химическим комбинатом при помощи разложения водных растворов азотнокислых солей циркония и иттрия в плазме высокочастотного разряда и представляющие собой твердый раствор $\text{ZrO}_2\text{--}3\text{мол.}\%\text{Y}_2\text{O}_3$, характеризуются низкой технологичностью, что связано с большим количеством полых сфероидов (до 20% по массе) и значительной агломерацией.

Помимо снятия кинетических зависимостей отслеживался и фазовый состав образцов до спекания и после, для чего был произведен рентгенофазовый анализ компакта и спеченной из него керамики. Согласно данным РФА, в случае компакта и спеченной керамики было обнаружено присутствие диоксида циркония двух фаз: тетрагональной и моноклинной. На рисунке 3.3 представлены дифрактограммы компактов диоксида циркония и спеченной из них керамики. На которых t -фаза представлена наиболее интенсивным рефлексом ($t\text{-ZrO}_2$). На присутствие m -фазы указывают интенсивные линии ($m\text{-ZrO}_2$). При спекании прессовки происходит существенное уменьшение интенсивностей дифракционных отражений, соответствующих моноклинной фазе диоксида циркония, и увеличивается пиковая интенсивность линии ($t\text{-ZrO}_2$) t -фазы, что свидетельствует о перераспределении фазового состава при спекании керамики в сторону тетрагональной модификации[108]. Исходя из этого, можно сделать вывод о том, что некоторая доля моноклинной фазы необратимо трансформируется в тетрагональную модификацию.

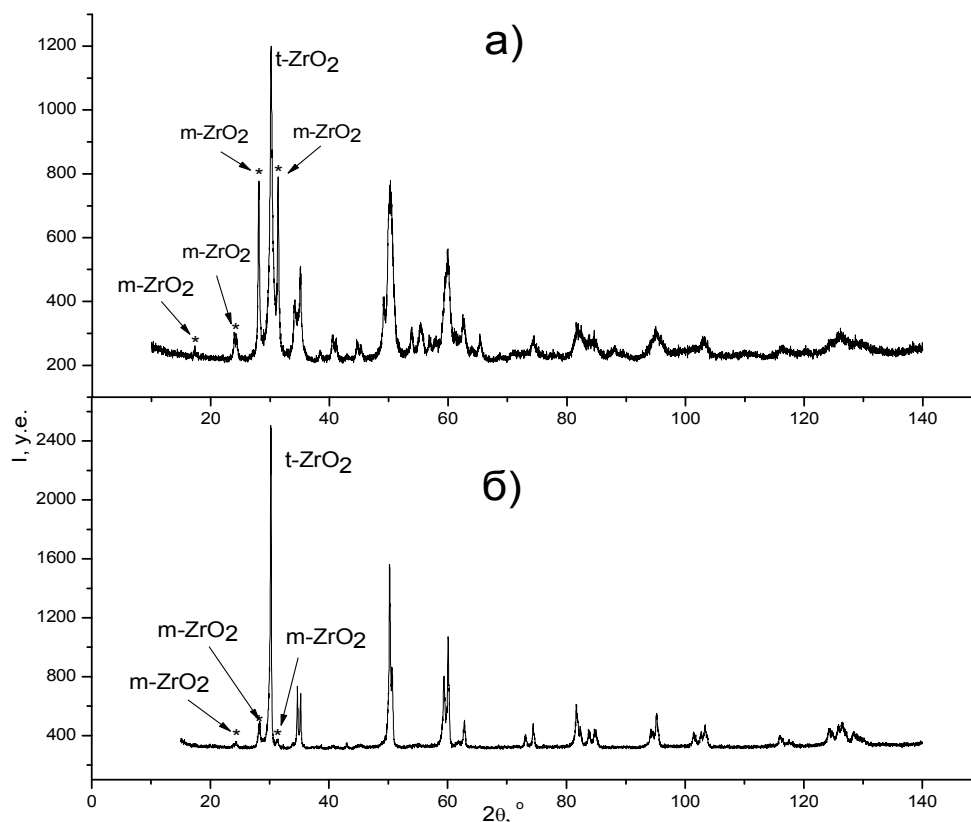


Рисунок 3.3 Дифрактограммы компактов диоксида циркония и спеченной из них керамики. а – компакт диоксида циркония, б – циркониевая керамика

В таблицах 3.3 и 3.4 представлены численные данные по фазовому составу исходных порошков диоксида циркония, изготовленных при различных давлениях прессования компактов, спеченной из них керамики, а также такие характеристики, как средние размеры (L) областей когерентного рассеяния (ОКР) и значения микронапряжений ($\Delta d/d$) в зернах m и t -фаз диоксида циркония, полученные в результате обработки дифрактограмм.

Таблица 3.3 Характеристики исходных порошков диоксида циркония и компактов, отпрессованных при различных давлениях P .

Давление прессов. P , МПа	Содерж. m - фазы, масс. %	Содерж. t -фазы, масс. %	$\rho_{\text{отн. ком.}}$	L , нм t -фазы	L , нм m -фазы	$\Delta d/d$ t -фазы	$\Delta d/d$ m -фазы
0	36	64	-	24	49	$1.1 \cdot 10^{-3}$	$1.2 \cdot 10^{-3}$
150	37	63	0.45	22	55	$1.0 \cdot 10^{-3}$	$1.6 \cdot 10^{-3}$
600	35	65	0.53	19	37	$1.7 \cdot 10^{-3}$	$0.7 \cdot 10^{-3}$
900	42	58	0.58	22	43	$0.8 \cdot 10^{-3}$	$1.5 \cdot 10^{-3}$

Примечание: $\rho_{\text{отн. ком.}}$ – относительная плотность компактов.

Согласно данным рентгенофазового анализа, исходные порошки и прессовки состоят из тетрагональной модификации диоксида циркония с заметным присутствием моноклинной. Процентное соотношение концентраций обеих фаз было практически неизменным вплоть до давления в 900 МПа.

Дальнейшее увеличение давления прессования приводило к росту содержания тетрагональной фазы. Данное превращение $t \rightarrow m$ предположительно связано с измельчением крупных зерен вследствие образования трещин и активации механизма мартенситного $t \rightarrow m$ преобразования.

Согласно таблице 3.3, размер ОКР зерен m -фазы примерно в 2 раза превышает размер ОКР зерен t -фазы. Эти результаты находятся в согласии с существующими представлениями о фазовой стабильности полиморфных состояний диоксида циркония, которая связана с размером зерен. Существует критический размер частиц равный около (25-30) нм, при превышении которого тетрагональные частицы становятся нестабильными при комнатной температуре и испытывают полиморфный $t \rightarrow m$ переход.

Таблица 3.4 Характеристики циркониевой керамики, спеченной при $T=1550^{\circ}\text{C}$ в течение одного часа.

Давление прессов. P , МПа	Содержание m - фазы, масс. %	Содержание t -фазы, масс. %	L , нм t -фазы	L , нм m -фазы	$\Delta d/d$ t -фазы	$\Delta d/d$ m -фазы
150	13	87	32	38	$0.8 \cdot 10^{-3}$	$0.8 \cdot 10^{-3}$
600	14	86	49	43	$0.8 \cdot 10^{-3}$	$3.0 \cdot 10^{-3}$
920	12	88	55	40	$0.6 \cdot 10^{-3}$	$1.1 \cdot 10^{-3}$

Из сопоставления данных, приведенных в таблицах 3.3 и 3.4, видно, что в керамических образцах диоксида циркония, спеченных из компактов полученных при различных давлениях P , происходит практически одинаковое увеличение концентрации тетрагональной фазы. Давление прессования также не оказывало заметного влияния и на характеристики тонкой внутризеренной структуры (L), а также величины микронапряжений решетки ($\Delta d/d$) отдельных фаз в спеченной керамике. При этом надо отметить, что если размеры ОКР m -фазы не претерпевали существенных изменений в результате спекания керамики, то для тетрагональной фазы они увеличились почти в 2 раза по сравнению с компактами. Указанные параметры L и $\Delta d/d$ для обеих фаз в пределах погрешности экспериментов были близки друг к другу. Этот факт свидетельствует о высокой однородности сформированной керамической структуры.

Для выяснения причины фазовых преобразований, происходящих при нагреве компактированных ПХП, был привлечен метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Измерения проводились с помощью анализатора STA 449 C Jupiter фирмы NETZSCH (Германия). Полученные с его помощью кривые ТГ и ДСК зависимостей представлены на рисунке 3.4.

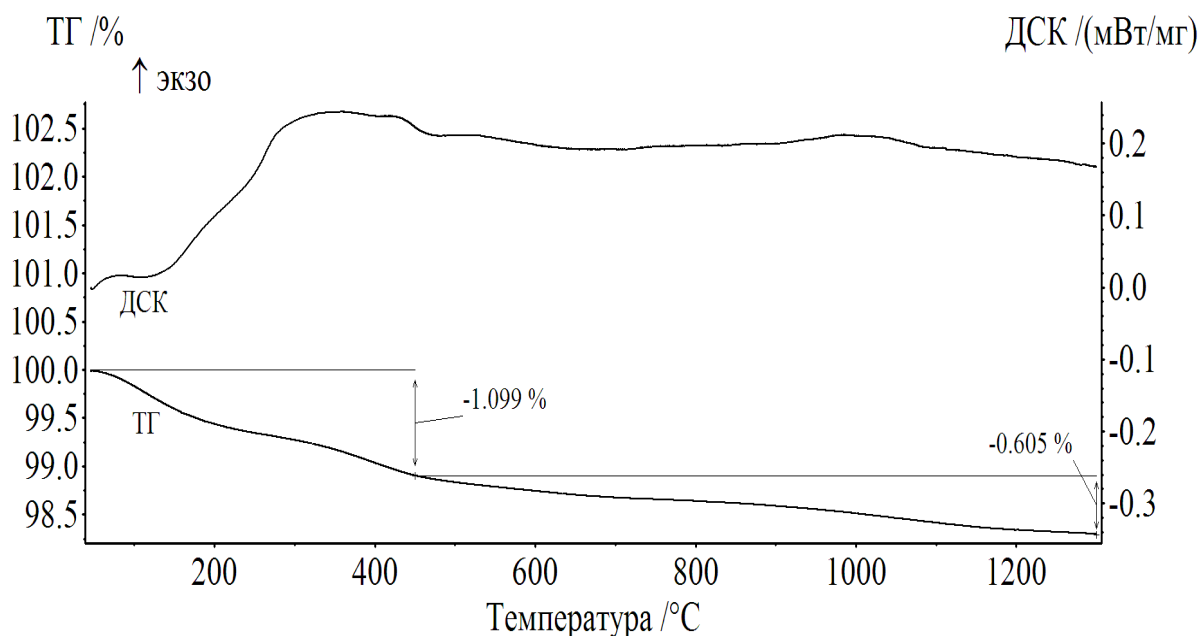


Рисунок 3.4 – ТГ и ДСК зависимости для порошка диоксида циркония

Обращает на себя внимание факт уменьшения массы порошка в процессе его нагревания. При нагреве до $T=1300^{\circ}\text{C}$ общая потеря массы составляет, примерно 1,8 %, что обусловлено удалением адсорбатов и связанной воды.

Нагрев образцов до $T=1300^{\circ}\text{C}$ не выявил каких-либо явно выраженных пиков на кривой ДСК, обусловленных $m \rightarrow t$ переходами мартенситной природы. Этот необычный факт можно объяснить, если принять во внимание существование объемной химической гетерогенности синтезированного ПХП твердого раствора $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$. [105].

Известно, что примеси в твердых растворах склонны к сегрегации в области различных границ раздела, в том числе и на поверхности частиц и зерен [109]. Это означает, что в объеме частиц содержится меньше ионов иттрия, чем на их поверхности. Такая гетерогенность порошковой структуры по химическому составу способствует повышенному содержанию моноклинной фазы. При спекании компакта стимулируется диффузия примеси внутрь зерна, что влечет за собой увеличение содержания тетрагональной фазы в керамике. Поскольку образование t -фазы лимитируется процессами диффузии примеси, то тепловые

эффекты оказываются распределенными во времени и по широкому интервалу температур, в пределах которого они протекают.

На рисунке 3.5 представлены типичные кинетические зависимости линейной усадки ($\Delta L/L_0$) компактов, полученных при различных давлениях прессования. Анализ полученных закономерностей позволил установить следующее. Независимо от плотности компакта начало заметного уплотнения компактированных ПХП приходится на температуру $T_n \approx (730-750)^\circ\text{C}$. Столь низкое значение T_n обусловлено высокой дисперсностью порошка. Движущая сила процесса спекания дисперсного тела напрямую связана с его поверхностной энергией: чем выше дисперсность порошка, тем больше его поверхностная энергия и тем более эффективно происходит его спекание.

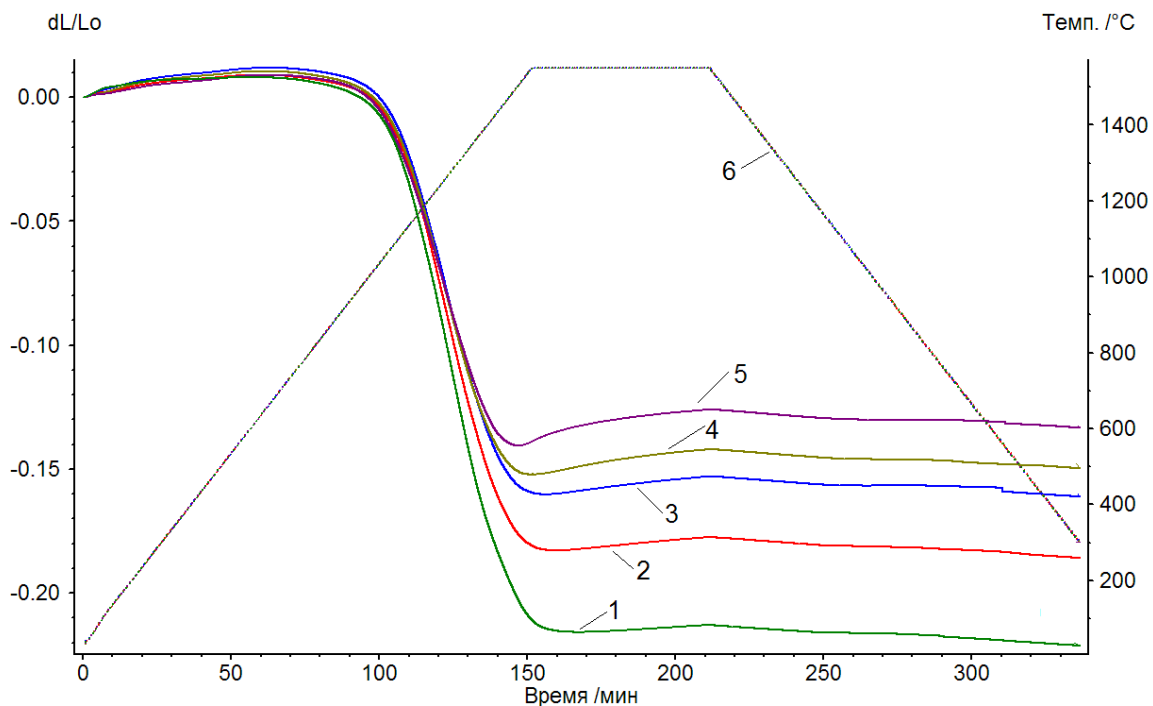


Рисунок 3.5 - Кинетические зависимости линейной усадки ($\Delta L/L_0$) (кривые (1-5)) компактов диоксида циркония, полученных при различных давлениях прессования, при нагреве до $T=1550^\circ\text{C}$ и длительности изотермической выдержки 1 час. Кривая 6 - тепловой режим обжига. Кривые (1-5) соответствуют давлениям прессования: 150; 300; 400; 600; 900 МПа

Процессы уплотнения в исследуемых компактах протекают настолько интенсивно, что основная доля их усадки (до 95%) приходится на неизотермическую стадию нагрева. На температурных зависимостях относительного изменения линейных размеров пресс-образцов при их линейном нагреве отсутствовали какие-либо явно выраженные перегибы, связанные с фазовыми $m-t$ превращениями. Этот результат находится в согласии с данными ДСК и не противоречит предложенному нами механизму термостимулированных $m-t$ трансформаций, вызванных диффузией примесных ионов иттрия, сосредоточенных в области границ зерен и на их поверхности, вглубь зерна. Протекание этого процесса должно способствовать уплотнению компактов, так как $m-t$ превращение происходит с уменьшением объема. Максимальная скорость уплотнения в режиме нагрева практически не зависит от исходной плотности образцов и приходится на температуру $T_{\text{макс}} \approx 1280^\circ\text{C}$.

Спекание является диффузионно-контролируемым процессом. Принято считать, что температурная граница (температура Таммана), выше которой компоненты твердого тела приобретают подвижность, достаточную для эффективного протекания диффузионного массопереноса, равна $\sim(0,6-0,7) T_{\text{пл}}$ (190, 191). Температура плавления диоксида циркония равна $T_{\text{пл}}=2690^\circ\text{C}$. Поэтому для крупнозернистого диоксида циркония активная усадка обычно приходится на область температур $T \sim (1600-1880)^\circ\text{C}$. Указанное значение намного превышает полученные нами значение $T_{\text{макс}}$ для ПХП. Таким образом, эффективное спекание ультрадисперсных ПХП диоксида циркония смещено в область более низких температур $\sim 0,47 T_{\text{пл}}$ по отношению к низкодисперсному порошку.

Из данных, приведенных на рисунке 3.4, видно, что с ростом P (а значит и плотности компакта) доля усадки, приходящаяся на начало изотермической выдержки, уменьшается. У компактов, приготовленных при $P > 350$ МПа, усадка на изотермической стадии вообще отсутствует. Кроме того, обращает на себя внимание необычный характер кинетики усадки. В процессе изотермической выдержки размеры образца начинают увеличиваться. Причем, чем выше исходная

плотность компакта, тем большее расширение испытывает образец.

На рисунке 3.6 (кривые 1, 2) показан характер изменения относительной плотности керамических образцов для различных режимов спекания в зависимости от относительной плотности компакта. Относительная плотность компактов и спеченных керамических образцов рассчитана на основании данных РФА. При расчете теоретической плотности беспористого тела использовались значения плотности m-фазы $\rho=5,56 \text{ г/см}^3$ и t-фазы $\rho=6,1 \text{ г/см}^3$. Кривые 1, 2 соответствуют компактам, которые нагревались со скоростью $10 \text{ }^\circ/\text{мин}$ до $T_{\text{сп}}$ и либо выдерживались при этой температуре 1 час (кривая 1), либо сразу охлаждались со скоростью 10 град/мин (кривая 2). Температура спекания во всех случаях была одинаковой и составляла $T_{\text{сп}}=1550^\circ\text{C}$. Данные, представленные на рисунке 3.6, указывают на явно выраженную тенденцию уменьшения плотности спеченной керамики при увеличении плотности компактированных ПХП диоксида циркония. Характерно, что отсутствие изотермической выдержки позволяло получать образцы с более высокой пикнометрической плотностью, которая слабо зависела от исходной плотности компакта. При этом по данным рентгеноструктурного анализа наличие или отсутствие изотермической стадии не оказывало какого-либо существенного влияния на фазовый состав керамики.

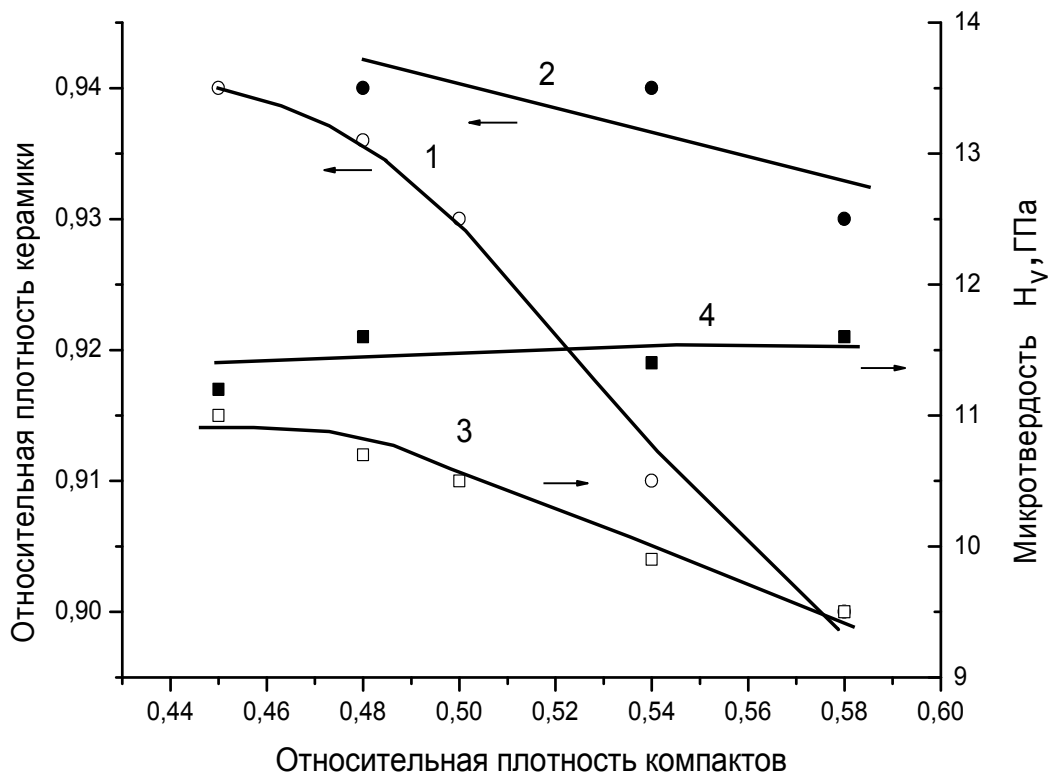


Рисунок 3.6 Зависимости относительной плотности керамики (кривые 1, 2) и ее микротвердости (кривые 3, 4) от относительной плотности компактов при различных режимах их спекания. 1, 3 – $T=1550^{\circ}\text{C}$, время изотермической выдержки $\tau=1$ час. 2, 4 – $T=1550^{\circ}\text{C}$, $\tau=0$ час

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что повышение плотности компактов, полученных из ПХП частично стабилизированного диоксида циркония методом одноосного статического прессования, не только не способствует получению более плотной керамической структуры, но и приводит к обратному эффекту ее разуплотнения.

Данный вывод подтверждается результатами исследования микротвердости H_v спеченной керамики. Приведенные на рисунке 3.5 зависимости (кривые 3,4) свидетельствуют о закономерном снижении величины H_v керамических образцов с ростом давления прессования компактов. При этом образцы, полученные в режиме спекания, когда изотермическая выдержка не производилась,

характеризовались повышенными значениями H_v (см. рисунок 3.5, кривая 4). Известно, что микротвердость циркониевой керамики весьма чувствительна к ее пористости [110]. При ее увеличении микротвердость обычно понижается, так как в этом случае при внедрении индентора создаются благоприятные условия для перемещения локальных объемов материала в поровое пространство.

Одним из важнейших условий, обеспечивающих достижение высоких прочностных свойств керамических структур, спекаемых из УДП, является существенное увеличение их плотности и получение практически беспористого материала. Решение этой проблемы на практике встречает определенные трудности. Частицы УДП обладают высокой поверхностной активностью и повышенной степенью межчастичного взаимодействия. Вследствие действия мощных сил адгезионного взаимодействия они стремятся объединиться в агломераты различной сложности.

Из-за низкой пластичности агломерированных порошков оксидов при их прессовании неизбежно образуется целая система большого количества мелких внутриагрегатных и крупных межагрегатных пор. Для удаления пор при спекании можно использовать достаточно жесткие технологические режимы (высокие температуры, длительные изотермические выдержки). Однако этот традиционный подход приводит к нежелательному явлению активизации рекристаллизационных процессов, увеличению размера зерен, что негативно сказывается на механических свойствах материала. Другой путь заключается в максимальном снижении остаточной пористости компактированных порошков с помощью использования различных способов формования [111, 112] и повышенных давлений. Однако надо иметь в виду, что на поведение компактов при спекании существенное влияние оказывают морфологические особенности используемых порошков, которые зависят от способа их изготовления и определяют микроструктуру сырой формовки (пресс-образца). Для слабо агломерированных порошков рост плотности компактов действительно сопровождается улучшением структурных характеристик керамики и ее свойств [113].

Полученные в результате работы экспериментальные данные свидетельствуют о том, что повышение плотности компактов, полученных в режиме статического прессования ультрадисперсных ПХП диоксида циркония, не приводит к увеличению плотности керамики. Более того, наблюдается обратный эффект. Таким образом, сильное уплотнение частиц в данном случае отрицательно сказывается на спекании ПХП. По нашему мнению данные результаты могут быть интерпретированы следующим образом.

Как отмечается в ряде работ [111-114], для получения высокоплотной керамики огромное значение имеет характер упаковки частиц в компакте. Неоднородное распределение частиц и пор в компакте, как правило, приводит к снижению плотности спеченной керамики.

В частности, уменьшение плотности циркониевой керамики с повышением давления происходило при использовании холодного изостатического прессования нанодисперсных порошков [113], что хорошо коррелирует с проведенными исследованиями.

Исходя из этого, полученные данные можно интерпретировать следующим образом: Высокая склонность наночастиц к агломерированию вызывает сложности с получением высокой однородности материала при компактировании, что усугубляется повышением давления прессования, которое ведет к повышению неоднородности пор, что связано с разрушением агломератов, что приводит к возникновению дополнительной межатомной пористости и на рушению регулярности упаковки агломератов. Кроме того, уже на стадии прессования может формироваться система закрытых газонаполненных пор.

В связи с основной особенностью спекания УДП, заключающейся в протекании начальной стадии уплотнения, в течение которой происходит образование шейки между соседними контактирующими частицами и их перегруппировка, наноразмерные порошковые прессовки обладают особой быстротой уплотнения на этой стадии за счет скольжения маленьких зерен друг относительно друга вдоль границы зерна, достигая минимума зернограничной энергии. В случае, когда компакт обладает не очень высокой плотностью, этот

процесс проходит более эффективно, что позволяет частично сгладить неоднородность, вызванную неравномерным распределением материала во время компактирования. В плотных образцах протекание данного процесса затруднено, что ведет к возникновению «запечатанных» микрообъемов материала с неоднородной плотностью, понижающих общую плотность керамики и образующих крупные закрытые поры. Удаление их из материала — одна из самых больших проблем, поскольку при изотермической выдержке расширение газа в них приводит к снижению качества усадки образцов, что и является причиной более низкой плотности керамики, спеченной из более плотных компактов.

3.2.2 Исследование методом дилатометрии процессов спекания композиционной керамики на основе ультрадисперсных порошков диоксида циркония при различных температурных и временных температурных программах обжига

Как уже упоминалось в разделе 3.2.1, помимо керамики из чистого диоксида циркония вызывают значительный интерес и структуры на его основе с добавками других оксидов. Наибольший интерес из таких структур вызывают материалы с кристаллической решеткой системы $\text{ZrO}_2(\text{Y})\text{-Al}_2\text{O}_3$, которые представляют собой корунд Al_2O_3 , сплавленный с зернами частично стабилизированного иттрием диоксида циркония. Исследование влияния количества стабилизирующей добавки Y_2O_3 в циркониевую матрицу корундо-циркониевого композита на стабильность композита в течение времени будет рассмотрено в разделе 3.3 данной работы. Одной из главных особенностей структур такого типа является возможность реализации помимо присущего диоксиду циркония полиморфного (трансформационного) механизма упрочнения, дисперсионного механизма упрочнения, который обусловлен наличием в композите дискретных зерен корунда. [115, 116] Присутствие в материале дискретных частиц корунда позволяет улучшить механические свойства керамики за счет более высоких значений модуля упругости, твердости, меньшего коэффициента линейного расширения, свойственным оксиду алюминия. Это

приводит как к увеличению трещиностойкости, так и к сохранению больших сжимающих напряжений, что в свою очередь позволяет уменьшить вероятность перехода зерен диоксида циркония из тетрагональной фазы в моноклинную. Кроме того, ожидается повышение твердости готового композита, что связано с большей твердостью корунда относительно диоксида циркония. В данном разделе работы методом дилатометрии исследовались закономерности спекания композиционной керамики $ZrO_2(Y)-Al_2O_3$ из УДП, полученных плазмохимическим способом, особенности которого были описаны ранее (разделы 3.1 и 2.1.1 настоящей работы).

Исследуемые образцы керамики спекались из ультрадисперсных порошков со следующим составом: (в масс%): $20Al_2O_3-80(ZrO_2-Y_2O_3)$. Как и при исследовании влияния давления прессования на кинетику спекания керамики на основе ZrO_2 без введения корунда, в данном пункте работы использовался стабилизированный 3 моль% Y_2O_3 диоксид циркония. Сведения о химическом составе исследуемых порошков предоставлены заводом изготовителем. Перед компактированием порошки подвергались механической обработке, представляющей собой сочетание предварительное прессование при давлении 500 МПа и последующего помола, необходимость использования которых для улучшения морфологического состава рассмотрено в пункте 3.1 данной работы. Компактирование образцов осуществлялось методом сухого одноосного статического прессования в виде таблеток с использованием пресс-формы диаметром 9 мм, толщина образцов составляла (3-4) мм, давление прессования $P=150$ МПа. Плотность компактов была определена геометрическим методом (раздел 2.2.1 настоящей работы), и составляла 2.65 г/см^3 .

Образцы спекались в диапазоне температур $T=(1300-1600)^\circ\text{C}$ в воздушной среде со скоростью $20^\circ/\text{мин}$. Охлаждение осуществлялось со скоростью $10^\circ/\text{мин}$. Исследование физических характеристик керамики (плотность, открытая, пористость полная) осуществлялось методом гидростатического взвешивания (раздел 2.2.2 настоящей работы) с использованием лабораторных весов Shumadzu AUW-220 D.

Согласно проведенному рентгенофазовому анализу, исследуемый порошковый наноккомпозит представлял собой механическую смесь, состоящую из аморфного оксида алюминия, находящегося в метастабильном состоянии, и наночастиц стабилизированного иттрием диоксида циркония, преимущественно тетрагональной модификации. Кроме того, в структуре порошков системы $\text{ZrO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ также может присутствовать твердый раствор, содержащий ионы алюминия и иттрия в основе которого тетрагональная модификация диоксида циркония $t\text{-ZrO}_2$. Дополнительная стабилизация высокотемпературных модификаций достигается за счет увеличения дефектности кристаллической решетки, вызванной гетеровалентным замещением ионов циркония ионами алюминия.

На рисунке 3.7 представлены результаты спекания композиционной керамики при $T=1600^\circ\text{C}$ с изотермической выдержкой равной 1 час, полученные методом дилатометрии.

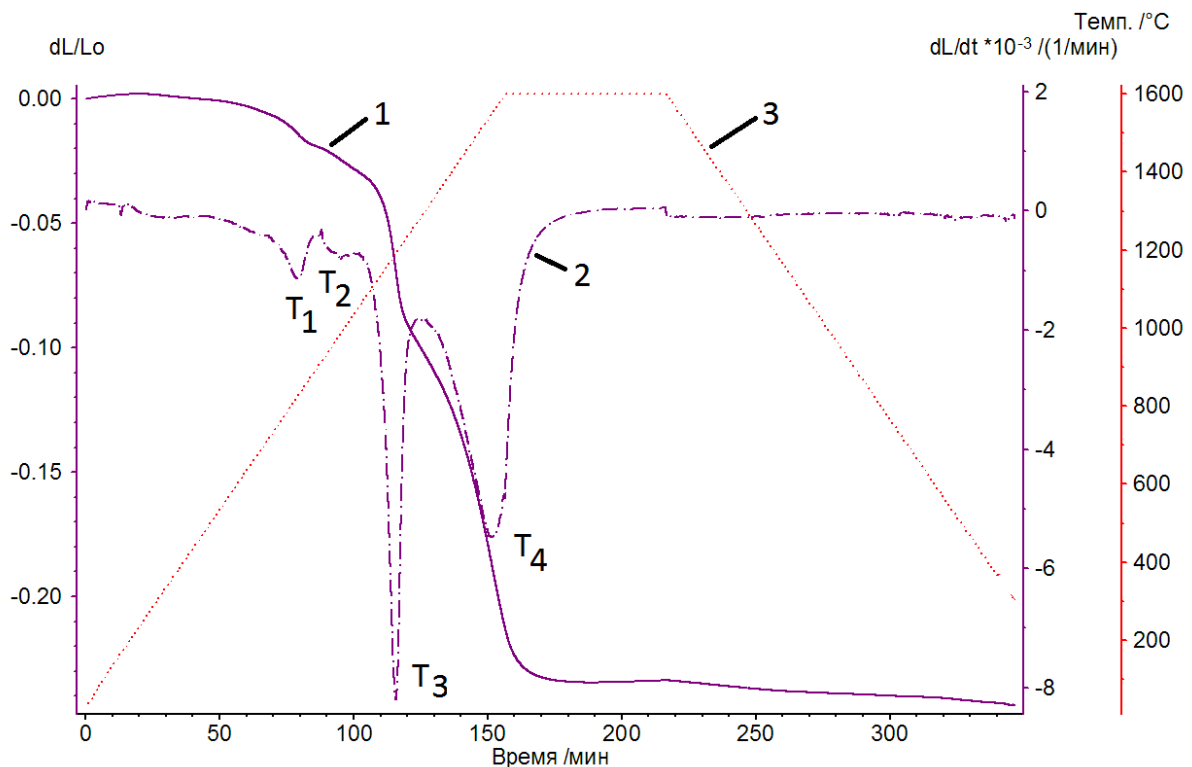


Рисунок 3.7 Кривая спекания композиционной керамики $\text{ZrO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ при скорости нагрева 10 град/мин. 1 – линейная усадка, 2 – скорость усадки, 3 – температурный режим спекания

Из рисунка 3.7 видно, что спекание керамики имеет многостадийный характер. Заметное уплотнение начинается при температуре $T \approx 600^\circ\text{C}$. Скорость усадки максимальна при следующих значениях температуры: $T_1 = 830^\circ\text{C}$, $T_2 = 1000^\circ\text{C}$, $T_3 = 1250^\circ\text{C}$ и $T_4 = 1550^\circ\text{C}$. Характер кривой усадки позволяет сделать вывод о том, что в диапазоне температур $T = (600-1100)^\circ\text{C}$ усадка довольно мала. Это, вероятнее всего, связано с удалением из образца связанной воды, адсорбатов, а также трансформацией метастабильных состояний корунда.

Начиная с температуры $T = 1250^\circ\text{C}$ кривая усадки корундо-циркониевого композита совпадает с кривой усадки, характерной для спекания керамики на основе диоксида циркония [117]. Исходя из этого можно сделать вывод о том, что в температурном диапазоне $T = (1100-1300)^\circ\text{C}$ вклад процессов консолидации порошковой системы, протекающих в фазе ZrO_2 , носит определяющий характер. Как видно, на кривой усадки при температуре $T = 1280^\circ\text{C}$ наблюдается перегиб, что, как было установлено, является свидетельством кристаллизации аморфного оксида алюминия с переходом его в высокоплотное состояние. Начиная с температуры $T = 1300^\circ\text{C}$ (стадия 4) и до температуры $T = 1550^\circ\text{C}$, усадка определяется процессами, протекающими в циркониевой и корундовой кристаллических фазах нанокompозита.

Как показали результаты спекания керамики при различных температурных программах (рисунок 3.8), представлявших собой нагрев до заданной температуры с изотермической выдержкой, равной 3ч, наименьшая усадка нанокompозита наблюдалась при температуре 1300°C .

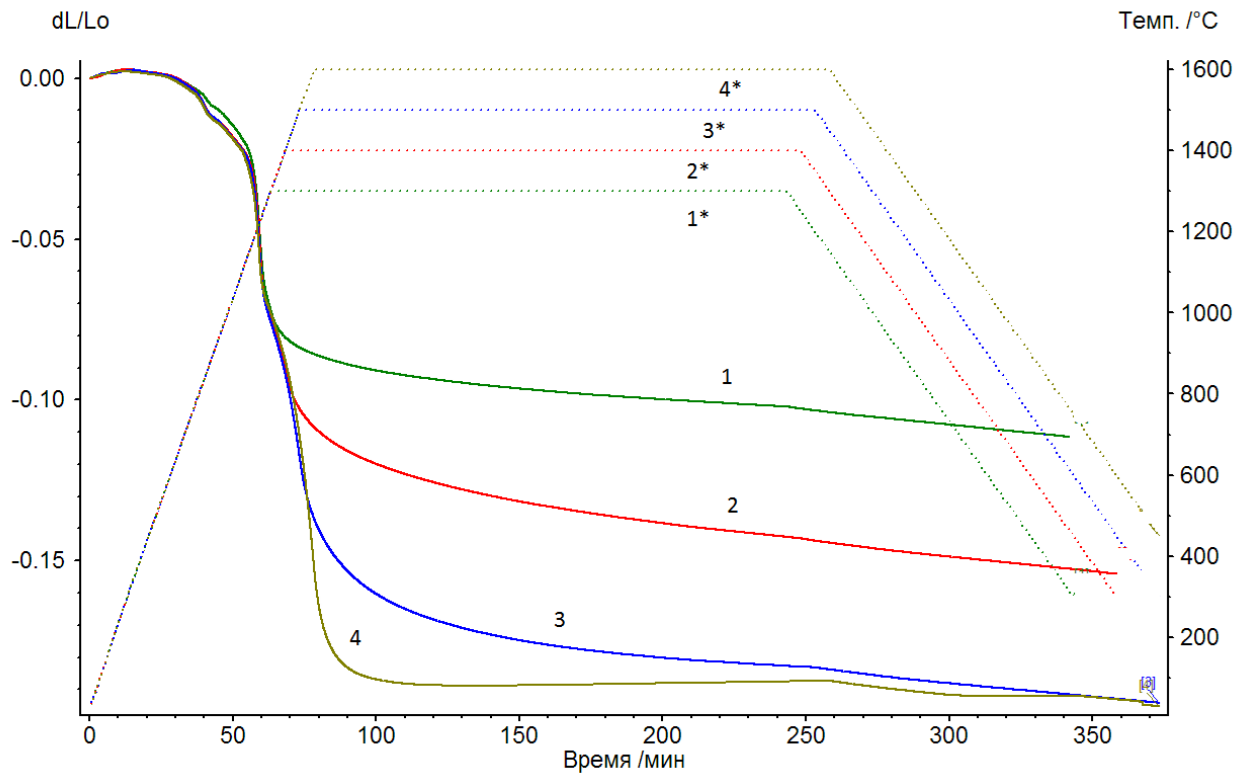


Рисунок 3.8 – Кинетические зависимости линейной усадки ($\Delta L/L_0$) (кривые (1–4)) композиционных компактов при нагреве до температур (1300–1600) °C 1 – 1300°C; 2 – 1400°C; 3 – 1500°C; 4 – 1600°C; (1*–4*) – тепловые режимы обжига

Из рисунка 3.8 видно, что значительное увеличение времени изотермической выдержки не привело к существенной усадке компактов. Это связано с более высокой диффузионной подвижностью ионов ZrO_2 относительно диффузионной подвижности ионов оксида алюминия, что ведет к необходимости выбора для спекания нанокompозита $ZrO_2-Al_2O_3$ температурного режима с более высокой температурой.

Повышение температуры спекания корундо-циркониевого композита приводит к увеличению доли усадки, приходящейся на стадию нагрева. Но, в отличие от спекания образцов из диоксида циркония без участия Al_2O_3 , доля усадки, приходящейся на стадию изотермической выдержки, сначала растет (вплоть до $T=1500^\circ C$), после чего (при температуре $T>1550^\circ C$) идет на спад,

сопровождаясь некоторым расширением образца, что хорошо видно на кривой усадки, принадлежащей температурной программе с максимальной температурой $T=1600^{\circ}\text{C}$. Этот эффект в композите системы $\text{ZrO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ не так явно выражен и проявляется при заметно более высоких температурах, чем при спекании циркониевой керамики. Это можно объяснить присутствием в исследуемой керамики корундовой фазы, обладающей более высокими значениями твердости и модуля упругости, что должно снизить пластичность образца и повысить его сопротивление расширению.

При охлаждении образцов, спеченных при температурах $T=1500^{\circ}\text{C}$ и 1600°C с изотермической выдержкой, равной трём часам, происходит растрескивание керамики, о чем свидетельствует появление изломов и скачков на dilatометрических кривых.

На рисунке 3.9 приведены зависимости относительной плотности (рисунок 3.9.а) и микротвердости (рисунок 3.9.б) керамики от температуры спекания при нулевой (кривые 1) и трехчасовой изотермической выдержке (кривые 2). Относительная плотность спеченных керамических образцов рассчитана на основании данных РФА.

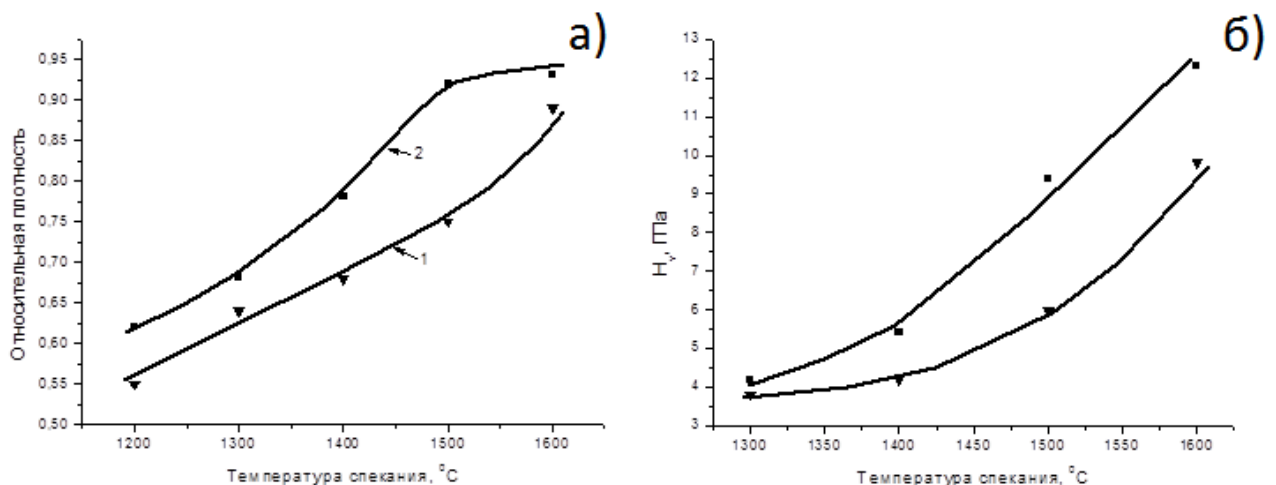


Рисунок 3.9 Зависимости относительной плотности (а) и микротвердости (б) композиционной керамики от температуры спекания, кривые 1, 2 - время изотермической выдержки 0 и 3 ч., соответственно

Представленные на рисунке 3.9 закономерности свидетельствуют об увеличении относительной плотности и микротвердости композита с ростом температуры и длительности обжига. Примечательно, что при температуре спекания свыше 1500°C увеличение длительности изотермической выдержки оказывает меньшее влияние на плотность керамики, чем на ее микротвердость.

Анализ данных, полученных при помощи сканирующей электронной микроскопии, показал, что увеличение температуры обжига ведет к существенному росту размера зерна. Например, размеры зерна образцов керамики, спеченной при температурах $T=1500^{\circ}\text{C}$ и 1600°C с изотермической выдержкой равной 3 часа, имели средний размер зерен равные ≈ 0.5 мкм и 1.1 мкм, соответственно. Интересно, что вопреки закону Холла-Петча, уменьшение размера зерна не привело к росту микротвердости. Очевидно, что в данном случае другие факторы, связанные с дефектностью структуры, оказывают более существенное влияние на твердость композита, чем размер зерна. По всей видимости, увеличение времени изотермической выдержки при температуре $T=1600^{\circ}\text{C}$ ведет к формированию прочных межзеренных границ, что влияет на физико-механические характеристики корундо-циркониевой керамики. Хорошо организованные границы между зернами затрудняют деформацию в приповерхностных слоях материала, что может приводить к наблюдаемому увеличению твердости керамики.

Вся совокупность экспериментальных данных приводит к закономерному выводу: понижение температуры обжига корундо-циркониевой керамики не позволит получить материал с высокими физико-механическими параметрами. В то же время увеличение температуры стимулирует нежелательные процессы термического расширения керамики во время изотермической выдержки, что ведет к растрескиванию керамики на стадии охлаждения.

В результате исследований был определен оптимальный режим спекания композита из УДП корундо-циркониевой смеси, который представляет собой $T=(1550-1600)^{\circ}\text{C}$, с изотермической выдержкой 1 час. Он обеспечивает получение керамики с пористостью порядка (7-8) % и микротвердостью на уровне 12 ГПа.

Средний размер зерен при этом составлял около (960 ± 40) нм, а средний размер кристаллитов (субзерен) равнялся 57 нм.

3.3 Исследования фазовой стабильности керамического материала

Как уже писалось в разделе 1, керамика на основе диоксида циркония обладает множеством полезных качеств, что делает возможным ее использование в различных отраслях промышленности, но вместе с тем для нее характерен один серьезный недостаток, заключающийся в деградации со временем ее физико-механических свойств из-за протекания процессов низкотемпературного старения. Суть которого заключается в медленном превращении стабилизированной иттрием тетрагональной (t) фазы диоксида циркония в моноклинную (m) фазу. Такое превращение увеличивает объем керамического материала, что делает возможным образование трещин вплоть до полного растрескивания керамики и разрушения ее на отдельные части. Эффективность протекания указанных процессов характеризует кинетическую устойчивость материала, то есть способность длительное время сохранять свой фазовый состав и свойства.

Согласно проведенному изучению литературы по данной теме, исследованию явления старения циркониевой керамики посвящено достаточно большое число работ [118, 119], откуда становится ясно, что основная роль в спонтанном низкотемпературном фазовом t-m превращении $ZrO_2(Y)$ принадлежит взаимодействию стабилизированной иттрием тетрагональной решетки диоксида циркония с молекулами воды. Что логично, наиболее явно данное взаимодействие может протекать в структурах, имеющих большую поверхность взаимодействия керамики с атмосферным воздухом, в котором содержится большое количество водяного пара, то есть структурах, обладающих развитой системой пор, таких, как материалы, применяющиеся в качестве теплоизоляторов, фильтров, мембран, материалов медицинского назначения. Несомненно, на скорость протекания процессов старения керамики оказывают свое влияние и такие факторы, как свойства используемой при ее изготовлении порошковой среды, содержание стабилизирующей примеси, размер зерен, определяющих и характеризующих

структурное совершенство материала. Поэтому решение проблемы повышения фазовой стабильности и, соответственно, снижения эффективности старения циркониевой керамики представляет достаточно сложную задачу.

В данном пункте настоящего исследования изучены фазовые преобразования в процессе хранения при комнатной температуре образцов композиционной керамики системы $\text{ZrO}_2(\text{Y}) - \text{Al}_2\text{O}_3$, отличающихся величиной пористости и содержанием стабилизирующей примеси иттрия.

Была исследована керамика из порошков типа ПЦИ-8, спеченная при различных температурно-временных режимах, обеспечивающих получение образцов с различным уровнем пористости. Порошки отличались между собой как по содержанию оксида алюминия в композиции, так и содержанию стабилизирующей примеси иттрия в диоксиде циркония. Образцы компактированы сухим одноосным статическим прессованием в виде таблеток диаметром 9 мм и толщиной (3-4) мм при давлении $P=150$ МПа. Плотность компактов в среднем составляла около 2.65 г/см^3 . Плотность и пористость определялись методом гидростатического взвешивания в дистиллированной воде с использованием аналитических весов Shimadzu, оснащенных для этих целей специальной приставкой.

Как правило, способность материала противостоять низкотемпературному старению оценивают путем проведения испытаний во влажной среде в температурном диапазоне $T=(150-300)^\circ\text{C}$. Изучение процессов фазовой деградации композитов при их длительном хранении проводилось на воздухе при комнатной температуре.

Хорошо известно [120], что мартенситные фазовые m-t и t-m превращения, протекающие в диоксиде циркония при нагреве и охлаждении, сопровождаются изменением линейных размеров образца. Поэтому для изучения динамики этих процессов был использован метод дилатометрии. Изменение линейных размеров спеченной керамики в процессе нагрева регистрировалось с помощью высокотемпературного дилатометра DIL 402 C фирмы NETZSCH. Нагревание образцов осуществлялось в воздушной среде со скоростью 10 град/мин .

Температурный интервал измерений составлял $T=(25-600)^\circ\text{C}$.

Рентгенофазовый анализ спеченной керамики проводился на дифрактометре ARL X'tra с использованием монохроматизированного CuK_α излучения. Размер зерен в исследуемой керамике определялся методом секущих прямых по изображениям, полученным при помощи дифракционной сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием растрового электронного микроскопа Hitachi TM3000. Обработка экспериментальных данных проводилась с помощью написанной в процессе набора материала для данной работы программы для ЭВМ. В таблице 3.5 приведены характеристики исследуемых типов керамики после спекания.

Таблица 3.5 Характеристики образцов композиционной керамики

Номер состава	Y_2O_3 , моль %	Фазовый состав, масс %	Пористость, %	Открытая пористость, %	Размер зерен, мкм
К-1	3	$80(t\text{-ZrO}_2)+20(\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3)$	3.5	<1	1.5
К-2	3	$85(t\text{-ZrO}_2)+15(\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3)$	9	1	0.9
К-3	3	$85(t\text{-ZrO}_2)+15(\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3)$	28	24	0.3
К-4	2.5	$80(t\text{-ZrO}_2)+20(\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3)$	15	11	0.7

Из таблицы 3.5 видно, что в исходном состоянии все исследуемые типы композиционной керамики представляли собой механическую смесь тетрагональной фазы диоксида циркония и фазы корунда.

Исследования показали, что хранение в течение года в нормальных условиях керамических образцов К-1, характеризующихся минимальным содержанием пор и максимальным значением размером зерен, не сопровождалось протеканием в них процессов фазовой деградации, обусловленной спонтанной $t \rightarrow m$ трансформацией. На рисунке 3.10 представлены дифрактограммы образцов К-1, К-3, К-4. На рентгенограммах этих образцов после их длительного хранения не

было зафиксировано появление дифракционных отражений, присущих m -фазе (рисунок 3.10.а).

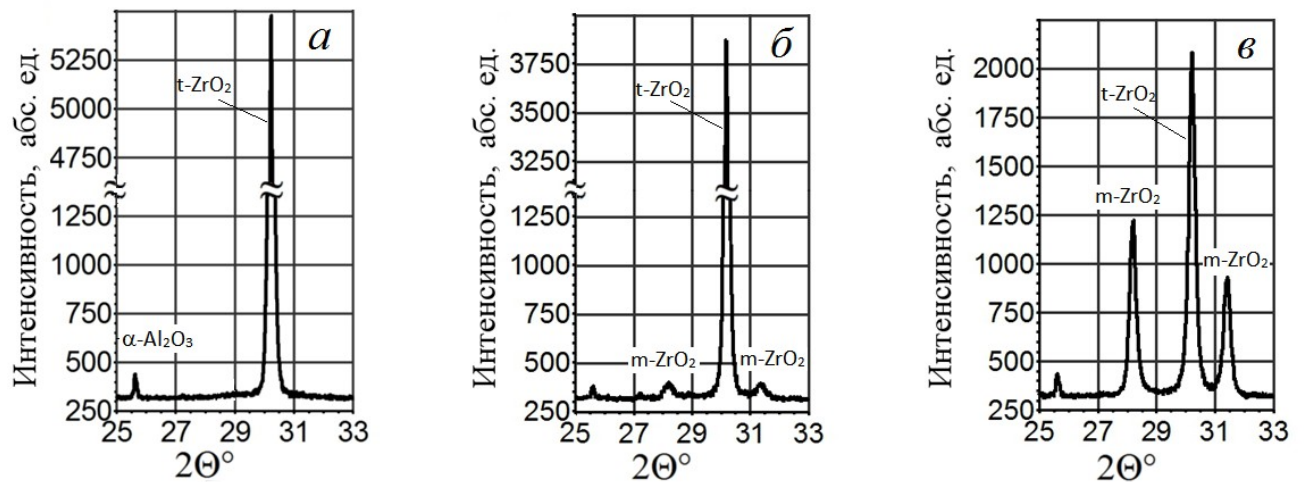


Рисунок 3.10 Фрагменты рентгеновских дифрактограмм композитов К-1 (а), К-3 (б) и К-4 (в), измеренные после хранения при комнатной температуре в атмосферных условиях в течение одного года.

При этом измеренные в температурном диапазоне $T=(30\text{--}1300)^\circ\text{C}$ дилатометрические зависимости композита К-1, носили линейный характер, что также исключает присутствие в них после старения заметного количества моноклинной фазы. Аналогичные результаты были получены при изучении старения композита К-2, хотя его пористость почти в три раза превышала пористость керамики К-1 и, кроме того, в образце на уровне 1 % имелись открытые поры.

На рисунке 3.10.б и 3.10.в приведены фрагменты рентгеновских дифрактограмм композитов К-3 и К-4, обладающие повышенным уровнем пористости, измеренные после их выдержки в стандартных условиях в течение одного года. Видно, что на рентгенограммах обоих типов материалов появляются рефлексы, обусловленные m -фазой. Наблюдающееся существенное отличие пиковой интенсивности этих рефлексов на дифрактограммах композитов К-3 и К-4 указывает на образование в них при старении различного количества моноклинной фазы. По данным количественного рентгенофазового анализа

массовая доля m -фазы, которая образуется в керамике К-3 в результате спонтанной t - m трансформации, не превышала (5-7)%. В керамике К-4 она была намного больше и составляла порядка 42 %. Несмотря на то, что образцы К-3 обладают более развитой поровой структурой, которая благоприятна проникновению в них молекул воды, они в существенно меньшей степени были подвержены низкотемпературному старению, чем образцы К-4 [121, 122].

Из приведенных результатов видно, что отсутствует прямая связь между пористостью исследуемых материалов и интенсивностью изменения их фазового состава, вызванного старением. Несмотря на то, что керамика К-3 из рассмотренных в процессе исследования образцов, обладает самой высокой пористостью, ее фазовая стабильность обладает не самым низким значением, что позволяет сделать вывод о том, что влияние пористости образца на стабильность керамики на основе ультрадисперсных порошков диоксида циркония не является определяющим. Одно из возможных объяснений данного явления описано в работе [123], в которой делается вывод о том, что на процесс фазовой деградации циркониевой керамики оказывают влияние размер зерна и содержание в решетке диоксида циркония стабилизирующей примеси.

Как видно из данных, приведенных в таблице 3.5, композиты К-1, К-2, К-3 содержат одинаковое количество примеси иттрия. В этом ряду образцы К-3, обладающие повышенной пористостью, характеризуются наименьшим размером зерна. Поэтому их повышенная фазовая устойчивость, вероятнее всего, связана с действием размерного фактора.

Исходя из этого, основной причиной пониженной фазовой стабильности композита К-4, возможно, является более низкая степень стабилизации тетрагональной решетки диоксида, о чем свидетельствуют данные, приведенные в таблице 3.5, из рассмотрения которой видно, что композиты К-4 отличаются от других исследуемых типов керамики пониженным содержанием стабилизирующей примеси оксида иттрия. Также характерно, что данный образец обладает сравнительно большим размером зерен.

Присутствие ярко выраженных эффектов старения композитов К-4

позволило провести методами РФА и дилатометрии более детальные исследования динамики фазовой деградации данного материала. Результаты по влиянию времени старения композита К-4 на фазовый состав диоксида циркония представлены в таблице 3.6. Они свидетельствуют о закономерном увеличении содержания моноклинной фазы и уменьшении содержания тетрагональной фазы со временем хранения керамических образцов.

Таблица 3.6. Содержание моноклинной и тетрагональной фаз ZrO_2 в композите К-4 при различном времени старения в стандартных условиях.

Время старения, месяц	0	6	8	9	12
Содержание m-фазы, масс %	0	29	36	40	42
Содержание t-фазы, масс %	80	51	44	40	38

На рисунке 3.11 приведены зависимости, которые показывают изменение от времени старения данного образца характера дилатометрических кривых в температурном диапазоне $T=(30-600)^{\circ}C$.

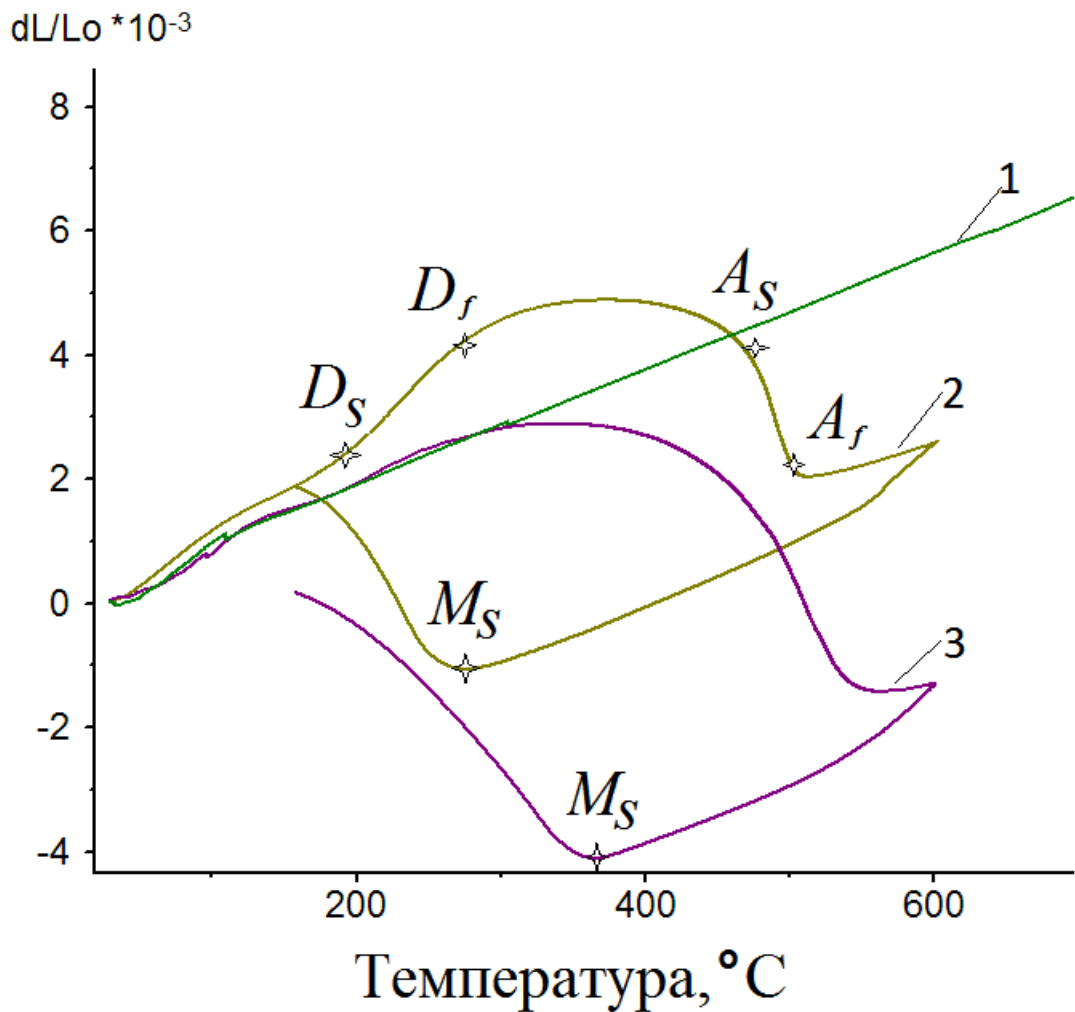


Рисунок 3.11 Дилатометрические зависимости, полученные при измерении керамики К-4 непосредственно после ее спекания (кривая 1) и после ее хранения при комнатной температуре в атмосферных условиях в течение 6 месяцев (кривая 2) и 1 года (кривая 3)

Измеренная после спекания керамики дилатометрическая зависимость (рисунок 3.11, кривая 1) имеет линейный вид, что свидетельствует о протекании классического процесса линейного расширения материала с повышением температуры. Изменение размеров образца, состаренного в течение 6 месяцев, при его нагреве и охлаждении происходит по нелинейному закону (рисунок 3.11, кривая 2). Кривая 2 состоит из нескольких температурных участков, связанных с протеканием целой последовательности термостимулированных фазовых переходов в материале. Участок D_s - D_f , в пределах которого наблюдается

расширение керамики, в литературе [124] идентифицируется с протеканием термостимулированного процесса «низкотемпературной деградации керамики», обусловленного трансформацией метастабильной t -фазы в моноклинную фазу. В промежутке между температурными точками A_s и A_f , образец сжимается. В этой области температур моноклинная фаза испытывает обратный переход в тетрагональную фазу. При охлаждении композита t -фаза вновь трансформируется в моноклинную фазу. Температурная точка M_s характеризует начало этого мартенситного t - m перехода. Приведенные экспериментальные результаты свидетельствуют о протекании в материале обратимых термостимулированных структурно-фазовых $m \leftrightarrow t$ превращений, которые сопровождаются изменением его объемной инверсией. При этом дилатометрические линии m - t и t - m переходов формируют явно выраженную петлю гистерезиса, у которой мартенситная точка (M_s) смещена относительно температурной точки A_s в сторону более низких температур.

Дилатометрическая зависимость (рисунок 3.11, кривая 2) композита К-4, состаренного в течение 12 месяцев имеет ряд отличий от кривой 1. Прежде всего, видно, что термостимулированный эффект «низкотемпературной деградации», приходящийся на температурный интервал D_s - D_f , слабо выражен. Это вполне понятно, так как уже во время хранения в течение года при комнатной температуре образца, произошла трансформация значительной доли t -фазы в m -фазу, на что указывают данные РФА, приведенные в таблице 2. Поэтому при нагреве на дилатометрической кривой превалирует стадия скачкообразного уменьшения линейных размеров образца, обусловленная полиморфным переходом образованной в процессе старения моноклинной фазы в тетрагональную модификацию (m - t переход).

Анализ дилатометрических зависимостей, представленных на рисунке 2, указывает на существенное влияние длительности старения композита на температурное положение мартенситной точки M_s . На кривой 2 температурная точка M_s мартенситного t - m перехода расположена в области более высоких температур, чем на кривой 1. Наблюдающееся изменение температурной

характеристики фазового t - m перехода объясняется в рамках следующих представлений.

Как известно [124], мартенситная точка M_s фазового t - m перехода в диоксиде циркония чувствительна к содержанию в кристаллической решетке стабилизирующей примеси иттрия. По литературным данным [20] в чистом диоксиде циркония M_s приходится на температурный интервал $T=(850-1000)^\circ\text{C}$. В стабилизированном диоксиде циркония при концентрации примеси иттрия более 3 моль % тетрагональная фаза сохраняет стабильность при комнатной температуре. Таким образом, уменьшение концентрации стабилизатора в кристаллической решетке смещает мартенситную точку M_s в область повышенных температур. Поэтому выходит, что повышение температуры мартенситного t - m перехода с увеличением времени старения керамики обусловлено уменьшением фактического содержания стабилизатора в тетрагональной решетке ZrO_2 .

3.4 Сравнительный анализ свойств керамик, спеченных термическим и радиационно-термическим методами

Как уже говорилось ранее, основным методом получения циркониевой керамики является высокотемпературный обжиг компактированных порошков. С ростом температуры увеличивается диффузионная подвижность компонентов вещества. Поэтому необходимо стремиться понизить температуру спекания и длительность этого процесса, чтобы ограничить рекристаллизационный рост зерен и сохранить их малый размер, кроме того, плотность керамики должна удовлетворять требованиям минимальной пористости. Поскольку процессы, как укрупнения зерна, так и уплотнения являются термически активируемыми процессами, одновременно протекающими при спекании, выполнение этих условий встречает определенные трудности, которые может разрешить спекание керамики в пучке ускоренных частиц.

Спекание керамики осуществлялось из порошка стабилизированного диоксида циркония марки TZ-3Y-E состава (в моль%): 97 ZrO_2 – 3 Y_2O_3 , изготовленного методом гидролиза коммерческой фирмой TOSOH.

Образцы для исследований процесса спекания формовали сухим одноосным прессованием. Кинетика уплотнения исследуемых образцов в процессе их термического обжига в температурном интервале $T = (1200-1500)^\circ\text{C}$ нагрева исследовалась с помощью высокочувствительного dilatометра DIL 402C. Радиационно-термическое спекание (РТ спекание) керамики осуществлялось на электронном ускорителе непрерывного действия ЭЛВ-6 института ядерной физики СО РАН (г. Новосибирск). Энергия ускоренных электронов составляла 1.4 МэВ. Плотность керамических образцов измеряли методом гидростатического взвешивания. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре ARL X'tra с использованием монохроматизированного CuK_α рентгеновского излучения. Микроструктуру керамических образцов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с помощью электронного микроскопа Hitachi TM-3000. Измерение микротвердости образцов проводили с помощью микротвердомера ZHV1M фирмы Zwick (Германия) при нагрузке на индентор $P=300$ г. Исследования показали [125-128], что способ нагрева не оказывал влияния на фазовый состав спечённой керамики. Как при Т и РТ обжигах компактов на дифрактограммах образцов присутствовали линии, соответствующие только тетрагональному диоксиду циркония. Результаты сравнительного анализа характеристик образцов керамики, полученных при Т и РТ обжигах TZ-3Y-E компактов, приведены в таблице 3.7.

Таблица 3.7 Характеристики керамики, из коммерческих порошков TZ-3Y-E, при термическом (Т) и РТ нагревах.

T, C	Т спекание				РТ спекание			
	$\rho_{\text{отн}}$	θ , %	R_z , нм	H_v , ГПа	$\rho_{\text{отн}}$	θ , %	R_z , нм	H_v , ГПа
1200	0.86	14	200	7.1	0.993	<1	210	13.7
1300	0.95	5	250	12.5	0.97	3	304	13.5
1400	0.99	1	270	12.9	0.96	4	690	13.3
1500	0.99	1	400	13.1	-	-	-	-
1600	0.99	1	690	13.2	-	-	-	-

Примечание: $\rho_{\text{отн}}$, θ , R_z , H_v – относительная плотность, пористость, размер зерна, микротвердость, соответственно.

Они свидетельствуют о том, что РТ обжиг существенно активизирует процесс уплотнения керамики в области низких температур. В пределах исследуемого температурного диапазона РТ обжига максимальное значение относительной плотности спеченной керамики приходится на $T=1200^{\circ}\text{C}$. В случае термического спекания керамики такое же значение $\rho_{\text{отн}}$ достигается при более высоких температурах.

Анализ результатов, представленных в таблице 3.7, свидетельствует об укрупнении зерен при спекании керамики в режиме РТ нагрева по сравнению с термическим нагревом. Это указывает на то, что радиационное воздействие оказывает стимулирующее действие на рост зерен. Особенно ярко этот эффект проявляется при температуре спекания керамики $T=1400^{\circ}\text{C}$. (рисунок 3.12.а,б).

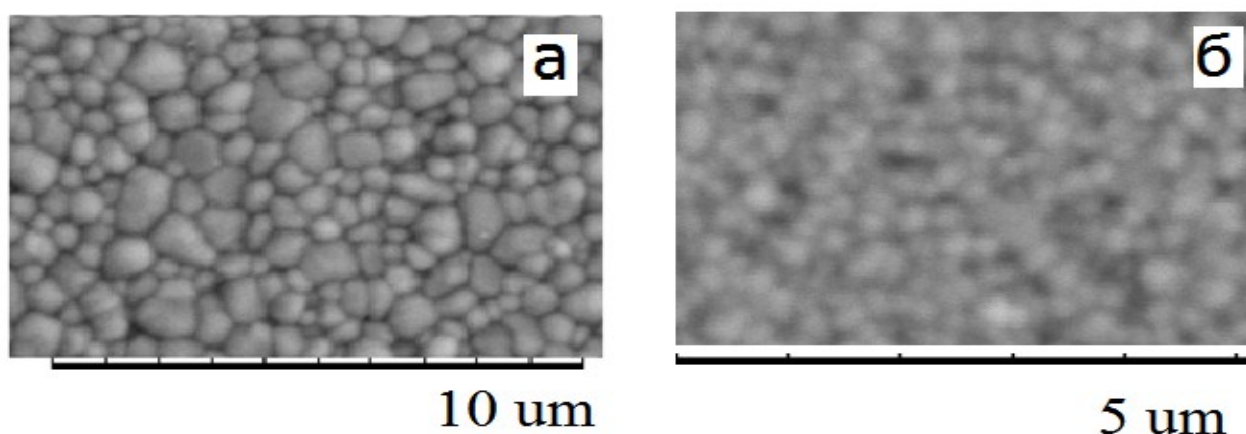


Рисунок 3.12 Микроструктура керамики, спеченной из порошков TZ-3Y-E в режиме РТ(а) и термического (б) обжига при $T=1400^{\circ}\text{C}$ в течение 1 часа.

Полученные данные могут быть объяснены в рамках поверхностно-рекомбинационного механизма высокотемпературного радиационно-стимулированного массопереноса в ионных структурах. При воздействии мощными электронными пучками на материалы, большая часть энергии ускоренных электронов теряется на генерацию электронных возбуждений молекул материала. Дефекты в ионных структурах являются эффективными местами стока и последующей рекомбинации электронных возбуждений. В керамике

наиболее активно эти процессы разыгрываются в области межзеренных и межфазных границ. Результатом этого процесса становится локальный перегрев задействованных участков керамики, кроме того, возникновение локальных температурных градиентов и, вследствие этого, увеличение диффузионной активности частиц, а также эффективной диффузионной проницаемости границ.

В порошковых структурах с субмикронным размером зерна процесс уплотнения лимитируется зернограницной диффузией. Поэтому локальный перегрев границ зерен при РТ нагреве с одной стороны должен интенсифицировать процесс консолидации порошковых компактов. С другой стороны описанные процессы могут приводить к увеличению подвижности межзеренных границ, а значит и к увеличению размера зерен.

3.5 Технологическая схема спекания керамики радиационно-термическим методом в непрерывном пучке электронов с энергиями 1,5-2,0 МэВ

На основе проведенных исследований была составлена технологическая схема с рекомендациями по спеканию композиционных керамик из УДП диоксида циркония в непрерывных пучках электронов с энергиями 1,5-2,0 МэВ. В схеме содержатся шесть основных блоков, один из которых составной, а также одно ветвление.

Первым блоком схемы является подготовка исходной порошковой смеси, в случае, если это необходимо. Затем следует механическая активация порошков путём прессования порошковой смеси при повышенном давлении с последующим помолом. Подробно этот процесс был исследован при подготовке данной работы и отражен в публикации [39]. Описание его отражено в пункте 3.1 настоящей работы. После чего проводят компактирование подготовленной порошковой смеси. Затем осуществляют спекание в пучках ускоренных электронов. После чего изделию придают заданную форму при помощи механической обработки. Поскольку, как уже было определено в ходе исследований, отражено в публикации [85] и зафиксировано в пункте 2.2.1 настоящей работы, механическая обработка приводит к наведению в приповерхностных слоях керамики на основе частично стабилизированного иттрием диоксида циркония моноклинной фазы, после проведения обработки спеченного изделия, следует осуществлять нормализующий отжиг полученного изделия при температуре 1000°C с целью восстановления состава приповерхностных слоев. Технологическая схема представлена на рисунке 3.13.

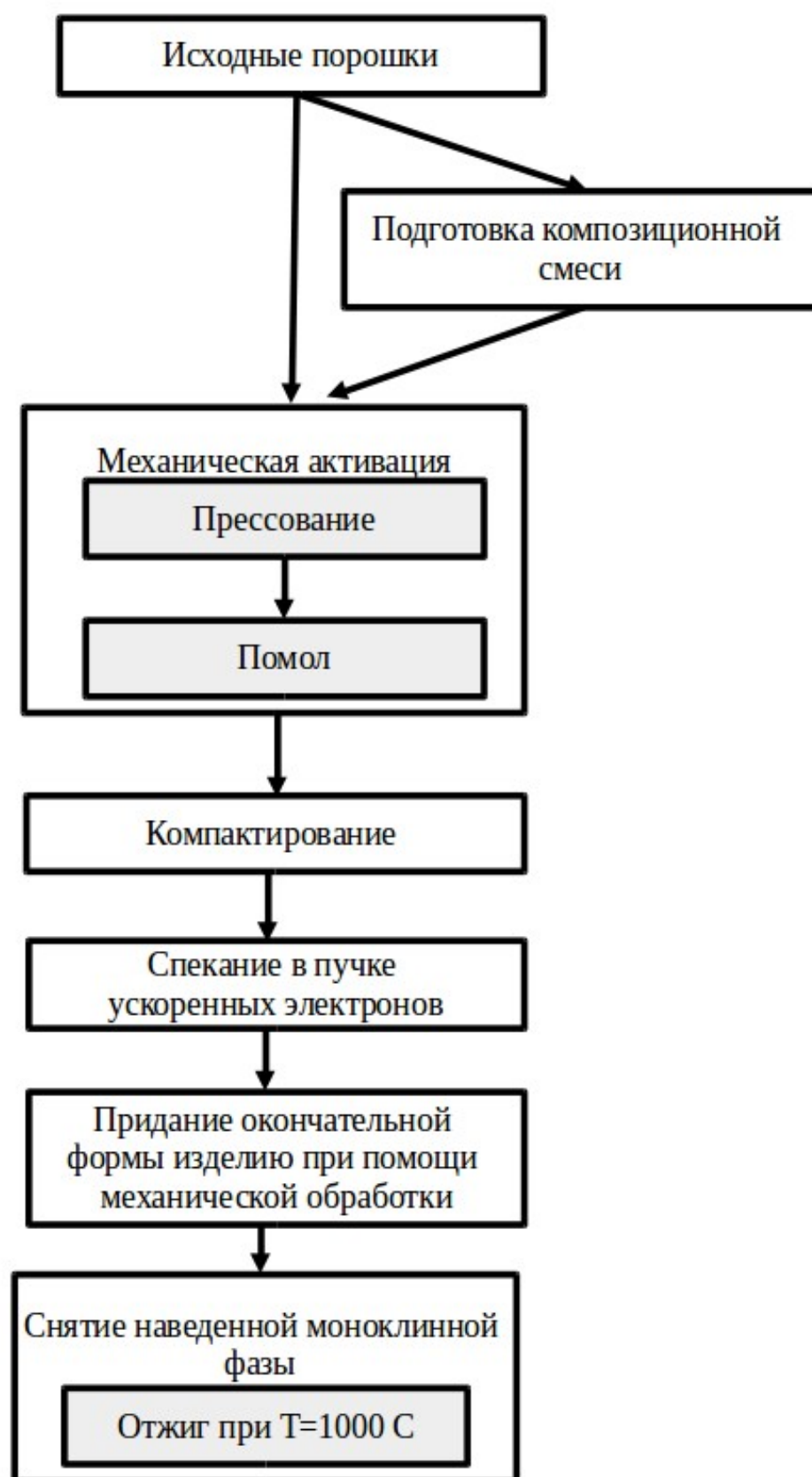


Рисунок 3.13. Технологическая схема радиационно-термического спекания керамики на основе диоксида циркония.

3.6 Выводы по главе 3

Результаты проведенных работ по исследованию фазовой стабильности материалов на основе ультрадисперсных порошков диоксида циркония, по исследованию методом дилатометрии влияния давления прессования и температуры спекания на кинетику уплотнения компактов, а также по анализу свойств керамик, спеченных в пучке ускоренных электронов, позволяют сделать следующие выводы:

1. Установлено, что увеличение пористости композиционной керамики системы ($\text{ZrO}_2\text{-3Y}$) - Al_2O_3 при одновременном снижении размера зерен $t\text{-ZrO}_2$ не вызывает кардинального ускорения процессов ее фазовой деградации.

2. Увеличение времени механической активации порошковой смеси в планетарной мельнице не приводит к повышению плотности готовой керамики, несмотря на заметный рост плотности компактов.

3. В лабораторных условиях наилучшим способом механической активации порошковой смеси оказался алгоритм, представляющий собой предварительную отпрессовку исходных порошков при повышенном давлении с последующим помолом. Несмотря на небольшую плотность прессовок, данный способ показал максимальную эффективность, применимо к физико-механическим параметрам спеченной керамики.

4. Кинетическая устойчивость композита ($\text{ZrO}_2\text{-Y}$) - Al_2O_3 в первую очередь зависит от содержания иттрия в тетрагональной решетке диоксида циркония.

5. Уменьшение молярного содержания оксида иттрия в циркониевой фазе пористого композита приводит к резкому ускорению процессов его низкотемпературного старения.

6. В температурном диапазоне $T=(30\text{-}600)^\circ\text{C}$ в состаренном композите протекают обратимые полиморфные $m\leftrightarrow t$ переходы, которые сопровождаются объемной инверсией материала. Температурное положение мартенситных точек этих переходов изменяется с увеличением времени старения керамики, смещаясь в сторону повышенных температур.

7. Высокая склонность наночастиц к агломерированию вызывает сложности

с получением высокой однородности материала при компактировании, что усугубляется повышением давления прессования, которое ведет к повышению неоднородности пор, что связано с разрушением агломератов, что, в свою очередь, приводит к возникновению дополнительной межатомной пористости и нарушению регулярности упаковки агломератов. Кроме того, уже на стадии прессования может формироваться система закрытых газонаполненных пор.

8. В связи с основной особенностью спекания УДП, заключающейся в протекании начальной стадии уплотнения, в течение которой происходит образование шейки между соседними контактирующими частицами и их перегруппировка, наноразмерные порошковые прессовки обладают особой быстротой уплотнения на этой стадии за счет скольжения маленьких зерен друг относительно друга вдоль границы зерна, достигая минимума зернограничной энергии. В случае, когда компакт обладает не очень высокой плотностью, этот процесс проходит более эффективно, что позволяет частично сгладить неоднородность, вызванную неравномерным распределением материала во время компактирования. В плотных образцах протекание данного процесса затруднено, что ведет к возникновению «запечатанных» микрообъемов материала с неоднородной плотностью, понижающих общую плотность керамики и образующих крупные закрытые поры.

9. Удаление пор из материала — одна из самых больших проблем, поскольку при иротермической выдержке расширение газа в них приводит к снижению качества усадки образцов, что и является причиной более низкой плотности керамики, спеченной из более плотных компактов.

10. В режиме нагрева спекание композиционной керамики протекает в несколько стадий, которые тесно связаны с протекающими при этом структурно-фазовыми преобразованиями в композиционной порошковой смеси ZrO_2 (Y) — Al_2O_3 .

11. Определяющий вклад в усадку композита при нагреве вносят высокотемпературные стадии с максимальной скоростью уплотнения $T=1250^{\circ}C$ и $T=1550^{\circ}C$.

12. При использовании температур обжига $T > 1500^{\circ}\text{C}$ и длительных изотермических выдержках в корундо-циркониевой керамике развиваются негативные процессы, приводящие к нежелательным явлениям расширения керамики в процессе изотермической выдержки и ее растрескивания при охлаждении.

13. При оптимальном режиме спекания ультрадисперсных плазмохимических порошков $\text{ZrO}_2(\text{Y})\text{-Al}_2\text{O}_3$ получена композиционная керамика с пористостью порядка (7-8) %, и микротвердостью на уровне 12 ГПа. Средний размер зерен и кристаллитов при этом составлял около (960 ± 40) нм и (57 ± 4) нм, соответственно.

14. Установлено существенное (почти на 200°C) снижение температуры при радиационно-термическом спекании компактов, изготовленных из порошка TZ-3Y-E, по сравнению с традиционным методом обжига.

15. Керамика, спеченная в пучке ускоренных электронов при $T = 1200^{\circ}\text{C}$, характеризуется повышенными значениями плотности, микротвердости и меньшим размером зерна по отношению к оптимальному режиму термического спекания материала.

Глава 4 Технология радиационно-термического модифицирования поверхности циркониевой керамики

4.1 Исследование влияния обработки поверхности сильноточным импульсным пучком низкоэнергетичных электронов на микроструктуру и физико-механические свойства керамики на основе диоксида циркония

Формирование в керамических материалах структур, в которых приповерхностные слои имеют физико-механические свойства, отличные от общего объема керамики является актуальной в настоящее время (ссылки на литературу). Одним из подходов ее решения является изменение структуры поверхности при помощи концентрированных пучков заряженных частиц. Перспективным для использования в этом направлении являются методики обработки поверхности, в основе которых лежит применение сильноточных импульсных пучков низкоэнергетических электронов (СИПНЭ). Облучение керамических материалов пучками данного типа приводит к условиям, в которых происходит резкое повышение температуры на его поверхности вплоть до плавления приповерхностных слоев, что приводит к тепловому удару и возникновению в объеме материала волны сильных термических напряжений. Быстрое охлаждение приводит к закалочным явлениям и высокоскоростной кристаллизации расплавленной зоны. Согласно литературным данным (погуглить источники литературы из статьи), в исследованиях данной проблемы для металлов и сплавов протекание данных процессов может приводить к изменению структурного состояния приповерхностных слоев обрабатываемого материала.

Помимо этого в работах [3, 76, 77] было установлено, что применение СИПНЭ также позволяет управлять прочностными свойствами и фазовым составом приповерхностных слоев корундо-циркониевой керамики $ZrO_2(Y)-Al_2O_3$, представляющий собой сплав оксида алюминия и зерен частично стабилизированного оксидом иттрия диоксида циркония. Необходимость понимания процессов, проходящих в каждой из слагающих композит фаз, обоснована тем, что итоговые свойства облученного СИПНЭ композита

определяется совокупностью процессов, протекающих в каждой из составляющих его фаз.

Была исследована керамика на основе диоксида циркония следующего состава: (в моль %) $97\text{ZrO}_2 - 3\text{Y}_2\text{O}_3$, состоящая из ультрадисперсных порошков, полученных плазмохимическим способом. Компактирование осуществлялось статическим одноосным прессованием. Образцы представляли собой таблетки с пикнометрической плотностью $\rho = 4.8 \text{ g/cm}^3$ и пористостью порядка 25%.

Перед воздействием СИПНЭ поверхность образцов доводилась до зеркального состояния путем полировки. Само облучение образцов проводилось на разработанном в институте сильноточной электроники (ИСЭ СОРАН) ускорителе SOLO при давлении атмосферы $P = 10^{-2} \text{ Pa}$. Технические характеристики данного ускорителя представлены в разделе 2.8 настоящей работы. Обработка материала производилась одиночными импульсами пучка электронов с энергией ускоренных электронов $E = 20 \text{ keV}$, плотностью тока в импульсе – 18 A/cm^2 , длительность импульса – $50 \text{ }\mu\text{s}$. Плотность энергии в импульсе, соответствующая данным параметрам $W_{\text{и}} = 18 \text{ J/cm}^2$. Количество импульсов электронного пучка равнялось $N = 8$. Частота следования импульсов 0.3 Hz . Согласно приближенным оценкам, выбранными режимами облучения обеспечивается локальный нагрев приповерхностных слоев керамики до температуры плавления и выше, что гарантировало эффективное протекание процессов его модификации.

Исходя из визуальных наблюдений, обработка пучком электронов приводит к появлению на поверхности керамики черной окраски, что означает стимуляцию облучением десорбции кислорода из оксидной керамики, увеличивающую ее кислородную нестехиометрию [129, 130].

На рисунке 4.1.а,б приведены микрофотографии поверхности керамики до и после воздействия электронного пучка, которые были получены с использованием сканирующей электронной микроскопии (СЕМ), на микроскопе Hitachi TM-1000.

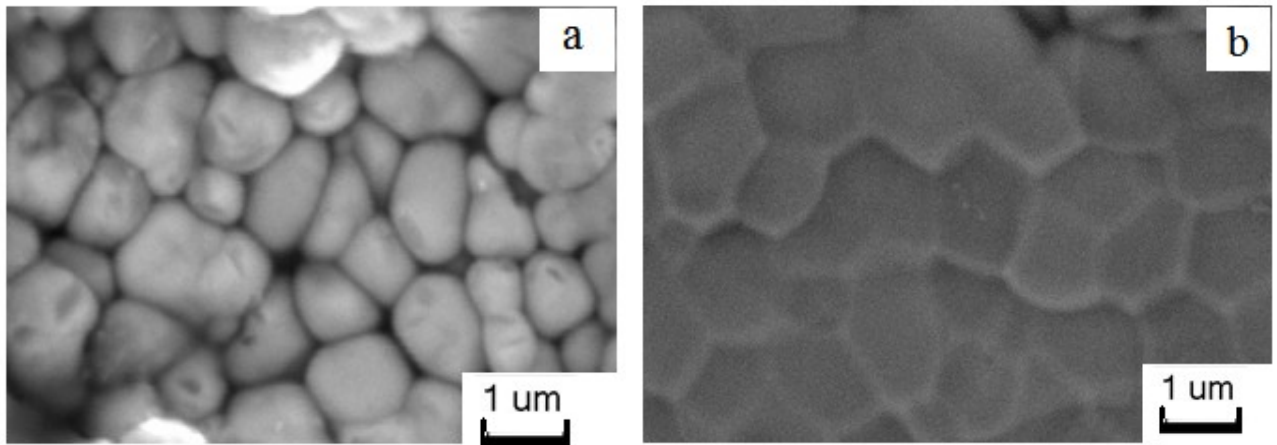


Рисунок 4.1 – Микрофотографии поверхности циркониевой керамики до (а) и после (б) электронной обработки

В исходном состоянии (рисунок. 4.1.а) зерна в приповерхностных слоях керамики отчетливо видны, граница между ними хорошо выражена, видна развитая система межзеренных пор. Средний размер зерен, согласно результатам обработки фотографий методом секущих составляет $l_{cp} \sim 1.1 \text{ } \mu\text{m}$. Электронная обработка приводит к заметному изменению рельефа поверхности керамики. Судя по характеру изменения поверхности керамики после облучения СИПНЭ (рисунок 4.1.б), оно приводит к оплавлению приповерхностных слоев циркониевой керамики, что в свою очередь делает плохо выраженной зеренную структуру. Вместе с этим, исчезает межзеренная система пор и происходит увеличение среднего размера зерна ($l_{cp} \approx 1.4 \text{ } \mu\text{m}$).

Самое большое влияние облучение СИПНЭ на состояние приповерхностных слоев циркониевой керамики выявлено при исследовании микрофотографий поперечного излома образца (рисунок 4.2).

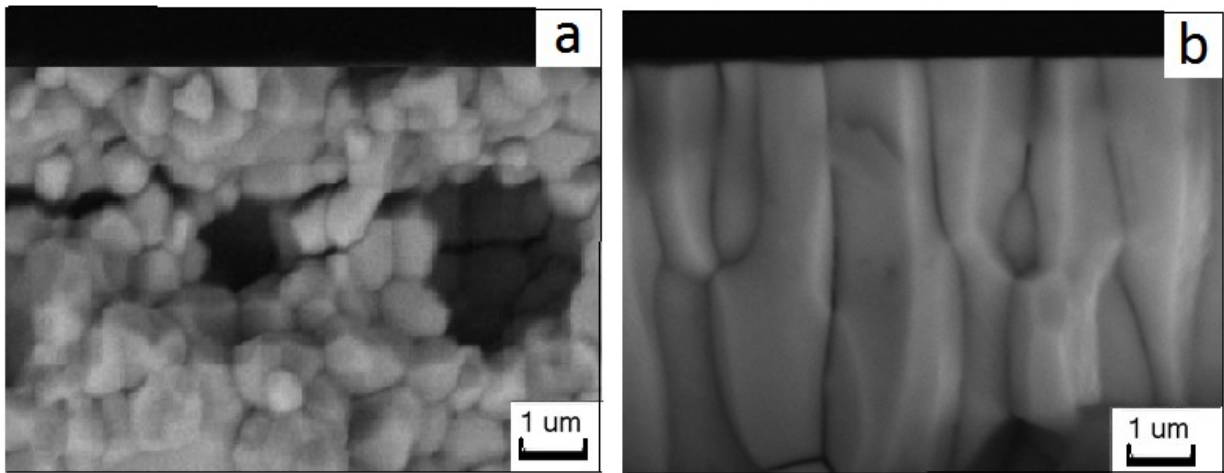


Рисунок 4.2 – Поперечный излом циркониевой керамики до (а) и после (b) электронной обработки

Как видно из рисунка 4.2, модификация керамики пучком электронов приводит к существенному изменению размера и формы зерен (рисунок 4.2.б), по сравнению с керамикой в исходном виде (рисунок 4.2.а). Форма зерен в оплавленной в результате облучения зоне оказывается вытянутой в направлении поверхности. Размер зерен в поперечнике в среднем составляет $\approx 1.4 \mu\text{m}$. Измерение в продольном направлении показало, что основное число зерен имеет размер примерно $7 \mu\text{m}$, но при этом встречаются и отдельные зерна, которые имеют кратно меньший продольный размер. Анализ представленных на рисунках 4.1 и 4.2 изображений говорит о заметном укрупнении зерен керамики в приповерхностных слоях после обработки пучком ускоренных электронов, несмотря на сильный (в 5-6 раз относительно исходного состояния) рост зерен в продольном направлении, средний поперечный размер зерен меняется незначительно (от 0 до 30%), а толщина измененного под воздействием СИПНЭ слоя составляет 7-8 μm .

Структурно-фазовый состав модифицированной СИПНЭ поверхности керамики исследовался рентгенофазовым анализом при помощи дифрактометра ARL X'tra с использованием монохроматизированного $\text{Cu K}\alpha$ излучения. Результаты приведены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 Структурно-фазовые характеристики циркониевой керамики до и после электронной обработки.

	Фазовый состав, масс %	D_t , nm	R_1 , μm	R_2 , μm
До облучения	(75 t–25 m) ZrO_2	58	1.1	1.1
После облучения	t– ZrO_2	176	1.4	7

Согласно данным, представленным в таблице 4.1, видно, скорость перехода моноклинной фазы (m) в тетрагональную фазу (t) увеличивается под воздействием облучения керамики СИПНЭ, причиной этого является создание нестехиометрических вакансий кислорода.

Также облучение керамики пучками электронов влияет и на субструктурные характеристики материала. Как известно, зерна керамик не монолитны и имеют внутри себя собственную субструктуру, состоящую из отдельных субзерен, отделенных друг от друга малоугловыми границами. Определение размеров кристаллитов (субзерен) тетрагонального диоксида циркония (D_t) осуществлялось на основе данных, полученных при помощи рентгенофазового анализа. Обработка их проводилась при помощи полнопрофильного методом Ритвельда с использованием программного комплекса Powder Cell 2.4.

Как видно по данным, представленным в таблице 3.6, облучение керамики на основе диоксида циркония пучками электронов ведет к увеличению кристаллитов, что в свою очередь свидетельствует о том, что вместе с ростом зерен, увеличивается размер и кристаллитов [131, 132].

Помимо влияния облучения СИПНЭ на микроструктуру, был проведен анализ воздействия облучения приповерхностных слоев керамики на основе диоксида циркония и на микротвердость (H_v). Определение микротвердости осуществлялось при помощи микротвердомера ZHV1M фирмы Zwick (Германия) при нескольких значениях нагрузки на индентор. Статистическая обработка полученных экспериментальных данных осуществлялась в программе «Обработка экспериментальных данных микротвердости, полученных методом Виккерса» (раздел 2.3 настоящей работы). Результаты анализа представлены на рисунке 4.3.

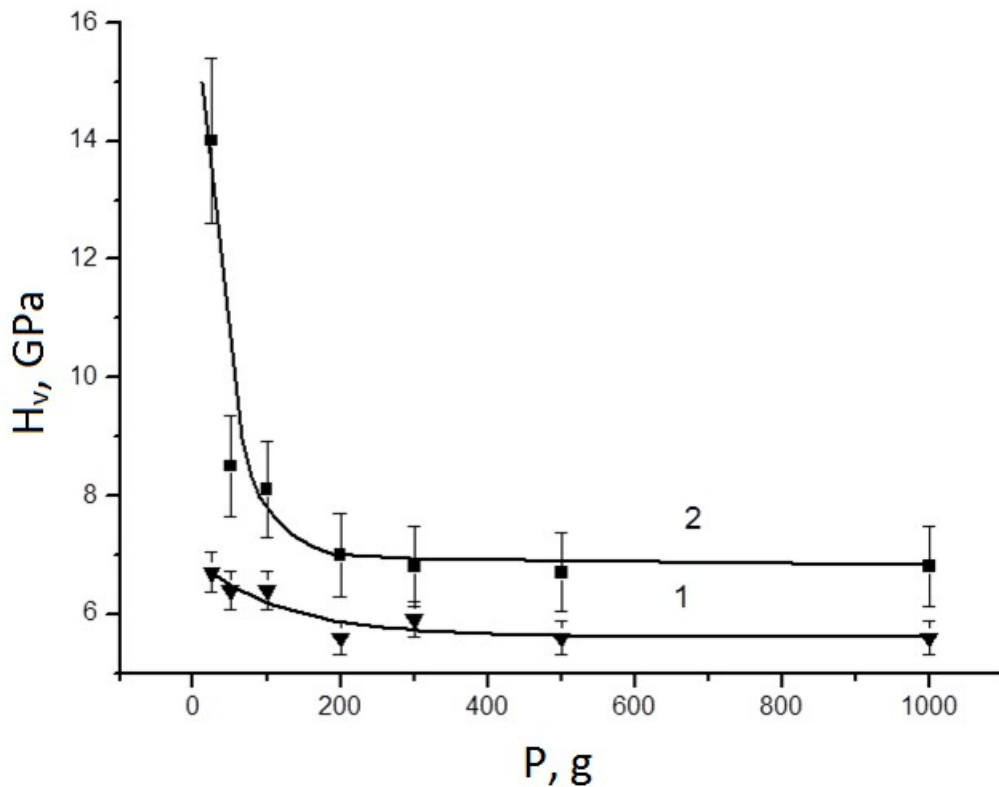


Рисунок 4.3 – Зависимость микротвердости композиционной керамики на основе диоксида циркония от нагрузки на индентор до (кривая 1) и после (кривая 2) обработки электронным пучком.

Как видно из рисунка 4.3, исследуемая керамика в исходном состоянии обладает пониженным значением микротвердости (рисунок 4.3, кривая 1) относительно облученной керамики (рисунок 4.3, кривая 2), что связано с довольно высоким процентом ее открытой пористости, так как пористая структура за счет пустот облегчает возможность уплотнения локальных объемов вещества при внедрении индентора, в то время как после электронной обработки пространство пор практически минимально. Кроме того, построенная на основе экспериментальных данных, зависимость $H_v = f(P)$ имеет резко выраженный характер. Величина нагрузки при определении микротвердости изменялась в пределах $P=(0,025-1000)$ г, соответствующие глубины приготовления изменялась в пределах $h=0.8-4$ μm , из чего можно сделать вывод о том, что толщина слоя, упрочненного СИПНЭ составляет не менее 4 мкм. Данный эффект увеличения

прочности циркониевой керамики после облучения ее электронным пучком определенно не связан с увеличением размеров зерен и субзерен, так как в тех же размерных рамках действие размерного фактора обычно приводит к понижению микротвердости. Поэтому радиационное модифицирование прочностных свойств циркониевой керамики мы связываем с протеканием в условиях электронной обработки процессов, которые изменяют дефектное состояние керамической структуры. Согласно данным результатам электронной микроскопии, плавление электронным пучком приповерхностных слоев керамики сопровождается их существенным уплотнением. Уменьшение пористости модифицированных слоев, безусловно, должно вызывать рост величины H_v .

Таким образом, установлено, что электронная обработка вызывает формирование в приповерхностной области циркониевой керамики специфической микроструктуры, которая состоит из более крупных зерен, ориентированных по направлению к поверхности, размеры которых в продольном и поперечном направлениях отличаются примерно в 5 раз. При этом по сравнению с исходным состоянием модифицированный электронным пучком приповерхностный слой характеризуется повышенным значением микротвердости.

4.2 Исследование влияния модификации поверхности при помощи импульсного пучка ионов углерода с энергиями 200 кэВ на микроструктуру и физико-механические свойства керамики на основе диоксида циркония

Согласно литературному обзору, помимо обработки поверхности керамики электронным пучком, также большую актуальность имеет обработка керамик пучками ионов. В настоящей работе проведено исследование влияния обработки поверхности циркониевой керамики пучками ионов углерода на свойства приповерхностных слоев.

Исследовалась циркониевая керамика состава (моль%) $97\text{ZrO}_2\text{-}3\text{Y}_2\text{O}_3$, спеченная из ультрадисперсных порошков, полученных плазмохимическим способом типа ПЦИ-8. Ионный пучок C^+ имел следующие параметры: энергия

ускоренных ионов составляла $E=200$ кэВ, длительность импульса тока $\tau_{\text{и}}=100$ нс, плотность тока в импульсе $j_{\text{и}}=40$ и 150 А/см². Скважность составляла 8 с. Указанным характеристикам соответствовала плотность энергии в импульсе $W_{\text{и}}=0,8$ и 3 Дж/см². Обработка проводилась серией из 50 импульсов с перерывом в 5 минут. Общее количество импульсов составляло $N=100$ и 300 . При плотностях тока $j_{\text{и}}=40$ и 150 А/см² во время действия импульса в образец имплантируется $2,5 \cdot 10^{13}$ и $9,4 \cdot 10^{13}$ ионов углерода, соответственно.

Как и в других частях данной работы, структурно-фазовое состояние приповерхностных слоев облученной керамики отслеживали методами рентгенофазового анализа (РФА) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Элементный состав определяли методом вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС). Статическую электрическую проводимость модифицированных слоев измеряли в интервале температур $T=25-250$ °С двухзондовым методом сопротивления растекания. Механические характеристики керамики исследовали методами микро и наноиндентирования.

На основании проведенных исследований установлено [133-136], что обработка керамики мощным импульсным пучком ускоренных ионов C^+ приводит к оплавлению поверхностного слоя. Результаты микроскопических исследований поперечного сечения образца, приведенные на рисунке 4.4, показывают, что зона проплавления составляет около 3 мкм. На некоторых участках этой зоны проявляется ее микроструктура. Видно, что по своей форме зерна в приповерхностной области и объема образца отличаются друг от друга. В приповерхностных слоях они вытянуты по направлению к поверхности. При этом размеры зерен в продольном и поперечном направлениях отличаются почти в 4 раза.

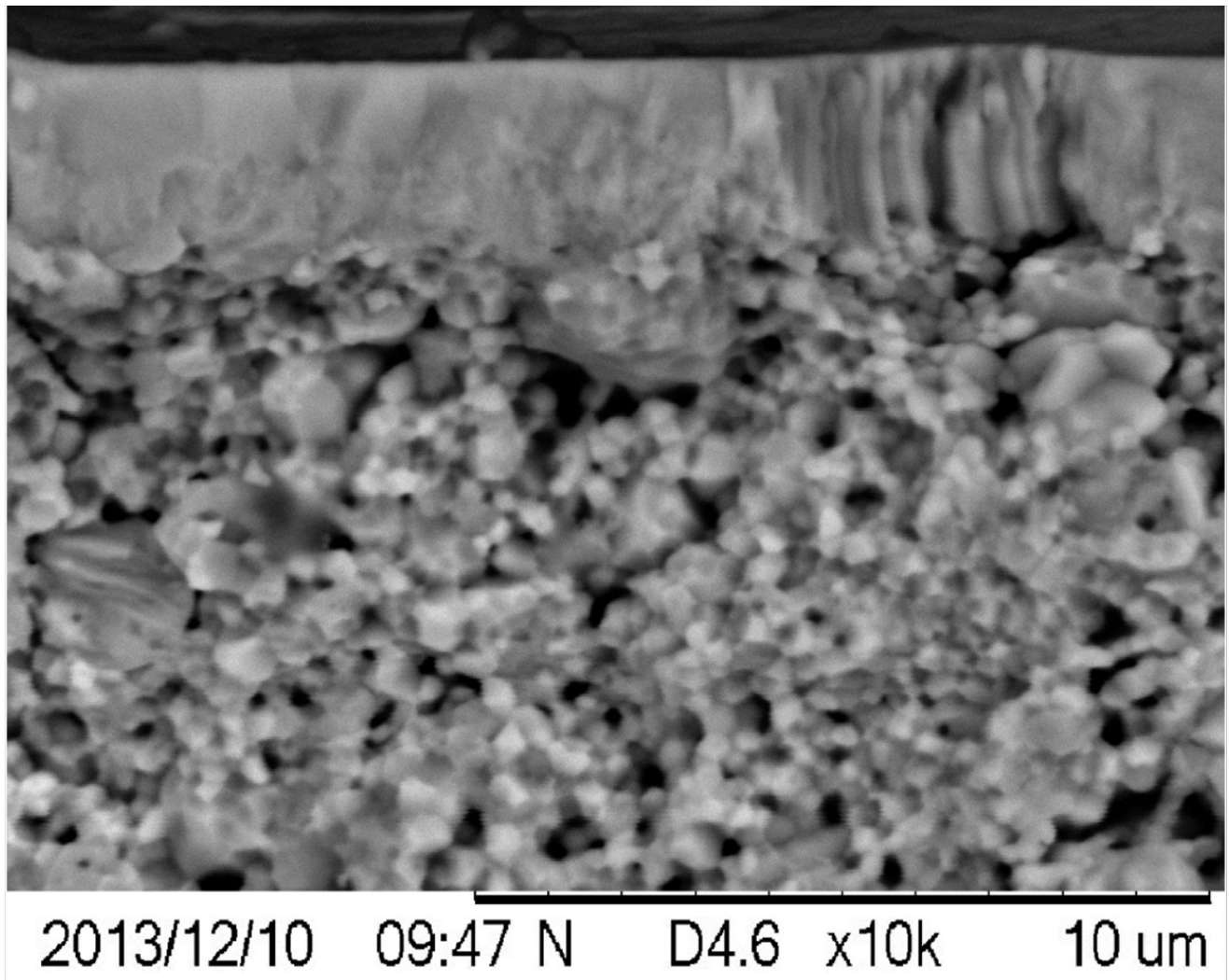


Рисунок 4.4 – Микрофотография поперечного излома циркониевой керамики после ионной обработки

На рисунке 4.5. представлены измеренные методом ВИМС глубинные профили распределения имплантированных в образец ионов C^+ , а также собственных ионов кислорода в приповерхностном слое керамики. Концентрация имплантированных частиц плавно убывает по мере увеличения расстояния от поверхности. Данная зависимость отличается от рассчитанного по программе TRIM профиля, который имеет кривой с максимумом. Это несоответствие является результатом влияния диффузионных процессов на формирования профиля имплантированных частиц при облучении образцов МИП.

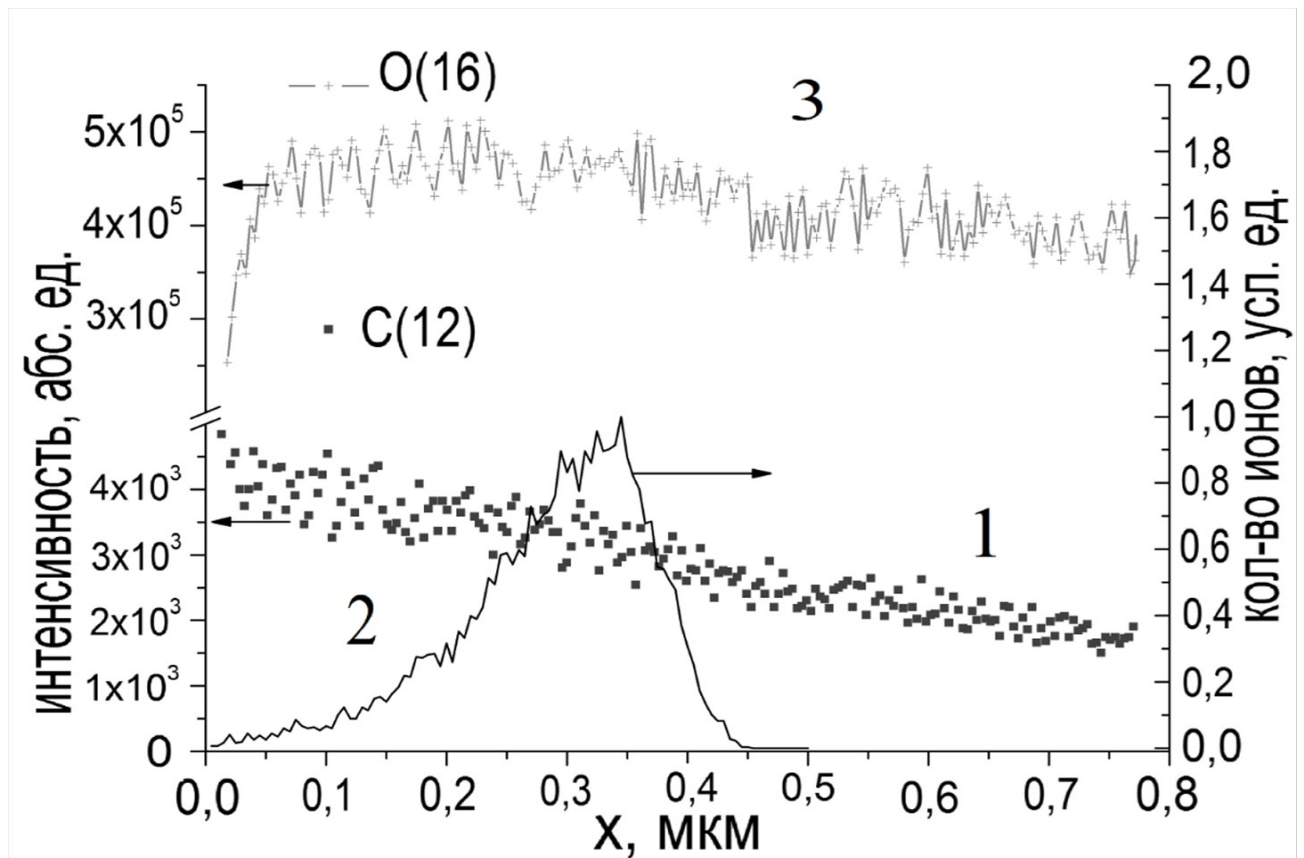


Рисунок 4.5 - Глубинные профили распределения ионов кислорода (кривая 3) и имплантированных ионов углерода (1 – эксперимент; 2 – расчет) в приповерхностных слоях керамики

Из данных, приведенных на рисунке 4.5, видно, что приповерхностные слои облученной керамики характеризуются дефицитом кислорода. Бомбардировка ускоренными ионами поверхности оксидного материала приводит к разрыву связи ионов кислорода с металлом и преимущественной десорбции кислорода при его низком парциальном давлении. Тем самым нарушается стехиометрия поверхностного слоя по кислороду. Согласно результатам РФА (таблица 4.2) имплантация в приповерхностный слой керамики ионов углерода в количестве $3,1 \cdot 10^{19} - 3,6 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ не сопровождалась образованием новых примесных фаз. Однако из данных, приведенных в таблице видно, что при больших дозах облучения МИП наблюдается образование большого количества фазы диоксида циркония с кубическим упорядочиванием. Максимальное содержание кубической фазы в образцах имело место при флюенсе (f) ускоренных ионов $f = 2,8 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$.

Следует также отметить тот факт, что обработка керамики МИП вызывает существенное уменьшение размеров ОКР присутствующих в материале фаз. Причем размер ОКР фазы $c\text{-ZrO}_2$ составляет всего 15 нм. Таким образом, установлен факт образования при ионном облучении в приповерхностном слое циркониевой керамики наноразмерных частиц кубической фазы. Основная причина стабилизации кубической фазы в диоксиде циркония заключается в образовании при ионной обработке высокой концентрации нестехиометрических вакансий кислорода.

Таблица 4.2 Структурно-фазовые и механические характеристики приповерхностных слоев керамики до и после ионной обработки

Режим обработки	Фазовый состав, масс. %	L_t , нм	$(\Delta d/d)_t \cdot 10^3$	L_c , нм	$(\Delta d/d)_c \cdot 10^3$	H_v , ГПа	H_N , ГПа	E , ГПа
До обработки	100 t - ZrO_2	101	0,2	-	-	10,6	14,5	231
$W_{и}=0,8 \text{ Дж/см}^2$, $N=300$	100 t - ZrO_2	54	0,8	-	-	4,1	-	-
$W_{и}=3,0 \text{ Дж/см}^2$, $N=100$	(57 t+30 c) ZrO_2	34	1,4	15- 20	2,3	6,1	9,8	157
$W_{и}=3,0 \text{ Дж/см}^2$, $N=300$	(79 t+21c) ZrO_2	33	1,3	-	-	5,1	-	-

Примечание: L_t , L_c - размер областей когерентного рассеяния (ОКР) рентгеновских лучей тетрагональной (t) и кубической (c) фаз, соответственно; $(\Delta d/d)_t$, $(\Delta d/d)_c \cdot 10^3$ - величина микроискажений t и c решетки ZrO_2 , соответственно; H_v , H_N , E - микротвердость, нанотвердость и модуль Юнга, соответственно.

Результаты, приведенные в таблице 4.2, свидетельствуют об изменении механических свойств приповерхностных слоев циркониевой керамики после ионной обработки. Облучение приводило к уменьшению значений микротвердости, нанотвердости, и модуля Юнга. Это указывает на увеличение пластичности модифицированного МИП слоя по сравнению с исходным его состоянием.

4.3 Исследование влияния модификации поверхности при помощи импульсного пучка ионов алюминия с энергиями 78 кэВ на микроструктуру и физико-механические свойства циркониевой керамики на основе диоксида циркония

Как уже обозначено в литературном обзоре, модифицирование механических свойств поверхности представляет значительный интерес для обработки керамики инструментального и конструкционного назначений. Согласно пункту 4.2, обработка циркониевой керамики мощным импульсным пучком ускоренных ионов углерода приводит к увеличению пластичности приповерхностных слоев керамики и, соответственно, снижению их твердости.

Дополнительно исследовано влияние облучения поверхности керамики на основе ультрадисперсных порошков диоксида циркония ускоренными ионами алюминия на их физико-механические свойства.

Образцы исследуемого материала представляли собой циркониевую керамику состава (моль%) $97\text{ZrO}_2\text{-}3\text{Y}_2\text{O}_3$. Облучение образцов осуществлялось ускоренными ионами алюминия с использованием вакуумно-дугового источника Mevva-5. Ru со следующими параметрами ионного пучка: энергия ускоренных ионов $E=78$ кэВ, плотность тока в импульсе $J_i=4\text{mA}/\text{cm}^2$, длительность импульса $\tau=250$ мкс, частота следования импульсов $f=5$ Гц. Флюенс ионного облучения составлял $f=10^{16}$ и 10^{17} ион/см².

На рис. 4.6 представлен измеренный методом ВИМС глубинный профиль распределения имплантированных в образец ионов Al^+ при дозе облучения 10^{17} ион/см².

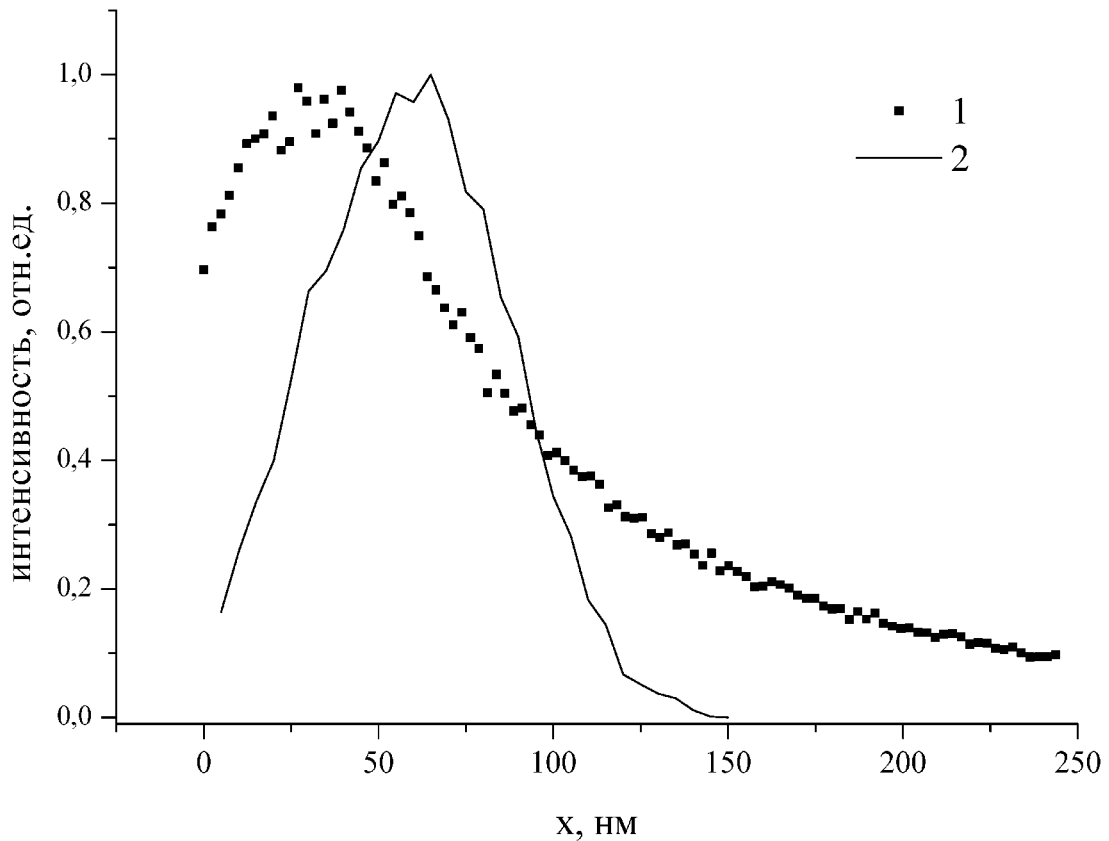


Рисунок 4.6. Профиль распределения имплантированных ионов Al (флюенс 10^{17} ион/см²) в образце ZrO_2 : 1 – экспериментальные данные; 2 – численный расчет методом Монте-Карло (программа TRIM)

Глубина внедрения ионов алюминия в образец достигала 250 нм (рис.4.6). Смещение максимума экспериментальной кривой глубинного распределения относительно расчетной кривой можно объяснить распылением поверхности материала. Съемка рентгенограмм в геометрии скользящего пучка рентгеновских лучей показала, что ионная имплантация не изменяла фазовый состав обрабатываемой поверхности керамики.

На рисунке 4.7.а,б представлены типичные P-h диаграммы, отображающие процесс индентации керамики до и после ионного облучения.

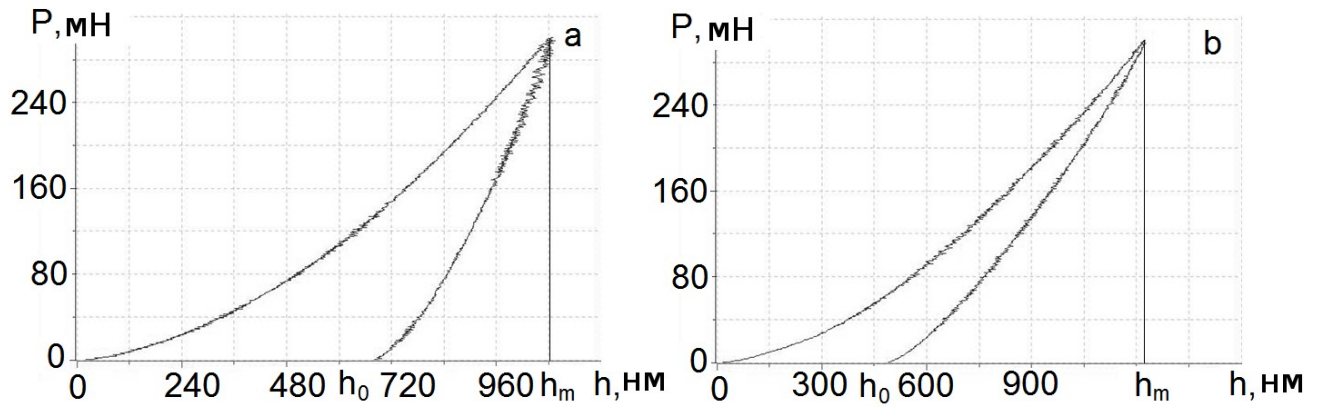


Рисунок 4.7 P-h диаграммы приповерхностных слоев циркониевой керамики до (a) и после (b) облучения ионами Al^{+} ($f=10^{17}$ ион/см²).

Из рисунка 4.7 видно, что остаточная глубина отпечатка h_0 после поднятия индентора значительно отличается от максимальной глубины внедрения индентора h_m . Данный факт указывает на активное протекание процессов восстановления материала в деформируемой области в режиме разгрузки.

Вклад их в изменение размера отпечатка можно оценить параметром $\alpha=h_m-h_0/h_m$. Определенные по методике Оливера и Фара нанотвердость H и модуль Юнга E , приведены в таблице 4.3

Таблица 4.3 Деформационные характеристики приповерхностных слоев керамики до и после ионной обработки

Флюенс	H , ГПа	E , ГПа	α	H/E	H^3/E^2 , ГПа
0	12,2	214	0,36	0,057	0,04
$f=10^{16}$ ион/ см ² .	15,5	106	0,58	0,146	0,33
$f=10^{17}$ ион/ см ²	15,2	97	0,61	0,156	0,37

Анализ приведенных на рисунке 4.7 кривых P-h и данных, представленных в таблице 4.3, показал, что ионная обработка существенно стимулирует протекание процессов восстановления материала в деформируемой области после поднятия индентора. Проведенные исследования показали, что имплантация ионов алюминия в приповерхностный слой циркониевой керамики приводит к увеличению нанотвердости, уменьшению модуля Юнга, а также увеличению параметров H/E и H^3/E^2 , характеризующих, как известно, стойкость материала к упругой и пластической деформации, соответственно [136-139].

4.4 Технологическая схема реализации модифицирования керамики на основе диоксида циркония радиационно-термическими методами

На основе проведенных исследований была составлена технологическая схема с рекомендациями по реализации модифицирования приповерхностных слоев керамики на основе диоксида циркония при помощи радиационно-термических методов. В схеме содержатся восемь основных блоков и одно ветвление.

Первым блоком схемы является подготовка исходной порошковой смеси. Затем следует механическая активация порошков путём прессования порошковой смеси при повышенном давлении с последующим помолом. Подробно этот процесс был исследован при подготовке данной работы и отражен в публикации [79]. Подробное описание его также отражено в пункте 2.2.6 настоящей работы. После чего идет стадия компактирования подготовленной порошковой смеси. Затем идет спекание в пучках ускоренных электронов. Так как, согласно литературным данным [23], максимально эффективной модификация будет в случае, когда обрабатываемое изделие имеет наивысший класс обработки поверхности, после спекания следует провести подготовку поверхности к модификации. Диоксид циркония химически и биологически нейтрален, поэтому основным способом обработки поверхности керамического изделия остается механическая обработка, после которой, как было обозначено в пункте 2.2.1 настоящей работы, следует провести нормализующий отжиг при температуре 1000°C. Последней стадией процесса модификации керамик на основе диоксида циркония является обработка поверхности изделия пучками ускоренных заряженных частиц. Это могут быть как ионы, так и электроны.

Блочное изображение схемы представлено на рисунке 4.8.

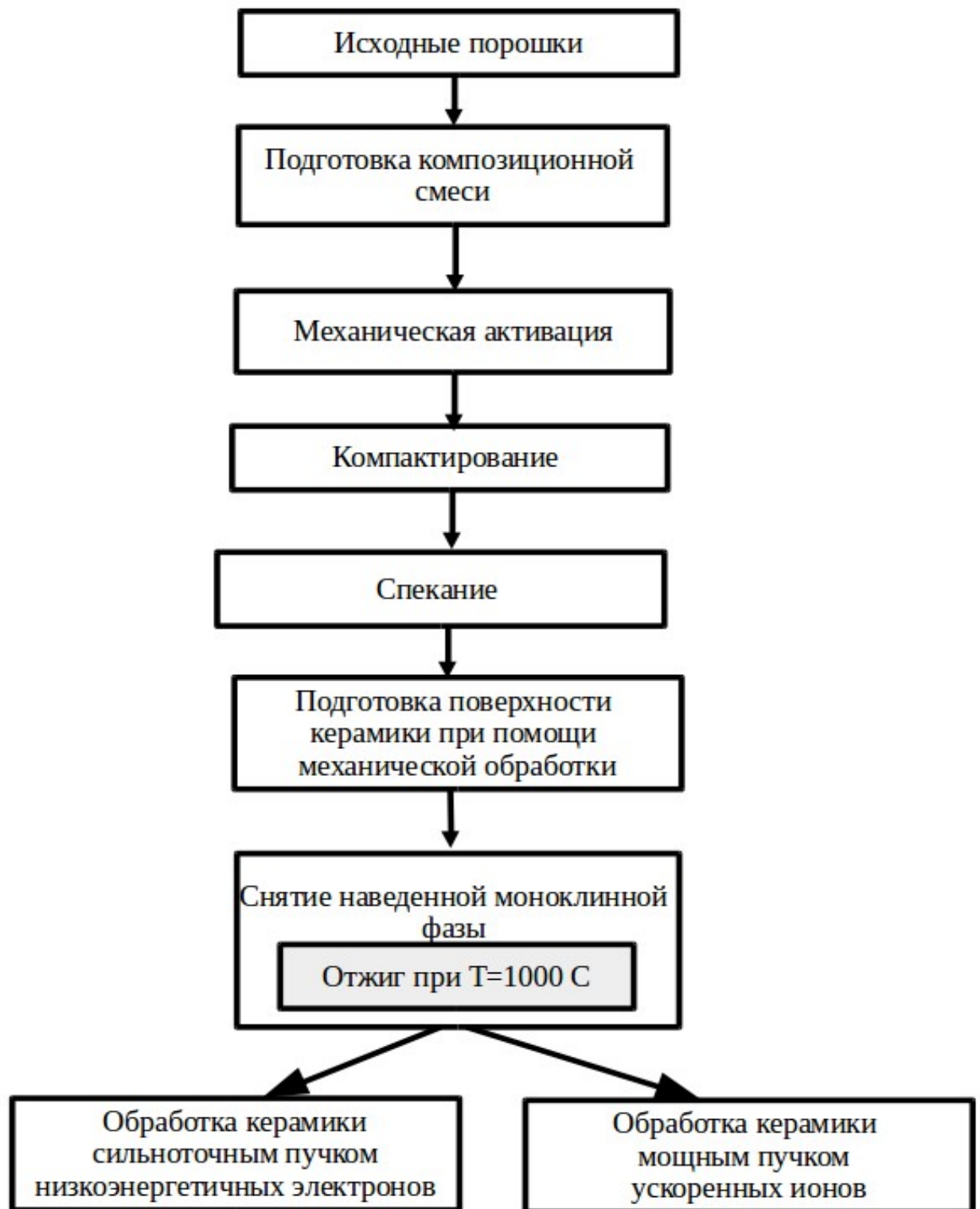


Рисунок 4.8 Технологическая схема реализации модифицирования керамики на основе диоксида циркония радиационно-термическими методами.

4.5 Выводы по главе 4

1. Установлено, что обработка поверхности керамики на основе диоксида циркония СИПНЭ вызывает формирование в приповерхностной области циркониевой керамики специфической микроструктуры, которая состоит из более крупных зерен, ориентированных по направлению к поверхности, размеры которых в продольном и поперечном направлениях отличаются примерно в 5 раз.

2. По сравнению с исходным состоянием модифицированная СИПНЭ керамика отличается повышенным значением микротвердости приповерхностного слоя.

3. Облучение циркониевой керамики мощным импульсным ионным пучком ионов углерода приводит к плавлению приповерхностного слоя. Последующая его кристаллизация сопровождается формированием в нем микроструктуры, которая в отличие от исходного состояния образца состоит из вытянутых по направлению к обрабатываемой поверхности зерен.

4. Воздействие на керамику пучка ионов углерода с импульсной плотностью энергии 3 J/cm вызывает существенное изменение фазового состава диоксида циркония вследствие образования в приповерхностных слоях образца высокотемпературной кубической модификации. Данный эффект обусловлен созданием в керамике в условиях ионного облучения высокой концентрации нестехиометрических вакансий кислорода.

5. Формирование в керамике ионно-модифицированных слоев, характеризующихся высоким уровнем кислородной нестехиометрии, сопровождается значительным увеличением их электрической проводимости на 3–4 порядка.

6. При обработке керамики МИП ускоренных ионов углерода происходит понижение численных значений таких механических характеристик приповерхностных слоев материала, как микротвердость, нанотвердость и модуль Юнга.

7. Облучение циркониевой керамики ускоренными ионами алюминия не изменяет фазовый состав приповерхностных слоев. После обработки поверхности

образца увеличилась нанотвердость керамики, модуль Юнга уменьшился. После облучения увеличилась стойкость приповерхностных слоев к упругой и пластической деформации

Заключение

Для достижения сформулированной цели и решения поставленных задач согласно принятой методологии работы по разработке технологических основ активационного спекания оксид-циркониевой керамики под воздействием потоков заряженных частиц были выполнены следующие исследования:

- исследовано влияние механической обработки поверхности керамики на основе диоксида циркония на точность определения фазового состава методом рентгенофазового анализа; разработаны методические указания по устранению этого влияния;
- исследованы способы предварительной обработки порошковой смеси перед этапом компактирования; определен оптимальный способ механоактивации порошком перед прессованием;
- исследованы процессы, протекающие в керамике при низкотемпературном старении;
- разработана и изготовлена ячейка для высокотемпературного спекания керамики в условиях непрерывного электронного пучка;
- методом дилатометрии исследованы процессы усадки керамики на основе диоксида циркония;
- проведены эксперименты по спеканию керамики на основе диоксида циркония в непрерывном пучке электронов;
- исследовано влияние на свойства приповерхностных слоев керамики на основе диоксида циркония воздействия сильнофокусированного пучка низкоэнергетичных электронов и обработки поверхности мощными ионными пучками.

В результате выполненного исследования были установлены наиболее важные научные факты, состоящие в том, что механическая обработка поверхности керамики на основе частичностабилизированного оксидом иттрия диоксида циркония с использованием крупнозернистых абразивных материалов приводит к переходам из метастабильной благодаря добавкам оксида иттрия тетрагональной фазы диоксида циркония в стабильную низкотемпературную моноклинную фазу. При этом, были определены размеры зоны, в которой

происходили эти переходы. Оказалось, что, вопреки мнению, сложившемуся на основе исследований проведенных ранее, наведение при шлифовке моноклинной фазы происходит не по всему объему материала, а носит приповерхностный характер. На основе этих исследований были разработаны меры по нейтрализации данного влияния.

Плотность компактов и готовой керамики в случае разных типов предварительной обработки порошковой смеси ведет себя по-разному. При этом прямой зависимости плотности готовой керамики от плотности компакта тоже не наблюдается. Кроме того увеличение времени при обработке в мельнице планетарного типа не всегда ведет к повышению качества спеченной керамики.

Увеличение пористости композиционной керамики системы $(\text{ZrO}_2\text{-3Y}) - \text{Al}_2\text{O}_3$ при одновременном снижении размера зерен $t\text{-ZrO}_2$ не вызывает кардинального ускорения процессов ее фазовой деградации. При этом существует зависимость кинетической устойчивости композита $(\text{ZrO}_2\text{-Y}) - \text{Al}_2\text{O}_3$ от содержания иттрия в кристаллической решетке стабилизированного тетрагонального диоксида циркония. Это подтверждается и тем, что при уменьшении молярного содержания оксида иттрия в диоксид циркониевой фазе корундо-циркониевой керамики приводит к форсированию в нем процессов низкотемпературного старения.

Благодаря проведенному термическому анализу усадки композиционной керамики на основе диоксида циркония методом линейной дилатометрии, было определено, что в случае термического спекания в двухстадийном режиме, основная усадка происходит на стадии нагрева до рабочей температуры, а длительная изотермическая выдержка может привести к дополнительному термическому расширению материала и последующему его растрескиванию.

Согласно проведенному сравнительному анализу керамик, спеченных традиционным способом и в непрерывном пучке электронов, в случае керамики спеченной радиационно-термически наблюдается снижение температуры спекания примерно на 200°C . Кроме того, керамика, спеченная при том же температурном режиме, что и керамика спеченная термически, обладает большей

плотностью и микротвердостью.

Под воздействием потоков заряженных частиц, происходят изменения верхнего слоя керамики с образованием в приповерхностных слоях специфической структуры

Основные выводы

1. Механическая обработка поверхности диоксида циркония приводит к появлению моноклинной фазы в приповерхностных слоях керамики на основе стабилизированного тетрагонального диоксида циркония, что заметно влияет на корректность определения фазового состава объемных слоев материала методом рентгенофазового анализа. Для устранения наведённой фазы необходимо проводить полировку или проводить нормализующий отжиг, температура которого была определена экспериментальным путем в текущем исследовании и керамики состава $\text{ZrO}_2\text{-3Y}_2\text{O}_3$ оказалась равной 1000°C . Второй способ является наиболее предпочтительным, поскольку не требует выполнения трудоемких операций, и не происходит потери материала, что произошло бы при механической полировке.

2. Способность к компактированию УДП возрастает при проведении операции механоактивации. Оптимальное время активации в планетарной мельнице 15 минут. Увеличение времени механической активации порошковой смеси в планетарной мельнице не приводит к повышению плотности готовой керамики, несмотря на заметный рост плотности компактов. Для улучшения прессуемости целесообразно проводить операцию компактирования при повышенном давлении перед проведением обработки в планетарной мельнице.

3. Старение циркониевой керамики зависит от изменения фазового состава во время хранения. Увеличение пористости композиционной керамики системы $(\text{ZrO}_2\text{-3Y})\text{-Al}_2\text{O}_3$ при одновременном снижении размера зерен $t\text{-ZrO}_2$ не вызывает кардинального ускорения процессов ее фазовой деградации. Основную роль в данном процессе играет содержание стабилизирующей добавки в виде оксида иттрия в циркониевой фазе композита. Уменьшение молярного содержания которой приводит к резкому ускорению процессов его низкотемпературного старения.

4. Эффективность уплотнения компактов из УДП стабилизированного циркония во время термической обработки определяется плотностью компактов. Линейной зависимости от плотности при этом не наблюдается. В связи с основной

особенностью спекания УДП, заключающейся в протекании начальной стадии уплотнения, в течение которой происходит образование шейки между соседними контактирующими частицами и их перегруппировка, наноразмерные порошковые прессовки обладают особой быстротой уплотнения на этой стадии за счет скольжения маленьких зерен друг относительно друга вдоль границы зерна, достигая минимума зернограницной энергии. Если компакт обладает не очень высокой плотностью, этот процесс проходит более эффективно, что позволяет частично сгладить неоднородность, вызванную неравномерным распределением материала во время компактирования. В плотных образцах протекание данного процесса затруднено, что ведет к возникновению «запечатанных» микрообъемов материала с неоднородной плотностью, понижающих общую плотность керамики и образующих крупные закрытые поры. Согласно проведенным исследованиям, для плазмохимических УДП диоксида циркония, превышение плотностью прессовки значения $2,65 \text{ г/см}^3$ приводит к заметному снижению плотности керамики, спеченной из этой прессовки. Именно расширение, на стадии изотермической выдержки содержащихся в них газов и сложность миграции закрытых пор к поверхности являются основными причинами меньшей плотности керамики, спеченной из более плотных компактов.

5. Спекание керамики в непрерывном пучке ускоренных электронов с энергией 1-4 МэВ налагает особые требования к используемому оборудованию. Как показали проведенные эксперименты, спекание керамики целесообразно проводить в термостатируемой ячейке с обязательным наличием дополнительного охлаждения. Необходимая оснастка была изготовлена. При спекании керамики на основе диоксида циркония в непрерывном потоке ускоренных электронов установлено существенное (почти на 200°C) снижение температуры при радиационно-термическом спекании компактов, изготовленных из порошка TZ-3Y-E, по сравнению с термическим спеканием. Исследования полученных образцов показали, что керамика, спеченная в пучке ускоренных электронов при $T=1200^\circ\text{C}$, характеризуется повышенными значениями плотности, микротвердости и меньшим размером зерна по отношению по сравнению с

керамикой, обжиг которой был проведен по оптимальному для резистивного спекания режиму.

6. Обработка поверхности керамики на основе диоксида циркония СИПНЭ с плотность тока электронов в импульсе 18 А/см^2 и выше формирует градиентную керамическую структуру с измененными по сравнению с глубинными слоями свойствами. В результате воздействия СИПНЭ приповерхностные слои приобретают блочную структуру с границами между блоков в виде трещин, которые распространены на глубину не более толщины оплавленного слоя. Микроструктура приповерхностного слоя изменяется, что проявляется в образовании вытянутых по направлению электронного воздействия зерен сечением $1,4 \text{ мкм}$ и длиной 7 мкм . При этом также замечено увеличение значение микротвердости приповерхностных слоев.

7. Облучение циркониевой керамики мощным импульсным ионным пучком по своей природе совпадает с воздействием СИПНЭ, т.е. обусловлено радиационно-тепловым воздействием. Обработка ионами углерода с плотностью энергии 3 Дж/см^2 и более в импульсе приводит к плавлению приповерхностного слоя. Ионное облучение циркониевой керамики приводит к нарушению стехиометрии по кислороду, что обусловлено образованием вакансий кислорода. В результате происходит изменение фазового состава являющегося причиной изменения фазового состава приповерхностных слоев, проявляющегося в виде присутствия на дифрактограммах отчетливых рефлексов, соответствующие кубической фазе диоксида циркония. После воздействия импульса облучения образца во время охлаждения идет рекристаллизация, приводящая к образованию в нем микроструктуры, которая в отличие от исходного состояния образца состоит из вытянутых по направлению к обрабатываемой поверхности зерен.

8. Формирование в керамике ионно-модифицированных слоев, характеризующихся высоким уровнем кислородной нестехиометрии, сопровождается значительным увеличением их электрической проводимости на 3–4 порядка. При этом происходит понижение численных значений таких механических характеристик приповерхностных слоев материала, как

микротвердость, нанотвердость и модуль Юнга.

9. Облучение циркониевой керамики ускоренными ионами алюминия не изменяет фазовый состав приповерхностных слоев, при этом обработка поверхности образца приводит к увеличению нанотвердости керамики, а также стойкость приповерхностных слоев к упругой и пластической деформации, и, соответственно, уменьшила модуль Юнга.

Список литературы

1. Анненков Ю.М. Физическая модель спекания и модифицирования керамики в высокочастотных и сверхвысокочастотных полях / Ю.М. Анненков , А.С. Ивашутенко // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2005. Т. 308. № 7. С. 30-35.
2. Патент РФ № 2315443.Способ спекания керамического изделия большого размера с использованием нагрева микроволновым излучением. Заявлено 22.06.2006. Опубликовано 20.01.2008.
3. Суржиков А.П. Модифицирование свойств циркониевой керамики сильноточным пучком низкоэнергетических электронов / А.П. Суржиков, Т.С. Франгульян, С.А. Гынгазов, А.Г. Мельников, Н.Н. Коваль, В.Н. Девятков // Перспективные материалы. 2006. № 4. С. 58-64.
4. Суржиков А.П., Влияние интенсивного пучка низкоэнергетических электронов на механические характеристики приповерхностных слоев корундо-циркониевой керамики / А.П. Суржиков, Т.С. Франгульян, С.А. Гынгазов, С.В. Григорьев // Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения. 2009. Т. 9. № 2. С. 152-157.
5. Bardakhanov S.P. Nanopowder Production by Electron Beam in Air / S.P. Bardakhanov, A.I. Korchagin // Joint Symposium between Sister Univrsities in Mechanical Engineering "Advanced Studies in Mechanical Engineering". – Korea: Yengnam University Press, 2002. - P.205-208.
6. Surzhikov A. Solid-state synthesis of lithium-zinc ferrites by a high-energy electron beam heating / A. Surzhikov, E. Lysenko, V. Vlasov, E. Vasendina // В сборнике: Proceedings - 2012 7th International Forum on Strategic Technology, IFOST 2012 2012. С. 6357503.
7. Обзор рынка технической керамики на основе диоксида циркония в России, (Исследовательская группа ИНФОМАЙН, 2009), http://www.megaresearch.ru/files/demo_file/7334.pdf
8. Конаков В.Г. Применение нанокерамики на основе диоксида циркония для

изготовления мишеней магнетронного напыления / В.Г. Конаков, И.А. Овидько, О.Ю. Курапова, Н.Н. Новик, И.Ю. Арчаков // *Materials Physics and Mechanics*. 2014. Т. 21. № 3. С. 305-310.

9. Девойно О.Г. Композиционный порошок на основе диоксида циркония, частично стабилизированный оксидом церия / О.Г. Девойно, В.В. Оковитый // *Наука и техника*. 2013. № 6. С. 3-8.

10. Коледа П.А. Опыт применения цельнокерамических реставраций на депульпированные зубы / П.А. Коледа, С.Е. Жолудев, И.Н. Кандоба // *Институт стоматологии*. 2007. Т. 2. № 35. С. 50-53.

11. Эндопротез керамика-керамика основные характеристики и преимущества: [Электронный ресурс] // Эндопротезирование тазобедренного сустава в Москве, Санкт-Петербурге и Праге. Замена тазобедренного сустава и коленного сустава в Европе дешевле., 2008. URL: <http://msk-artusmed.ru/programma-lecheniya/keramicheskie-protezy-tazobedrennogo-sustava-prochnye-i-nadezhnye/>. (Дата обращения: 25.12.2017).

12. Прочие керамические изделия [Электронный ресурс] // Металлорежущий инструмент российского и зарубежного производства от группы компаний ООО «ПКФ РЕМИЗ-99», 1997-2015. URL: <http://www.remiz-99.ru/production/tech-ceramic/prochie-keramicheskie-izdeliya/> (Дата обращения: 25.12.2017).

13. Волоки и фильеры [Электронный ресурс] // ПКФ Керам — комплектующие и изделия из керамики, 2008. URL: <http://www.allceramic.ru/catalog/29.html> (Дата обращения: 25.12.2017).

14. Ivanov V.V. Electrical conductivity of zirconia-based solid electrolyte with submicron grain size / V.V. Ivanov, A.A. Rempel, V.R. Khrustov, A.S. Lipilin, A.V. Nikonov, S.N. Shkerin // *Doklady Physical Chemistry*. 2010. Т. 433. № 1. С. 125-127.

15. SolovEv A.A. Magnetron formation of ni/ysz anodes of solid oxide fuel cells / A.A. SolovEv, N.S. Sochugov, A.N. Kovalchuk, I.V. Ionov, A.V. Shipilova // *Russian Journal of Electrochemistry*. 2014. Т. 50. № 7. С. 647-655.

16. SolovEv A.A. Mid-temperature solid oxide fuel cells with thin film ZRO₂:

Y2O3 electrolyte / A.A. SolovEv, N.S. Sochugov, A.V. Shipilova, K.B. Efimova, A.E. Tumashevskaya // Russian Journal of Electrochemistry. 2011. Т. 47. № 4. С. 494-502.

17. Григорук Д.Г. Применение твёрдооксидных топливных элементов в энергетических установках с улавливанием CO₂ / Д.Г. Григорук, Е.В. Касилова, А.В. Туркин // Электрические станции. 2011. № 7. С. 33-35.

18. Vasiljev I. P. Investigation of Low-temperature Aging of Porous Composite Ceramic in the System ZrO₂(Y)–Al₂O₃ / I.P. Vasiljev, A.P. Surzhikov, T.S. Franguljyan, S.A. Gyngazov, // Glass and Ceramics. - 2015 - Vol. 71 - №. 9-10. - p. 373-376

19. Матренин С.В. Техническая керамика. / С.В. Матренин, А.И. Слосман // Томск: изд-во ТПУ, 2004. – 75 с

20. Торопов Н.А. Диаграммы состояния силикатных систем. / Н.А. Торопов, В.П. Барзаковский, И.А. Бондарь, Ю.П. Удалов // Справочник. Выпуск второй. Металл-кислородные соединения силикатных систем. Изд. «Наука», Ленингр. отд. Л., 1969, 181-187

21. Васильев И.П. Диагностика полиморфных фазовых превращений в ультрадисперсных порошках диоксида циркония методами термического анализа / И.П. Васильев, С.Е. Тотьменинов // Ресурсоэффективные системы в управлении и контроле: взгляд в будущее: сборник научных трудов II Международной конференции школьников, студентов, аспирантов, молодых ученых: в 4 т., Томск, 8-12 Октября 2013. - Томск: ТПУ, 2013 - Т. 1 - С. 34-38

22. Vasiljev I. P. Investigation of the structural-phase state of ultrafine plasmochemical ZrO₂(Y) powders / I.P. Vasiljev , S.A. Gyngazov, T.S. Franguljyan, V.M. Khaydukova, T.S. Mylnikova // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. - 2014 - Vol. 66 - №. 1, Article number 012021. - p. 1-5

23. Торопов Н.А. Диаграммы состояния силикатных систем. / Н.А. Торопов , В.П. Барзаковский, В.В. Лапин, Н.Н. Курцева //Справочник. Выпуск первый. Двойные системы. Изд. «Наука», Ленингр. отд. Л., 1969, 437-440

24. 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.

25. 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

26. 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.

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

28. Андриевский Р.А. Наноструктурные материалы. / Р.А. Андриевский , А.В. Рагуля Учеб. пособие для высш. учеб. Заведений. - М.: Изд. центр «Академия», 2005

29. Патент № JP2008081325(A) ZIRCONIA FINE POWDER AND ITS MANUFACTURING METHOD Опубликовано 25.09.2006

30. 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 // Томск: Изд-во НТЛ, 2014. – 168 с.

31. Korchagin A.I. Nano-powder of metal production by electron beam of ELV accelerator / Korchagin A.I., Kuksanov N.K., Lavrukhin A.V et. al. // Proceedigs of the 7-th International Conference on “Electron beam technologies”.- Varna, Bulgaria, 2003.-P.576-581.

32. Лямина Г.В. Получение нанопорошков оксида алюминия и циркония из растворов их солей методом распылительной сушки / Г.В. Лямина, А.Э. Илела, А.А. Качаев, Д. Амантай, П.В Колосов., М.Ю. Чепрасова // Бутлеровские сообщения. 2013. Т. 33. № 2. С. 119-124.

33. Korchagin A.I. Production of nanopowders using high power electron accelerator / A.I. Korchagin , V.V. Cherepkov , S.N. Fadeev , M.G. Golkovski et. al. // В сборнике: RuPAC 2008 Contributions to the Proceedings - 21st Russian Particle

Accelerator Conference 2008. С. 330-332.

34. Институт ядерной физики имени Г.И. Будкера СО РАН [Электронный ресурс] // 2017. URL: <http://www.inp.nsk.su> (Дата обращения: 25.12.2017).

35. Sokovnin S.Y. Production of complex metal oxide nanopowders using pulsed electron beam in low-pressure gas for biomaterials application / S.Y. Sokovnin, V.G. Il'ves , M.G. Zuev // В книге: Engineering of Nanobiomaterials: Applications of Nanobiomaterials 2016. С. 29-75.

36. Ильвес В.Г. Свойства аморфного нанопорошка диоксида кремния, полученного импульсным электронным испарением / В.Г. Ильвес, М.Г. Зуев, С.Ю. Соковнин, А.М. Мурзакаев // Физика твердого тела. 2015. Т. 57. № 12. С. 2439-2445.

37. Il'Ves V.G. Properties of silicon dioxide amorphous nanopowder produced by pulsed electron beam evaporation / V.G. Il'Ves , S.Y. Sokovnin , M.G. Zuev // Journal of Nanotechnology. 2015. Т. 2015. С. 417817.

38. Томский атомный центр. Технологические схемы по переработке цирконового концентрата [Электронный ресурс] // Платформа материалов Pandia.ru. Авторские, энциклопедические, справочные материалы. 2009-2017 URL: <http://pandia.ru/text/80/008/10594.php>. (Дата обращения: 25.12.2017).

39. Васильев И.П. Влияние предварительной обработки оксидных плазмохимических порошков на процессы их компактирования и спекания [Электронный ресурс] // Современные техника и технологии: сборник трудов XX международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых: в 3 т., Томск, 14-18 Апреля 2014. - Томск: ТПУ, 2014 - Т. 2 - С. 17-18. - Режим доступа: http://www.lib.tpu.ru/fulltext/c/2014/C01/V2/C01_V2.pdf

40. Гороховский А.В. Композитные наноматериалы. / А.В. Гороховский // Саратов : СГТУ, 2008. — 73 с

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

42. Боков А.А. Одноосное компактирование нанопорошков на магнитно-импульсном прессе / А.А. Боков, Г.Ш. Болтачев, Н.Б. Волков, С.В. Заяц , А.М.

Ильина, А.А. Ноздрин, С.Н. Паранин, Е.А. Олевский // Журнал технической физики. 2013. Т. 83. № 10. С. 68-77.

43. Хасанов О.Л. Метод коллекторного компактирования нано- и полидисперсных порошков: учебное пособие / О.Л. Хасанов, Э.С. Двилис, А.А. Качаев – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2008. – 102 с.

44. Химическая технология огнеупоров: учебное пособие. // М.: Интермет Инжиниринг, 2007. - 752 с.

45. Изостатические прессы [Электронный ресурс] //Cesterm.com | Company Erstevak with Solutions for Thermal equipment 2012-2017. URL: <http://cesterm.com/izostaticheskij-press/> (Дата обращения: 25.12.2017).

46. Изостатическое прессование [Электронный ресурс] // Stins Corp | Поставки высокотехнологического оборудования 1997-2014. URL: http://stinscorp.ru/?page_id=162 (Дата обращения: 25.12.2017).

47. Холодные изостатические пресса [Электронный ресурс] // Вакуумное оборудование и вакуумная техника ООО ЭРСТВАК — ERSTEVAK Ltd URL: http://www.erstvok.com/equipment/thermal-equipment/isostatic/isostatic_231.html (Дата обращения: 25.12.2017).

48. Ivashutenko A.S. Double-action magnetic-impulse compaction of oxide nanoceramics / A.S. Ivashutenko, Yu.M. Annenkov, A.A. Sivkov // Интернет-журнал Науковедение. 2013. № 2 (15). С. 28.

49. Миронов В.А. Магнитно-импульсное прессование порошков. / В.А. Миронов // Рига: Зинатне 1980. 194 с.

50. Анненков Ю.М. Эффективность методов прессования корундо-циркониевых порошков различной дисперсности / Ю.М. Анненков, В.В. Иванов, А.С. Ивашутенко, А.А. Кондратюк // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2005. Т. 308. № 7. С. 39-42.

51. Акарачкин С.А. Радиальный магнитно-импульсный пресс совмещенной электродинамической и индукционной системы С.А. Акарачкин, Ю.М. Анненков, А.С. Ивашутенко, А.А. Сивков // Электричество. 2012. № 6. С. 65-69.

52. Хасанов О.Л. Эффекты мощного ультразвукового воздействия на

структуру и свойства наноматериалов: учебное пособие / О.Л. Хасанов, Э.С. Двилис, В.В. Полисадова, А.П. Зыкова // Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2008. – 149 с.

53. Методы компактирования и консолидации наноструктурных материалов и изделий / О.Л. Хасанов, Э.С. Двилис, З.Г. Бикбаева – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2008. – 212 с.

54. Болдин М.С. Физические основы технологии электроимпульсного плазменного спекания / М.С. Болдин // Электронное учебно-методическое пособие. – Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2012. – 59 с.

55. S.A. Ghyngazov Radiation-thermal sintering of zirconia powder compacts under conditions of bilateral heating using beams of low-energy electrons / S.A. Ghyngazov, T.S. Frangulyan, A.V. Chernyavskii, A.K. Goreev, E.P. Naiden // Russian Physics Journal. 2015. T. 58. № 2. С. 188-191.

56. Suvorov S.A. Microwave synthesis of corundum-zirconia materials / S.A. Suvorov, I.A. Turkin, M.A. Dedovets // Refractories and Industrial Ceramics. 2002. T. 43. № 9-10. С. 283-288.

57. Laser synthesis of refractory ceramics from al and zro2 powders Shishkovskij I.V., Shcherbakov V.I., Petrov A.L. Физика и химия обработки материалов. 2001. № 3. С. 45-48.

58. 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. Апаров // Огнеупоры и техническая керамика. 1995. № 5. С. 12-16.

59. Печь камерная лабораторная СНОЛ 12/16 [Электронный ресурс] // Лабораторная мебель, весы, оборудование и приборы для оснащения лабораторий 2005-2017 URL: <http://www.laborkomplekt.ru/?page=7&sid=5&srid=58&iid=253231.html> (Дата обращения: 25.12.2017).

60. Как производят нанокompозиты в лабораторных условиях | ТЕХНОЛОГИИ, ИНЖИНИРИНГ, ИННОВАЦИИ [Электронный ресурс] // ТЕХНОЛОГИИ, ИНЖИНИРИНГ, ИННОВАЦИИ 2015-2020 URL: <http://integral-russia.ru/2016/09/18/kak-proizvodyat-nanokompozity-v-laboratornyh-usloviyah/> (Дата

обращения: 25.12.2017).

61. Богачев И.А. Оптимизация режимов спарк-плазменного спекания реакторной дисперсно-упрочнённой ферритно-мартенситной стали / И.А.Богачев, Б.А. Калинин, Е.А. Олевский, В.И. Скрытный, М.С. Стальцов и др. // Вектор науки Тольяттинского государственного университета. 2013. № 3 (25). С. 41-45.

62. Токита М. Настоящее и будущее технологий спекания керамики в связи с разработкой метода электроимпульсного плазменного спекания (ЭИПС) / М. Токита // Российские нанотехнологии. 2015. Т. 10. № 3-4. С. 80-85.

63. Гынгазов С.А., Франгульян Т.С., Гореев А.К., Климов А.С. О возможности спекания циркониевой керамики пучком низкоэнергетических электронов / С.А. Гынгазов, Т.С. Франгульян, А.К. Гореев, А.С. Климов // Известия вузов. Физика. - 2011 - Т. 54 - № . 1/3 — С.355-359

64. Казаков А.В. Электронно-лучевой синтез диоксидциркониевой керамики / А.В. Казаков, А.С. Климов, А.А. Зенин // Доклады Томского государственного университета систем управления и радиоэлектроники. 2012. Т. 2. № 2 (26). С. 186-189.

65. Беграмбеков Л.Б. Модификация поверхности твердых тел при ионном и плазменном воздействии / Л.Б. Беграмбеков // Учебное пособие. М: МИФИ, 2001. - 34с.

66. Ворогушин М.Ф. Пучковые и ионно-плазменные технологии / М.Ф. Ворогушин, В.А. Глухих, Г.Ш. Манукян // Вопросы атомной науки и техники. 2002. № 3. С. 101.

67. Борисов А.М. Исследование упрочнения поверхности сталей при комбинированном ионном и лазерном воздействии / А.М. Борисов, Б.Л. Крит, В.С. Куликаускас, Н.Л. Семенова, И.В. Суминов, С.А. Тихонов // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2014. Т. 324. № 2. С. 137-142.

68. Власов И.В. Повышение усталостной долговечности стали 12х1мф методами поверхностной и объемной модификации / И.В. Власов, С.В. Панин, Ю.И. Почивалов, Б.Б. Овечкин // Известия высших учебных заведений. Физика.

2016. Т. 59. № 7-2. С. 39-43.

69. Модифицирование поверхности мощными ионными пучками [Электронный ресурс] // Все о металлургии 2017 URL: <http://metal-archive.ru/tehnologiya-bystrozakalennyh-splavov/2790-modificirovanie-poverhnosti-moschnymi-ionnymi-puchkami.html> / (Дата обращения: 25.12.2017).

70. Пронин В.А. Использование метода ионного осаждения для модификаций поверхности трековых мембран / В.А. Пронин, В.Н. Горнов, А.В. Липин, П.А. Лобода, Б.В. Мchedlishvili, А.Н. Нечаев, А.В. Сергеев // Письма в Журнал технической физики. 2002. Т. 28. № 1. С. 11-14.

71. Романов И.Г. Модификация свойств поверхностных слоев алюмооксидной керамики под действием мощных ионных пучков / И.Г. Романов, И.Н. Царева // Письма в Журнал технической физики. 2001. Т. 27. № 16. С. 65-70.

72. Власов И.В. Влияние поверхностной модификации потоком ионов Zr на ударную вязкость стали 12Х1МФ / И.В. Власов, С.В. Панин, П.О. Марущак, В.П. Сергеев, Я.С. Жариков, Б.Б. Овечкин // Известия высших учебных заведений. Физика. 2016. Т. 59. № 7-2. С. 34-38.

73. Ozur G.E. Production and application of low-energy high-current electron beams // G.E. Ozur, D.I. Proskurovsky, V.P. Rotshtein, A.B. Markov // Laser and Particle Beams. 2003. Т. 21. № 2. С. 157-174.

74. Kvasnitskii V.V. A high-current electron beam application for the surface modification of iron, stainless steel, and heat resistant alloys // V.V. Kvasnitskii, V.D. Kuznetsov, N.N. Koval, et. al. // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. 2009. Т. 45. № 3. С. 180-185.

75. Gnyusov S.F. Surface and bulk modification of manganese steel with high-current low-energy electron beam / S.F. Gnyusov, Yu.F. Ivanov, V.P. Rotshtein // Физика и химия обработки материалов. 2003. № 1. С. 16-21.

76. Озур Г.Е. Механизм формирования микрократеров при облучении металлических материалов низкоэнергетическим сильноточным электронным пучком / Г.Е. Озур, Д.И. Проскуровский, В.П. Ротштейн // Письма в Журнал технической физики. 2016. Т. 42. № 6. С. 97-103.

77. Суржиков А.П. Изменение микротвердости ферритовой керамики при облучении сильноточным импульсным пучком низкоэнергетических электронов / А.П.Суржиков, Т.С. Франгульян, С.А. Гынгазов, Н.Н. Коваль, В.Н. Девятков // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2005. Т. 308. № 7. С. 23-27.

78. Каранский В.В. Влияние электронной обработки на электрофизические свойства марганец-цинковых ферритов / В.В. Каранский, Е.В. Саврук, С.В. Смирнов // В сборнике: Материалы и технологии новых поколений в современном материаловедении. Сборник трудов Международной конференции с элементами научной школы для молодежи. Национальный исследовательский Томский политехнический университет. 2015. С. 156-160.

79. Surzhikov A.P. Structural-phase transformations in near-surface layers of alumina-zirconium ceramics induced by low-energy high-current electron beams A.P. Surzhikov, T.S. Frangulyan, S.A. Ghyngazov, N.N. Koval // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. 2009. T. 267. № 7. С. 1072-1076.

80. Суржиков А.П. Эффекты модифицирования приповерхностных слоев корундо-циркониевой керамики с различной пористостью при воздействии интенсивного пучка низкоэнергетических электронов // А.П. Суржиков, Т.С. Франгульян, С.А. Гынгазов, С.В. Григорьев Известия высших учебных заведений. Физика. 2011. Т. 54. № 1-3. С. 237.

81. Иванов Ю.Ф. Толкачев О.С., Денисова Ю.А., Тересов А.Д. Формирование наноструктурного слоя на поверхности керамики на основе диоксида циркония при облучении высокоинтенсивными электронным пучком[Электронный ресурс] 10-я Международная конференция «Взаимодействие излучений с твердым телом», 24-27 Сентября 2013 г., Минск, Беларусь. - Режим доступа: <http://elib.bsu.by/handle/123456789/48356>

82. Vasiljev I. P. Thermal transformations in ultrafine plasmochemical zirconium dioxide powders / I.P. Vasiljev, A.P. Surzhikov, S.A. Gyngazov, T.S. Franguljyan //

Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. - 2015 - Vol. 119. - Issue 3. - p. 1603-1609

83. Васильев И.П. Диагностика фазовых превращений при отжиге ультрадисперсных плазмохимических порошков системы $80\text{Al}_2\text{O}_3 - 20(\text{ZrO}_2 - \text{Y})$ / А.П. Суржиков, С.А. Гынгазов, Т.С. Франгульян, И.П. Васильев // Контроль. Диагностика. - 2014 - №. 13. - С. 17-20

84. Vasiljev I.P. An investigation of phase stability of a composite ATZ ceramic material / A.P. Surzhikov, T.S. Franguljyan, S.A. Gyngazov, I.P. Vasiljev // Russian Physics Journal. - 2015 - Vol. 57 - №. 11. - p. 1593-1599

85. ARL X'TRA [Электронный ресурс] // Термо Техно 2000-2017 URL: <http://thermotechno.ru/catalog/310/398/> / (Дата обращения: 25.12.2017).

86. Гынгазов С.А., Франгульян Т.С., Васильев И.П. К вопросу об определении фазового состава в объеме образцов циркониевой керамики / С.А. Гынгазов, Т.С. Франгульян, И.П. Васильев // Системы. Методы. Технологии. - 2013 - №. 2. - С. 102-105

87. Васильев И.П., Влияние механической обработки поверхности на точность определения фазового состава композиционной керамики на основе диоксида циркония / И.П. Васильев, Д.Н. Пантелеев // Высокие технологии в современной науке и технике: сборник научных трудов II Всероссийской научно-технической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием: в 2 т., Томск, 27-29 Марта 2013. - Томск: ТПУ, 2013 - Т. 1 - С. 128-132

88. Свид. 2016617642 Российская Федерация. Свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ. Определение плотности твердых тел геометрическим и теоретическим методами, а также методом гидростатического взвешивания с определением открытой и закрытой пористости / И.П.Васильев А.Л.Астафьев, заявитель и правообладатель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»— № 2016614964; заявл. 17.05.16; опубл. 12.07.16, Реестр программ для ЭВМ. – 1 с.

89. Lazarus – бесплатная платформа для создания собственных программ [Электронный ресурс] // 2017 URL: <https://lazarus-rus.ru/> (Дата обращения: 25.12.2017).

90. ZHVm hardness tester[Электронный ресурс] // Zwick Roell Materials Testing Systems URL: <https://www.zwick.com/vickers-hardness-testers/zhv> (Дата обращения: 25.12.2017).

91. Томский политехнический университет — Нанотвердомер [Электронный ресурс] // Корпоративный портал ТПУ 2017 URL: <http://portal.tpu.ru/departments/centre/cism/prib/nano-tester> (Дата обращения: 25.12.2017).

92. Испытание электроизоляционных материалов и изделий. / Д. М. Казарновский, Б. М. Тареев – Л.: Энергия, 1980. – 212 с.

93. Свид. 2016617641 Российская Федерация. Свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ. Обработка экспериментальных данных микротвердости, полученных методом Виккерса/А.Л.Астафьев, И.П.Васильев заявитель и правообладатель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»– № 2016614963; заявл. 17.05.16; опубл. 12.07.16, Реестр программ для ЭВМ. – 1 с.

94. Hitachi TM3000_out [Электронный ресурс] // Armgate URL: [http://www.armgate.lv/assets/upload/userfiles/files/Hitachi%20TM3000%20Accessories\(1\).pdf](http://www.armgate.lv/assets/upload/userfiles/files/Hitachi%20TM3000%20Accessories(1).pdf) (Дата обращения: 25.12.2017).

95. Дилатометрия -NETZSCH Анализ и Тестирование [Электронный ресурс] // NETZSCH Анализ и Тестирование URL: <https://www.netzsch-thermal-analysis.com/ru/produkty-reshenija/dilatometrija/> (Дата обращения: 25.12.2017).

96. Высокотемпературная муфельная печь. Печь СНОЛ 12/16[Электронный ресурс] //Сайт компании «Лаб-Терм» - муфельные печи и сушильные шкафы 2009-2017 URL: <https://lab-term.ru/lab-hightemperatur.html>(Дата обращения: 25.12.2017).

97. Ускорители электронов серии ЭЛВ[Электронный ресурс] // Институт ядерной физики имени Г.И. Будкера СО РАН 2017. URL:

http://www.inp.nsk.su/~tararysh/accel/elv_r.html (Дата обращения: 25.12.2017).

98. Ускорители электронов серии ИЛУ[Электронный ресурс] // Институт ядерной физики имени Г.И. Будкера СО РАН 2017. URL: http://www.inp.nsk.su/~tararysh/accel/ilu_r.html (Дата обращения: 25.12.2017).

99. Дивин А. Г. Методы и средства измерений, испытаний и контроля : в 5 ч. / А. Г. Дивин, С. В. Пономарев (ч. 1, 2011); А. Г. Дивин, С. В. Пономарев, Г. В. Мозгова (ч. 2, 2012). – Тамбов : Изд-во ФГБОУ ВПО «ТГТУ».

100. Температура. Измерение и контроль температуры. Методы и средства измерения температуры. [Электронный ресурс] // Электротехническая Торговая Система. Закупки и продажи на рынке электротехники, электротехнической продукции и оборудования. Электротехнический портал. 2008-2017. URL: http://www.eti.su/articles/izmeritelnaya-tehnika/izmeritelnaya-tehnika_1510.html (Дата обращения: 25.12.2017).

101. Buehler – оборудование для металлографии и пробообработки [Электронный ресурс] // Новатест — инновационные технологии испытаний и моделирования 2008-2017. URL: <http://www.novatest.ru/equipment/1190/1200/1224/> (Дата обращения: 25.12.2017).

102. Григорьев С.В. Электронно-пучковая установка «СОЛО-М» для модификации поверхности металлических и металлокерамических материалов. / С.В. Григорьев, В.Н. Девятков, А.В.Миков, П.В. Москвин, А.Д. Тересов // Известия высших учебных заведений. Физика. 2014. Т. 57. № 11-3. С. 58-62.

103. Пушкарев А.И. Учебное пособие по курсу «Пучково-плазменные технологии обработки материалов». Лабораторный практикум / А.И. Пушкарев, Ю.И. Исакова; Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2013. – 216 с.

104. Nikolaev A. G. Upgraded vacuum arc ion source formetal ion implantation / A. G., E. M. Oks, K. P. Savkin, G. Yu. Yushkov, I. G. Brown // Review of scientific instruments. – 2012. – V.83.

105. Ларин В. К. Плазмохимический способ получения ультрадисперсных порошков оксидов металлов и перспективные направления их применения / В.

К. Ларин, В.М. Кондаков, В.А. Малый и др. // Изв. Вузов. Цветная металлургия. – 2003. – №5. – С. 59–64.

106. Суржиков А.П., Франгульян Т.С., Гынгазов С.А. Дилатометрические исследования процессов спекания композиционной керамики из ультрадисперсных порошков системы $ZrO_2 (Y)-Al_2O_3$ при различных температурно-временных режимах обжига / А.П. Суржиков, Т.С. Франгульян, С.А. Гынгазов // Системы. Методы. Технологии. 2012. № 4 (16). С. 93-97.

107. Vasil'ev I.P. Investigation of sintering behavior of $ZrO_2 (Y)$ ceramic green body by means of non-isothermal dilatometry and thermokinetic analysis / A.P. Surzhikov, S.A. Ghyngazov, T.S. Frangulyan, I.P. Vasil'ev, A.V. Chernyavskii // Journal of thermal analysis and calorimetry. 2017. Т. 128. № 2. С. 787-794.

108. Васильев И. П. Исследование кинетики уплотнения компактированных ультрадисперсных порошков системы $ZrO_2(Y)-Al_2O_3$ при обжиге в температурном интервале 1300–1600 °С / А. П. Суржиков, Т. С. Франгульян, С. А. Гынгазов, И. П. Васильев // Известия вузов. Физика. - 2013 - Т. 56 - №. 1/2. - С. 57-61

109. 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 .

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

111. Хасанов О.Л. Ультразвуковая технология изготовления конструкционной и функциональной нанокерамики. / О.Л. Хасанов, В.М. Соколов, Э.С. Двилис, Ю.П. Похолков // Перспективные материалы. 2002. №1.с.76-83.

112. Иванов В.В. Эффективность динамического метода уплотнения наноразмерных порошков. / В.В.Иванов, С.Н. Паранин, А.Н. Вихрев, А.А. Ноздрин // Материаловедение. 1997, №5.с. 49-55.

113. Галахов А.В. Влияние давления формования на спекаемость субмикронных порошков диоксида циркония. / А.В. Галахов, С.В. Куцев // Огнеупоры. 1993. №2 с.5-11.

114. 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.43-52.

115. Santos C. Mechanical properties and cytotoxicity of 3Y-TZP bioceramics reinforced with Al_2O_3 particles. / C Santos, LHP Teixiera, JKMF Daguano, SO Rgero, K Strecker, CN Elias. // Ceramic International 2009;35:709-18.

116. Guimares FAT Correlation between microstructure and mechanical properties of Al_2O_3/ZrO_2 nanocomposites./ FAT Guimares, KL Silva, V Trombini, et al. // Ceramic International 2009;35:741-45.

117. Vasiljev I.P. A Dilatometric Study of Sintering of Composite Ceramics Manufactured from Ultrafine $ZrO_2(Y)-Al_2O_3$ Powders Under Different Thermal-Temporal Firing Conditions / A.P. Surzhikov, T.S. Franguljyan, S.A. Gyngazov, I.P. Vasiljev // Russian Physics Journal. - 2014 - Vol. 57 - №. 3. - p. 411-415

118. Chevalier J. The tetragonal- monoclinic transformation in zirconia: lessons learned and future trend / J. Chevalier, L. Gremillard, A.V. Vircar, D.R. Clarke // J. of American Ceram. Soc. 2009. V.92. №9. P.1901-1920.

119. Kawai Y. Phase transformation of zirconia ceramics by hydrothermal degradation / Y. Kawai, M. Uo, Y. Wang, S. Kono, S. Ohnuki, F. Watari// Dental Material Journal. 2011. V.30 (3). P.286-292.

120. Новая керамика / Под ред. П.П. Будникова. М.: Стройиздат, 1969. 310 с.

121. Васильев И.П. Исследование низкотемпературного старения пористой композиционной керамики системы $ZrO_2(Y)-Al_2O_3$ / А.П. Суржиков, Т.С. Франгульян, С.А. Гынгазов , И.П. Васильев // Стекло и керамика. - 2014 - №. 10. - С. 40-44

122. Васильев И.П. Исследование фазовой стабильности композиционной керамики на основе диоксида циркония / А.П. Суржиков, Т.С. Франгульян, С.А.

Гынгазов, И.П. Васильев// Известия вузов. Физика. - 2014 - Т. 57 - №. 11. - С. 124-129

123. Busu B. Der. Transformation behaviour of tetragonal zirconia: role of dopant content and distribution / B. Busu, J. Vleugels , O.Van Biest// Materials Science and Engineering. 2004. A366. P.338-347.

124. Гынгазов С.А. Контроль влияния термического воздействия на структурно-фазовое состояние ультрадисперсных плазмохимических порошков диоксида циркония / С.А. Гынгазов, Е.Н.Лысенко, А.П. Суржилов, Т.С. Франгульян // Контроль. Диагностика. 2013. №. 13. С.122-126

125. Vasiljev I.P. Sintering of zirconia ceramics by intense high-energy electron beam / A.P. Surzhikov, T.S. Franguljyan, S.A. Gyngazov, I.P. Vasiljev , Chernyavsky A.V. // Ceramics International. - 2016 - Vol. XX. - Issue X. - p. 1-5

126. Васильев И.П. Спекание керамики на основе диоксида циркония в пучке высокоэнергетических электронов / И.П. Васильев, Д.А. Морланг, // Научная сессия ТУСУР-2015. : материалы Всероссийской научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. В пяти частях. Часть 2 , Томск, 13-15 Мая 2015. - Томск: В-Спектр, 2015 - С. 314-316

127. Васильев И.П. Радиационно-термическое спекание циркониевой керамики [Электронный ресурс] / И.П. Васильев, С.А. Гынгазов, Т.С. Франгульян // Перспективы развития фундаментальных наук: сборник научных трудов XIII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, Томск, 26-29 Апреля 2016. - Томск: ТПУ, 2016 - Т. 1. Физика - С. 85-87. - Режим доступа: http://science-persp.tpu.ru/Arch/Proceedings_2016_vol_1.pdf

128. Васильев И.П. Об эффективности спекания циркониевой керамики из плазмохимических ультрадисперсных порошков стабилизированного диоксида циркония мощным пучком высокоэнергетических электронов / Гынгазов С.А. , Васильев И.П., Франгульян Т.С. , Чернявский А.В. // Радиационная физика твердого тела: труды XXVI Международной конференции, Севастополь, 4-9 Июля 2016. - Москва: НИИ ПМТ, 2016 - С. 391-400

129. Васильев И. П. Электронно-микроскопические исследования приповерхностных слоев композиционной керамики системы $ZrO_2(Y) - Al_2O_3$ модифицированных сильноточным пучком низкоэнергетических электронов / А.П. Суржилов, Т.С. Франгульян, С.А. Гынгазов, И.П. Васильев // Перспективные материалы. - 2014 - №. 1. - С. 55-59

130. Vasiljev I. P. The Effect of a Low-Energy High-Current Pulsed Electron Beam on Surface Layers of Porous Zirconium Ceramics / A.P. Surzhikov, T.S. Franguljyan, S.A. Gyngazov, I.P. Vasiljev // Technical Physics Letters. - 2014 - Vol. 40 - №. 9. - p. 762-765

131. Васильев И.П. Действие сильноточного импульсного электронного пучка низкоэнергетических электронов на приповерхностные слои пористой циркониевой керамики / А.П. Суржилов, Т.С. Франгульян, С.А. Гынгазов, И.П. Васильев // Письма в журнал технической физики. - 2014 - Т. 40. - Вып. 17. - С. 78-86

132. Vasiljev I.P. Electron Microscopy Studies of Near-Surface Layers of $ZrO_2(Y)-Al_2O_3$ Composite Ceramic Modified by High Current Beam of Low-Energy Electron / A.P. Surzhikov, T.S. Franguljyan, S.A. Gyngazov, I.P. Vasiljev // Inorganic Materials: Applied Research. - 2014 - Vol. 5 - №. 5. - p. 536-539

133. Васильев И. П. Ионная обработка циркониевой керамики мощными импульсными пучками / С.А. Гынгазов, И.П. Васильев, А.П. Суржилов, Т.С. Франгульян, А.В. Чернявский // Журнал технической физики. - 2015 - Т. 85. - Вып. 1. - С. 132-137 Версия: Gyngazov S. A. , Vasiljev I. P. , Surzhikov A. P. , Franguljyan T. S. , Chernyavsky A. V. Ion Processing of Zirconium Ceramics by High-Power Pulsed Beams // Technical Physics. - 2015 - Vol. 60 - №. 1. - p. 128-132

134. Vasiljev I.P. Modification of zirconia ceramics by treating the surface of powerful pulsed ion beams / I.P. Vasiljev, S.A. Gyngazov, T.S. Franguljyan, A.V. Chernyavsky // Energy Fluxes and Radiation Effects: Book of Abstracts of International Congress, Tomsk, September 21-26, 2014. - Tomsk: Publishing House of IOA SB RAS, 2014 - p. 330

135. Vasiljev I.P. Effect of High Intensity Pulsed Ion Beam of Carbon on Subsurface Layers of Zirconia Ceramics / A.P. Surzhikov, I.P. Vasiljev, S.A. Gyngazov, T.S. Franguljyan, A.V. Chernyavsky // *Advanced Materials Research*. - 2015 - Vol. 1085. - p. 270-275

136. Васильев И.П. Воздействие мощным импульсным ионным пучком углерода на приповерхностные слои циркониевой керамики [Электронный ресурс] / И.П. Васильев, С.А. Гынгазов, Т.С. Франгульян, А.В. Чернявский // Перспективы развития фундаментальных наук: сборник научных трудов XI Международной конференция студентов и молодых ученых, Томск, 22-25 Апреля 2014. - Томск: ТПУ, 2014 - С. 921-923. - Режим доступа: http://science-persp.tpu.ru/Previous%20Materials/Konf_2014.pdf

137. Васильев И. П. Деформационные характеристики приповерхностных слоев циркониевой керамики, имплантированных ионами алюминия [Электронный ресурс] / И.П. Васильев, С.А. Гынгазов, А.В. Чернявский // Перспективы развития фундаментальных наук: сборник трудов XII Международной конференции студентов и молодых ученых, Томск, 21-24 Апреля 2015. - Томск: ТПУ, 2015 - С. 935-937. - Режим доступа: http://science-persp.tpu.ru/Previous%20Materials/Konf_2015.pdf

138. Vasiljev I.P. Deformation characteristics of the near-surface layers of zirconia ceramics implanted with aluminum ions / S.A. Gyngazov, I.P. Vasiljev , T.S. Franguljyan, A.V. Chernyavsky // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. - 2015 - Vol. 93, Article number 012026. - p. 1-5

139. Васильев И.П. Исследование фазовой стабильности композиционной керамики на основе диоксида циркония / А.П. Суржиков, Т.С. Франгульян, С.А. Гынгазов, И.П. Васильев // *Известия вузов. Физика*. - 2014 - Т. 57 - №. 11. - С. 124-129

Приложение 1. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ «Обработка экспериментальных данных микротвердости, полученных методом Виккерса»

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



СВИДЕТЕЛЬСТВО
о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2016617641

**Обработка экспериментальных данных микротвердости,
полученных методом Виккерса**

Правообладатель: *федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский Томский политехнический
университет» (RU)*

Авторы: *Астафьев Александр Леонидович (RU),
Васильев Иван Петрович (RU)*



Заявка № **2016614963**
Дата поступления **17 мая 2016 г.**
Дата государственной регистрации
в Реестре программ для ЭВМ **12 июля 2016 г.**

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

 **Г.П. Ивлиев**

Приложение 2. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ «Определение плотности твердых тел геометрическим и теоретическим методами, а также методом гидростатического взвешивания с определением открытой и закрытой пористости»

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



СВИДЕТЕЛЬСТВО
о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2016617642

Определение плотности твердых тел геометрическим и теоретическим методами, а также методом гидростатического взвешивания с определением открытой и закрытой пористости

Правообладатель: *федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (RU)*

Авторы: *Васильев Иван Петрович (RU), Астафьев Александр Леонидович (RU)*

Заявка № **2016614964**
Дата поступления **17 мая 2016 г.**
Дата государственной регистрации в Реестре программ для ЭВМ **12 июля 2016 г.**

Руководитель Федеральной службы по интеллектуальной собственности
 **Г.П. Ивлиев**

