

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

На правах рукописи

ДУАНЗУПА ЧАТЧАЙ

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

Специальность 01.04.07 - Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Томского политехнического университета

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук
профессор Сергей Николаевич Кульков

Томск - 2021

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	6
ГЛАВА 1. КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ.....	16
1.1. Стабилизированный диоксид циркония (ZrO_2).....	16
1.2. Системы на основе диоксида циркония (ZrO_2).....	24
1.2.1. Система $ZrO_2-Al_2O_3$ (ZTA).....	24
1.2.2. Система ZrO_2-CeO_2	25
1.2.3. Система ZrO_2-TiO_2 , ($ZrTiO_4$ и $Zr_5Ti_7O_{24}$).....	26
1.2.4. Система $ZrO_2-Ln_2O_3$ (Пирохлоры).....	27
1.2.5. Система ZrO_2-CaO	28
1.2.6. Система ZrO_2-MgO	29
1.2.7. Система $ZrO_2-Y_2O_3$	30
1.2.8. Система $ZrO_2-Sc_2O_3$	31
1.3. Система $CaSiO_3$	33
1.4. Кристаллическая структура диоксида циркония и волластонита	35
1.4.1. Кристаллическая структура диоксида циркония (ZrO_2).....	35
1.4.2. Кристаллическая структура волластонита ($CaSiO_3$).....	36
1.5. Свойства диоксида циркония и волластонита.....	40
1.5.1. Свойства диоксида циркония (ZrO_2).....	40
1.5.2. Свойства волластонита ($CaSiO_3$).....	42
1.6. Зависимость прочности керамики от содержания волокон	44
1.7. Выводы.....	47
ГЛАВА 2. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ, МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА.....	49
2.1. Постановка задачи.....	49
2.2. Материалы и методы исследования.....	50
2.2.1. Диоксид циркония, стабилизированный оксидом магния (Mg-PSZ).....	50
2.2.2. Волластонит ($CaSiO_3$).....	51

2.3. Методика проведения экспериментов.....	52
2.3.1. Подготовка образцов.....	52
2.3.2. Формование исходных смесей.....	53
2.3.3. Спекание системы ZrO_2 (3%MgO) - $CaSiO_3$	54
2.4. Исследование структуры материалов.....	55
2.4.1. Оптическая микроскопия.....	55
2.4.2. Растровая электронная микроскопия.....	55
2.4.3. Измерение среднего размера зерна.....	56
2.5. Рентгеноструктурный анализ образцов.....	56
2.5.1. Определение параметров тонкой кристаллической структуры и фазового состава.....	57
2.6. Определение физико-механических свойств керамики.....	59
2.6.1. Измерение плотности.....	59
2.6.2. Измерение пористости.....	59
2.6.3. Энергия активации спекания композитов.....	60
2.6.4. Измерение механических свойств керамики.....	61
2.7. Выводы.....	63
ГЛАВА 3. СПЕКАНИЕ СИСТЕМЫ $ZrO_2(MgO)-CaSiO_3$ И	
ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ ПРИ ИЗМЕНЕНИИ СОДЕРЖАНИЯ	
ВОЛЛАСТОНИТА.....	65
3.1. Размер зерна.....	66
3.2. Плотность.....	70
3.3. Пористость.....	73
3.4. Энергия активации спекания композитов.....	77
3.5. Выводы.....	79
ГЛАВА 4. ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И ПАРАМЕТРЫ	
КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ СПЕЧЕННЫХ	
КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ $ZrO_2(MgO)-CaSiO_3$	81
4.1. Рентгенографические исследования композитов	
$ZrO_2(MgO)-CaSiO_3$	81

4.2. Фазовый состав композиционных материалов	
ZrO ₂ (3%MgO)-CaSiO ₃	87
4.2.1. Фазы диоксида циркония.....	92
4.2.2. Фазы волластонита.....	95
4.3. Параметры решеток фаз, образующихся при спекании.....	96
4.3.1. Параметры решетки тетрагонального диоксида циркония.....	97
4.3.2. Параметры решетки кубического диоксида циркония.....	98
4.3.3. Параметры решетки моноклинного диоксида циркония.....	99
4.3.4. Параметры решетки моноклинного волластонита.....	102
4.4. Зависимость отношения относительных интенсивностей пиков m-ZrO ₂ / m-CaSiO ₃ от температуры спекания.....	105
4.5. Изменения межплоскостных расстояний d {hkl} в фазах керамического композита.....	106
4.6. Выводы.....	113
ГЛАВА 5. ИССЛЕДОВАНИЕ ТОНКОЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ КОМПОЗИТОВ ZrO ₂ (3%MgO)-CaSiO ₃	115
5.1. Размеры циркониево-волластонитовых кристаллитов в спеченных композитах.....	115
5.2. Изменения микродеформации и размеров кристаллитов в спеченных композитах.....	119
5.3. Размеры кристаллитов фаз.....	123
5.3.1. Размеры кристаллитов (ОКР) диоксида циркония.....	123
5.3.2. Размеры кристаллитов (ОКР) волластонита.....	127
5.4. Изменения микродеформации и размеров кристаллитов в спеченных композитах.....	130
5.5. Выводы.....	137
ГЛАВА 6. МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЕЧЁННЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ.....	138
6.1. Механические свойства композитов.....	138
6.1.1. Прочность на сжатие.....	138

6.1.2. Модуль упругости на сжатие.....	142
6.1.3. Твердость по Виккерсу.....	143
6.1.4. Предел прочности при изгибе.....	148
6.2. Сравнение механических свойств композитов с содержанием волокон 1 и 5% об. CaSiO_3 , спеченных при температурах 1650°C и 1300°C.....	149
6.3. Выводы.....	151
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	153
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	155

ВВЕДЕНИЕ

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

Среди всех керамических материалов диоксид циркония, стабилизированный оксидом магния, занимает особое место благодаря уникальному сочетанию разнородных свойств [1]: высокой огнеупорности, износостойкости, термостойкости, химической стойкости, устойчивости к излучениям, особо следует отметить его биологическую совместимость.

Керамика $\text{ZrO}_2\text{-MgO}$ востребована в различных отраслях промышленности и техники. Например, она используется в металлургии благодаря высокой огнеупорности и термостойкости, хорошей стойкости при взаимодействии с расплавами металлов и шлаков.

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

Полученная традиционными методами свободного спекания керамика $\text{ZrO}_2\text{-MgO}$ имеет крупнозернистую структуру, а размер зерна может

достигать сотен микрон, поэтому ее прочностные характеристики низкие. Это ограничивает область ее применения. Между тем известно, что при уменьшении размера зерна до величин порядка $1\div 5$ мкм происходит уменьшение пористости, увеличение прочности и количества тетрагонального диоксида циркония.

Высокодисперсные порошки ZrO_2-MgO получают в основном химическими методами. В методе плазмохимии, за счет высокой скорости охлаждения продуктов реакции, возможно получать высокотемпературные фазы, в том числе в неравновесном состоянии, например, твердые растворы с низкой растворимостью в равновесных условиях одного компонента в другом [3]. Следует отметить, что прочностные свойства керамики на основе плазмохимических порошков ZrO_2-MgO изучены недостаточно. В частности, отсутствует единое мнение относительно того, каким образом будет изменяться предел прочности керамики ZrO_2-MgO при добавлении различного рода упрочнителей или вторых фаз. На протяжении последних десятилетий целью многих исследований в области керамики стало повышение прочностных свойств керамик путем изменения заданных параметров микроструктуры или добавлением различного рода вторых фаз. В качестве одной из возможных фаз, которая является упрочнителем матрицы из диоксида циркония, можно рассматривать волластонит (силикат кальция, $CaSiO_3$) [4].

Волластонит – природный метасиликат кальция ($CaSiO_3$) с характерной игольчатой структурой кристаллов. Игольчатая форма зерна волластонита определяет основное направление его использования в качестве микроармирующего наполнителя в различных материалах. Комплекс уникальных физико-химических свойств позволяет использовать волластонит в виде регулирующей и модифицирующей добавки в производстве керамики, огнеупоров в металлургической промышленности, фрикционных изделий, тепло-электроизоляционных изделий, а также в высокотехнологичных отраслях, таких как производство керамических

материалов сверхвысокого сопротивления, высокочастотной керамики, биокерамики, используемой в ортопедии и других областях медицины [5, 6], Добавление волластонита снижает температуру обжига керамики, повышает ее прочность, уменьшает усадку при сушке и обжиге, а также уменьшает температуру образования стеклофазы [7, 8].

Как упоминалось ранее, диоксид циркония и волластонит обладают уникальными свойствами и широко применяются в различных отраслях промышленности [1, 2, 4 - 6]. Однако в литературе недостаточно данных о параметрах тонкой кристаллической структуры и фазовом составе материала на основе ZrO_2 -MgO, полученного с добавлением волластонита.

Таким образом, изучение влияния температуры спекания и содержания фазы волластонита на фазовый состав, параметры кристаллической решетки, пористость и прочность керамики $ZrO_2(MgO)$ -CaSiO₃ позволит получить комплекс данных о её структурных и фазовых превращениях, а также выработать рекомендации по созданию новых материалов с заданными свойствами. Именно это и определяет **актуальность** данных исследований.

Степень разработанности темы исследования.

Решение фундаментальных проблем разработки новых композиционных материалов с улучшенными характеристиками и заданными свойствами связано с установлением влияния состава, морфологии, структуры активных фаз на их свойства и определяется растущей потребностью в создании материалов различной функциональной принадлежности. Так, возможно создание пористых материалов на основе диоксида циркония, причем в этом случае поровая структура может играть роль эффективных областей релаксации концентраторов напряжений, возникающих при механическом нагружении. Еще одним вариантом сохранения механической прочности материала при повышении температуры является введение второй фазы, особенно в виде волокон. Для этих целей возможно применение природного соединения – волластонита. Однако исследований, посвященных системе диоксид циркония-волластонит практически нет, хотя данная система может быть перспективной

для создания композитов различного функционального назначения, например, теплоизоляционных, биомедицинских и других материалов.

Известны литературные данные, описывающие свойства, кристаллическую структуру, фазовый состав диоксида циркония и отдельных систем, созданных на его основе. Так, Aksay I.A. и Pask J.A. установили, что ZrO_2 существует в трех кристаллических модификациях: тетрагональной, моноклинной и кубической; выявили, что возможно изменение температур фазовых переходов и величины температурного интервала, в котором происходит фазовое превращение [9, 10]. Согласно исследованиям Betz U., Sturm A., Loeffler J.F., Wagner W., Wiedenmann A., Hahn H. [11 - 13], на кинетику фазовых превращений и рост кристаллитов в процессе термической обработки керамических порошков большое влияние оказывает не только вид, но и количество стабилизатора, которое, может приводить к изменению границ температурного интервала тетрагонально моноклинного фазового перехода [14 - 16]. Значительный вклад в развитие представлений о закономерностях керамики композита на основе ZrO_2 - $CaSiO_3$ внесли De Aza P.N., Luklinska Z.B., Anseau M.R. [17]. Керамические композиты на основе β - $CaSiO_3$ - ZrO_2 (3Y) описаны Лихуа Лонг, Фаминг Шанг, Лей Чен, Лидонг Чен и Джианг Чанг [18]. Их исследования в значительной мере способствовали изучению физико-механических свойств керамики на основе диоксида циркония-волластонита с целью ее применения как биоактивного материала для изготовления ортопедических изделий, а также для улучшения механических свойств биополимеров за счет высокой биоактивности и биосовместимости. Однако в настоящее время остается открытым ряд вопросов, связанных с изучением системы ZrO_2 - $CaSiO_3$, в том числе фазообразование, структура, морфология, размер частиц порошков диоксида циркония и керамики на их основе, которые могут значительно меняться в зависимости от количества и вида стабилизирующей добавки.

В связи с этим все основные результаты, связанные с разработкой рекомендаций по созданию новых композиционных материалов на основе

системы $\text{ZrO}_2\text{-CaSiO}_3$ с заданными свойствами получены впервые и являются оригинальными.

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

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

1. Изучить основные закономерности спекания системы $\text{ZrO}_2(\text{MgO})\text{-CaSiO}_3$.
2. Исследовать фазовый состав спеченных материалов и его изменение при различных температурах спекания.
3. Изучить изменения параметров кристаллической структуры фаз, образующихся при различных температурах спекания и с различным содержанием CaSiO_3 .
4. Исследовать механические свойства керамики $\text{ZrO}_2(\text{MgO})\text{-CaSO}_3$ и определить связь с фазовым составом и параметрами кристаллической структуры.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Установлен фазовый состав, параметры тонкой кристаллической структуры, микроструктуры и механические свойства композита «диоксид циркония - волластонит».
2. Выявлено, что добавление CaSiO_3 приводит к уменьшению размеров зерен композита, причем уменьшается также и их дисперсия по размерам, что свидетельствует о формировании более однородной структуры с ростом содержания CaSiO_3 .
3. Установлено, что твердость спеченных композитов $\text{ZrO}_2(\text{MgO})\text{-CaSiO}_3$ определяется не размерами структурных элементов на макро-и микроуровнях, а их плотностью.

Научная новизна:

1. Установлено, что температура спекания и содержания волластонита, являются основными факторами, определяющими сложную структуру и механические свойства композиционных материалов в системе $\text{ZrO}_2(3\%\text{MgO})\text{-CaSiO}_3$.
2. Обнаружено, что увеличение содержания CaSiO_3 на основе диоксида циркония, частично стабилизированного оксидом магния, приводит к уменьшению размеров зёрен, причём уменьшается также и их дисперсия по размерам, что свидетельствует о формировании более однородной структуры.
3. Выявлено, что установленное значение энергии активации спекания в системе $\text{ZrO}_2(3\%\text{MgO})\text{-CaSiO}_3$ равно 50 кДж/моль на порядок меньше энергии самодиффузии, это свидетельствует о том, что процесс спекания определяется поверхностной диффузией.
4. Определен интервал температур, при которых наблюдается интенсивное межфазное взаимодействие между компонентами композита, определяющее комплексный характер формирования их структуры и механических свойств: 1100 - 1300°C.
5. Показано, что уменьшение размеров кристаллитов оксида циркония приводит к изменению микродисторсии решетки в системе $\text{ZrO}_2(3\%\text{MgO})\text{-CaSiO}_3$.
6. Показано, что на формирование механических свойств – прочности и твердости, оказывают влияние два основных фактора: совместное изменение плотности и фазового состава композита, приводящее к появлению максимальной прочности на сжатие и твердости керамики при изменении температуры спекания.

Теоретическая значимость.

Диссертационная работа соискателя вносит вклад в развитие материаловедения, что заключается в установлении закономерностей изменения структуры и механических свойств композита «диоксид

циркония-волластонит», при увеличении содержания волластонита и температуры спекания. Совокупность экспериментальных данных позволяет расширить представления:

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

Практическая значимость работы.

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

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

керамических сотовых фильтров, что приводит к повышению эффективности очистки.

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

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

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

материалы: демилитаризм и гражданское применение» (Россия, г. Бийск, 8 - 10 сентября 2010г.), V Университетской научно-практической конференции «Коммуникация иностранных студентов, магистрантов и аспирантов в учебно-профессиональной и научной сферах» (Россия, г.Томск, 18 - 22 апреля 2011г.), IV Всероссийском смотре научных и творческих работ иностранных студентов и аспирантов «Иностранный студент в корпоративной среде университета» (Россия, г. Томск, 24 - 26 мая 2011 г.), Международной конференции по физической мезомеханике, компьютерному конструированию и разработке новых материалов (Россия, г. Томск, 5 - 9 сентябрь 2011г.), IX Международной конференции студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (Россия, г. Томск, 24 -27 апреля 2012 г.), V Всероссийской научно-практической конференции «Научная инициатива иностранных студентов и аспирантов российских вузов» (Россия, г. Томск, 25 - 27 апреля 2012 г.), 7th International Forum on Strategic Technology «IFOST 2012» (Russia, Tomsk, 18 - 21 September 2012).

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

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

Соответствие диссертации паспорту специальности.

Диссертационная работа по своим целям, задачам, содержанию, методам исследования и научной новизне соответствует пункту 2 «Теоретическое и экспериментальное исследование физических свойств неупорядоченных неорганических и органических систем, включая классические и квантовые жидкости, стекла различной природы и дисперсные системы» и 7 «Технические и технологические приложения

физики конденсированного состояния» паспорта специальности 01.04.07 «Физика конденсированного состояния», технические науки.

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

ГЛАВА 1. КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

1.1. Стабилизированный диоксид циркония (ZrO_2)

Керамические материалы на основе диоксида циркония имеют широкую область применения за счет своих уникальных механических и функциональных свойств. В 1789 году немецкий химик Мартин Генрих Клапрот впервые получил оксид металла-двуокись циркония (ZrO_2) [7].

Новое поколение керамических материалов на основе диоксида циркония с улучшенными физико-механическими свойствами может быть условно разделено на три группы:

1. тетрагональный поликристаллический диоксид циркония – TZP (Tetragonal Zirconia Polycrystals), в том числе стабилизированный оксидом иттрия -Y-TZP (*Yttrium-Tetragonal Zirconia Polycrystal*);
2. частично стабилизированный диоксид циркония PSZ, в том числе трансформационно-упрочненный частично стабилизированный диоксид циркония - TT-PSZ;
3. керамика на основе Al_2O_3 , в которой ZrO_2 выступает как упрочняющая фаза – ZTA.

Свойства различных типов керамики на основе ZrO_2 определяются в основном фазовым составом и микроструктурой. Garvie и др. в своей работе [10] приводят описание процесса создания диоксида циркония для использования в качестве конструкционного материала. Существенное повышение механической прочности и ударной вязкости диоксид-циркониевой керамики достигнуто за счет реализации фазового перехода мартенситного типа метастабильной тетрагональной модификации (Т- ZrO_2) в стабильную моноклинную фазу (М- ZrO_2) под воздействием напряжений. Поэтому важным условием для получения керамики, упрочненной превращением, является сохранение при комнатной температуре тетрагональной фазы, что подробно описано в работе [9]. Степень стабилизации ZrO_2 зависит от вида стабилизатора, его количества,

температуры стабилизирующего обжига, количества примесей, содержащихся в диоксиде циркония, и других причин. Процесс стабилизации достигается путем добавки таких оксидов как MgO , CeO_2 , CaO , Y_2O_3 , которые образуют твердый раствор с ZrO_2 , и предотвращают самопроизвольное тетрагонально-моноклинное превращение, происходящее при охлаждении керамики от температуры спекания. Gravie и др. в работе «Керамическая сталь» (Ceramic steel) [10] показали, как наилучшим образом использовать Т-М фазовое превращение в частично стабилизированном диоксиде циркония (PSZ), улучшая в процессе превращения механические и физические свойства материала. В PSZ растягивающие напряжения, действующие на кончик трещины, вызывают преобразование метастабильной Т фазы в моноклинную. Это превращение связано с увеличением объема от 3 % до 5 % . Такое увеличение в объеме приводит к локальным напряжениям сжатия, образующимся вокруг и на кончике трещины, тем самым, сжимая трещину. Это физическое свойство известно как упрочнение за счет фазовых превращений. Типичное содержание стабилизатора составляет от 2,5 до 3,5 масс.% MgO , от 3,0 до 4,5 масс.% CaO или от 5 до 10 масс.% т.е. > 3 мол%, Y_2O_3 .

Частично стабилизированный диоксид циркония представляет собой двухфазную керамику: матрицу из кубической фазы (с повышенным содержанием легирующих добавок), в которой находятся дисперсные выделения тетрагональной фазы (с меньшим содержанием добавок). Двухфазная структура керамики образуется при термической обработке, которая заключается в нагреве до высокой температуры порядка 1800°C , что приводит к образованию перенасыщенного твердого раствора, а затем следуют резкое охлаждение и повторный нагрев (старение) при более низкой температуре. Оптимальное старение приводит к образованию зародышей Т- ZrO_2 в кубическом твердом растворе; выделения Т- ZrO_2 растут и остаются метастабильными. Состояние является метастабильным, так как превращение из тетрагональной фазы в моноклинную может быть вызвано внешним

воздействием таким, как напряжение или температура. Превращение тетрагональной фазы в моноклинную связано с объемным расширением и изменением формы (последнее компенсируется или двойникованием линзообразных включений или образованием микротрещин вокруг этих включений).

Керамика PSZ обладает следующими механическими свойствами: модуль Юнга до 200 ГПа, твердость по Виккерсу приблизительно 13 ± 5 ГПа, предел прочности при изгибе до 1000 МПа и вязкость разрушения до 20 МПа·м^{1/2}. На такие свойства, как размер зерна и пористость в значительной мере влияет зернограничная фаза. Частично стабилизированный оксид циркония отличается низкой термостойкостью из-за высокого теплового расширения и низкой теплопроводности (подобно полностью стабилизированному оксиду циркония).

При комнатной температуре матрица частично стабилизированного оксида циркония обладает кубической структурой, с моноклинными и тетрагональными выделениями. Garvie и Nicholson продемонстрировали, каким образом механические свойства частично стабилизированного диоксида циркония могут быть улучшены однородным и равномерным распределением моноклинной фазы в кубической матрице [10].

В 1929 Ruff и др. [19] доказали, что стабилизация кубической фазы (С-фаза) возможна при комнатной температуре, если к ZrO_2 добавляется небольшое количество СаО. Добавление большого количества стабилизатора, например, MgO приводит к образованию кубической кристаллической структуры при обжиге, которая не превращается в моноклинную фазу при охлаждении [13]. Добавление менее 10 % (масс.) стабилизаторов приводит к образованию тетрагональных поликристаллов диоксида циркония (TZP) [13 - 15].

Для получения однофазной поликристаллической керамики типа Y-TZP достаточно 2 - 3 мол.% Y_2O_3 . Однако с таким же количеством стабилизатора возможно получение PSZ, керамики, содержащей, наряду с тетрагональными

поликристаллами, значительное количество кубической фазы ZrO_2 . Различия между Y-TZP и керамикой на основе оксида циркония, частично стабилизированной иттрием (Y-PSZ), являются нечеткими. Керамика Y-TZP может быть получена спеканием (жидкофазным спеканием) при $1450^\circ C$ в течение 2 часов (аналогичный способ используется для керамики Y-PSZ, но температуры и время выдержки здесь более критичны). Основные преимущества керамики на основе тетрагональных поликристаллов циркония (TZP) над керамикой на основе диоксида циркония, частично стабилизированного оксидом магния (Mg-PSZ), состоит в более низкой температуре спекания, что приводит к более мелкому размеру зерна и более высокой прочности. В керамике Y-TZP с 2 мол.% представлена исключительно t- ZrO_2 фаза, в то время как большинство видов керамики TZP с более чем 2,5 мол.% Y_2O_3 содержит c- ZrO_2 (с размером зерна, как правило, больше, чем у t- ZrO_2), что приводит к превращению её в керамику PSZ (с более чем 3 мол.% Y_2O_3), где c- ZrO_2 является преобладающей фазой.

Следовательно, содержание оксида иттрия является критичным в определении способности к превращению и установлении степени вязкости разрушения. Керамика на основе тетрагональных кристаллов диоксида циркония, стабилизированная оксидом церия (керамика Ce-TZP), содержащая 12–20 мол.% CeO_2 , похожа на керамику Y-TZP, и также уплотняется с помощью жидкофазного спекания. Механические свойства керамики TZP: для Ce-TZP крайне высокие значения вязкости разрушения (до $30 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$); для Y-TZP очень высокие значения прочности (до 1300 МПа); модуль Юнга приблизительно равен 205 ГПа, твердость по Виккерсу приблизительно $10 \pm 3 \text{ ГПа}$ [16] и [20].

Мелкие кристаллы сдерживают Т-М фазовое превращение при охлаждении. Диоксид циркония, упрочненный в результате превращения, обладает более высокой прочностью и вязкостью разрушения [21, 22]. Благодаря этим свойствам, нагрузка на этот материал может вызвать фазовое превращение тетрагональных кристаллов в моноклинные с соответствующим

изменением в объеме. Керамика TZP показывает оптимальные характеристики ниже 500°C. В зависимости от стабилизатора: MgO или Y₂O₃ — существуют две различные микроструктуры. Добавление MgO приводит к образованию относительно крупнозернистой (50 до 100 мкм) микроструктуры, известной как Mg-PSZ (диоксид циркония, частично стабилизированный оксидом магния). Зерна преимущественно кубической морфологии с мелкими включениями тетрагональной фазы. Тетрагональные метастабильные включения могут образоваться при добавлении 8 мол% MgO к ZrO₂ либо при контролируемом охлаждении. Garvie и др. [7] отметили, что тетрагональные метастабильные включения, равномерно распределенные внутри кубической матрицы, могут превратиться в моноклинную фазу, при отсутствии сжимающих напряжений на матрицу [23].

Существуют два основных типа керамики Mg-PSZ. Первый (MS, maximum strength — «максимальная прочность») обладает более высокой вязкостью разрушения, высокой механической прочностью и средней термостойкостью. Такого вида керамики используют при температуре ниже 800°C, с минимальным циклическим воздействием тепловых нагрузок. Другой тип керамики (TS, thermal shock, «термический шок») обладает высокими показателями термостойкости, более низкими значениями прочности, но более высокими показателями вязкости разрушения. Керамика марки TS может быть использована при температуре выше 600°C.

Добавление Y₂O₃ улучшает характеристики ZrO₂ для применения в технических целях. Главной характеристикой керамики на основе диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия является мелкозернистая (<1 мкм) микроструктура, известная как Y-PSZ, или тетрагональные поликристаллы оксида циркония (TZP) [24-25]. Для того, чтобы улучшить механические свойства данного материала, важно, чтобы в кубической матрице оксида циркония выделения тетрагональной фазы оставались малыми (<0,2 мкм). Если размер тетрагональных выделений увеличивается,

то происходит самопроизвольное моноклинное превращение, вызывающее растрескивание материала [26].

Керамика PSZ является многофазным материалом, а керамика TZP является однофазным или почти однофазным материалом. Как показано на Рисунке 1, в диоксиде циркония почти не существует твердого раствора MgO, до тех пор, пока температура М→Т превращения не достигнет 1240°C. Растворимость MgO медленно увеличивается с температурой, но выше 1400°C кубический твердый раствор с эвтектическим составом 87 мол % ZrO_2 +13 мол % MgO становится стабильным [27]. Охлаждение материала вызывает образование зародышей и рост выделений в виде сжатого сфероида (частиц веретенообразной, либо чечевичной формы) тетрагональной фазы ZrO_2 внутри матрицы кубического оксида циркония (Рисунок 1). При дальнейшем охлаждении ниже 1240°C, тетрагональные частицы превращаются в моноклинную фазу, вызывая упрочнение при превращении.

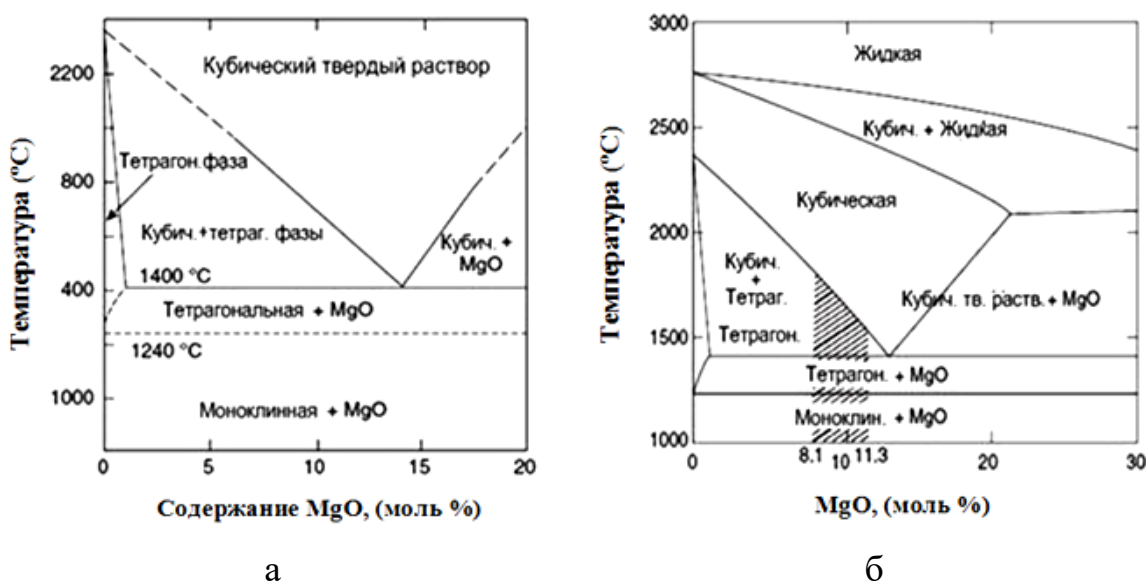


Рисунок 1. Двухфазные диаграммы ZrO_2 –MgO, (а) ниже линии солидуса и (б) высокотемпературные поля [28]

В материале TZP с приблизительно 2-3 мол% Y_2O_3 частицы являются тетрагональными. Стабильность тетрагональной фазы TZP при комнатной температуре зависит от количества оксида иттрия, размера зерна, и давления

матрицы. Lin и др. наблюдали, что матрица алюмо-силиката в TZP разрушает ионы иттрия на границах зерна, вызывая потерю тетрагональной фазовой устойчивости [29]. Диоксид циркония с более высокой концентрацией Y_2O_3 является полностью стабилизированным, менее пластичным и малодеформируемым, чем частично стабилизированный диоксид циркония [26]. Y-TZP менее термостоек, чем Mg-PSZ. Использование данного материала наиболее оптимально при температуре ниже $500^\circ C$. При высоких температурах ($>900^\circ C$) диоксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия, склонен к деформациям и высокой степени кислородопроницаемости, что вызывает ползучесть. Впервые о получении такого вида керамики сообщили Rieth и др. [16] и Gupta и др. [20].

Добавление оксида циркония к оксиду алюминия (окись алюминия, упрочненная диоксидом циркония - ZTA керамика), увеличивает вязкость разрушения оксида алюминия, в то время как добавление оксида алюминия к оксиду циркония (оксид алюминия, содержащий тетрагональный оксид циркония, ATZ) уменьшает низкотемпературную деградацию и деградацию из-за гидротермического старения. К типичным ZTA композитам относятся Y-TZP с 20 % (масс.) Al_2O_3 (ATZ) и Al_2O_3 с 15 % (масс.) Y-TZP (ZTA), но также были получены и изучены многие другие композиты, включая композиты 50-50. В композитах ZTA критический размер зерна для тетрагональной фазы для фазового T→M превращения больше, чем в чистой (т.е. «однофазной») диоксид-циркониевой (TZP) керамике, так как жесткая матрица оксида алюминия (модуль упругости 400 ГПа по сравнению с 200 ГПа для оксида циркония) ограничивает частицы T- ZrO_2 , предотвращая превращение.

Критический размер уменьшается с увеличением объемной доли нелегированного (т.е. нестабилизированного) диоксида циркония, возможно, из-за более низкого действительного модуля упругости композита с увеличенным содержанием диоксида циркония. Добавление нестабилизированного диоксида циркония также оказывает значительное

влияние на микроструктуру оксида алюминия: малые добавки (< 1 объем. % ZrO_2) вызывают образование мелких зерен оксида алюминия, большие объемы добавок (> 3 объем. % ZrO_2) вызывают образование зерен оксида алюминия изометрической формы. Оптимально приготовленные композиты AZ демонстрируют равномерное увеличение вязкости разрушения с обеих сторон двухфазной диаграммы (Al_2O_3 - ZrO_2), с максимумом при составе 50-50. Так как микроструктура ZTA может содержать как T- ZrO_2 , а также M- ZrO_2 , то считается, что механизм повышения вязкости разрушения в некоторых ZTA является комбинированным, за счет T-M превращения и за счет образования микротрещин (в последнем случае, разумеется, возникает уменьшение прочности). При создании керамики ATZ (с существенным содержанием T- ZrO_2) преобладает механизм повышения вязкости за счет превращения. Для таких материалов имеются данные о чрезвычайно высоких значениях прочности (до 2500 МПа).

Керамика ZTA обычно используется для изготовления режущего инструмента, который выдерживает тяжелые условия эксплуатации при высокоскоростном резании металлов, в отличие от обычных режущих инструментов из оксида алюминия. Керамика ZTA обладает рядом преимуществ для использования в биомедицинских целях, так как деградация из-за гидротермического старения ограничивается, когда содержание оксида циркония становится ниже порога перколяции приблизительно при 16 % (об.).

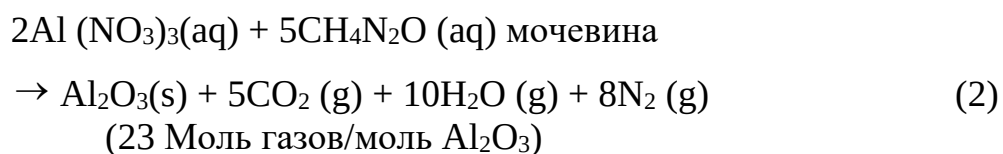
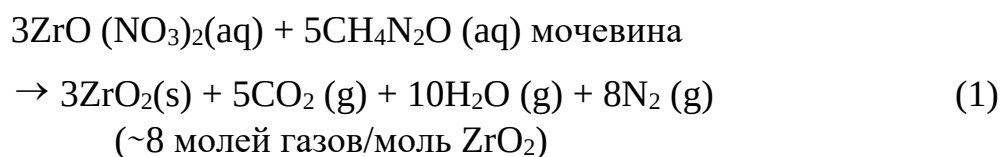
Для эффективного применения ZrO_2 требуется добавление нового компонента, который будет сохранять стойкость кубической фазы при высоких температурах. Смешивание ZrO_2 и 5 мол % Er_2O_3 стабилизирует микроструктуру оксида циркония и увеличивает стойкость к деформации и ползучести при высоких температурах. Микроструктура ZrO_2 - Er_2O_3 состоит из стабильных и метастабильных тетрагональных выделений [30].

1.2. Системы на основе диоксида циркония (ZrO_2)

1.2.1. Система $\text{ZrO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ (ZTA)

Оксид алюминия, легированный оксидом циркония (ZTA), представляет интерес из-за своих улучшенных механических свойств, таких как вязкость разрушения, прочность и твердость. ZTA используется в тепловых машинах, ракетных соплах и режущих инструментах. ZTA [31-36] обладает повышенной вязкостью разрушения, в связи с чем, при изменении объема и формы, вызванном напряжением превращения метастабильного тетрагонального диоксида циркония в моноклинный, повышается трещиностойкость материала. Для получения оптимальных значений прочности и вязкости разрушения частицы диоксида циркония должны соответствовать определенным критериям, в частности, частицы диоксида циркония должны быть равномерно распределенными в матрице оксида алюминия. Также к таким критериям относятся сохранение всех частиц диоксида циркония в метастабильной фазе в мелкозернистой матрице α -оксида алюминия перед обработкой керамики, однородность распределения частиц T-ZrO_2 , и отсутствие рекристаллизации частиц T-ZrO_2 при термообработках.

Композиты оксидов циркония и алюминия ($\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$), содержащие различные весовые процентные доли ZrO_2 (5, 10, 20, 30, 40, 50, и 80 % (масс.)), получают в процессе окисления водных растворов, содержащих стехиометрические количества нитрата алюминия, нитрата циркония, мочевины, или карбогидразида [37, 38]. При условии полного окисления теоретические уравнения для реакций могут быть записаны следующим образом:



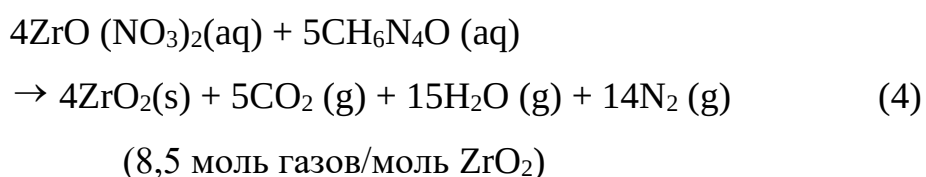
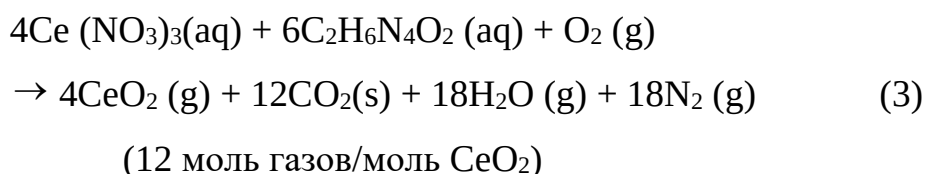
1.2.2. Система $\text{ZrO}_2\text{--CeO}_2$

Оксиды церия используются в настоящее время в качестве активного компонента в трехкомпонентном нейтрализаторе для автомобильного выхлопа (обеспечивая окисление CO и углеводородов (HC) и уменьшение NO_x). CeO_2 играет важную роль в таких многокомпонентных системах, обеспечивая наличие поверхностно-активных зон, а также выступая в качестве средства хранения/транспортировки кислорода, путем изменения между состояниями Ce^{3+} и Ce^{4+} при условии восстановления и окисления, соответственно. Эти окислительно-восстановительные свойства значительно повышаются, если такие инородные катионы как Zr, Gd, Pr, Tb, и Pb вводятся в кристаллическую решетку CeO_2 при образовании твердых растворов.

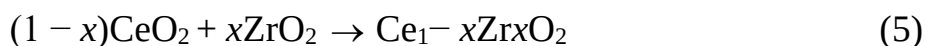
Не так давно было установлено, что введение ZrO_2 в кристаллическую решетку CeO_2 сильно влияет на восстановительные свойства оксидов церия. Это происходит из-за структурных изменений в кристаллической решетке оксидов церия флюоритного типа, как результат замены Ce^{4+} (ионный радиус 0,97 Å) на Zr^{4+} (ионный радиус 0,84Å). Влияние замены заключается в уменьшении объема ячейки, что снижает энергию активации диффузии ионов кислорода в решетке, и, следовательно, создает благоприятные условия для восстановления. Введение Zr также способствует образованию структурных дефектов, которые, предположительно, играют важную роль в определении характера окислительно-восстановительных процессов. Термостабильность увеличивается при добавлении ZrO_2 в CeO_2 [39]. Твердый раствор $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ ($x = 0.2\text{--}0.9$) синтезируется методом сжигания раствора при использовании сжатого водорода и дигидразида щавелевой кислоты. При проведении обычного эксперимента $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ готовят из водной окислительно-восстановительной смеси, содержащей нитрат церия $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, нитрат циркония, и сжатый водород + дигидразид щавелевой кислоты в молярном отношении 1:1: (1,875+1,25) соответственно, которое вводится в предварительно подогретую муфельную печь ($350 \pm 10^\circ\text{C}$). Раствор

кипит и пенится, после чего воспламеняется с получением объемного продукта.

Образование оксидов церия, циркония и твердых растворов $\text{CeO}_2\text{--ZrO}_2$ из окислительно-восстановительных смесей нитрата церия–дигидразид щавелевой ($\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_2$) и нитрата циркония–карбодигидразид ($\text{CH}_6\text{N}_4\text{O}$) может быть представлено следующим образом:



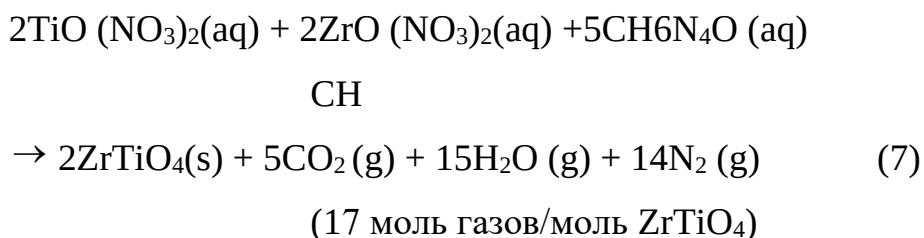
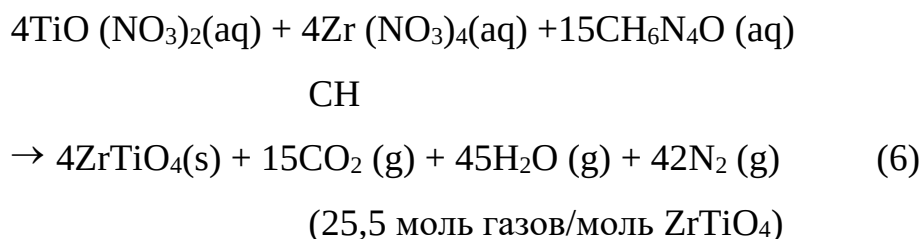
Сжигание раствора нитрата церия, нитрата циркония, и окислительно-восстановительных смесей сжатого водорода/ дигидразида щавелевой кислоты в соответствующей пропорции дает искомый $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ ($x = 0,2\text{--}0,9$).



1.2.3. Система $\text{ZrO}_2\text{--TiO}_2$, (ZrTiO_4 и $\text{Zr}_5\text{Ti}_7\text{O}_{24}$)

Керамика на основе титаната циркония широко используется в электронике, где требуются термостабильные диэлектрические материалы с низким уровнем потерь. Диэлектрические резонаторы используются для микроволновых компонентов, микроволновых фильтров и генераторов постоянной частоты. Окислительно-восстановительные смеси, содержащие рассчитанное количество $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$ (TON), $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4/\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$, и TFTA/CH, растворяются в минимальном количестве воды в емкости из жаростойкого стекла пирекс, а сжигание осуществляется в муфельной печи, в которой поддерживается температура $450 \pm 10^\circ\text{C}$. Смесь кипит, пенится и воспламеняется, образуя объемный продукт менее чем за 5 минут. Наблюдается горение тлеющего типа (беспламенное горение) [40]. При

условии полного сгорания, уравнение образования титаната циркония может быть представлено следующим образом:



1.2.4. Система $\text{ZrO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$ (Пирохлоры)

Цирконаты редкоземельных металлов или пирохлоры ($\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$), Ln = La, Pr, Sm, Dy) готовят быстрым нагревом (350°C) водного раствора, содержащим рассчитанные количества нитрата циркония, нитрата редкоземельного металла, и углегидрозида/мочевины [41]. Образование $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ со структурой пирохлора подтверждается дифракционным рентгеновским анализом порошка (Рисунок 2).

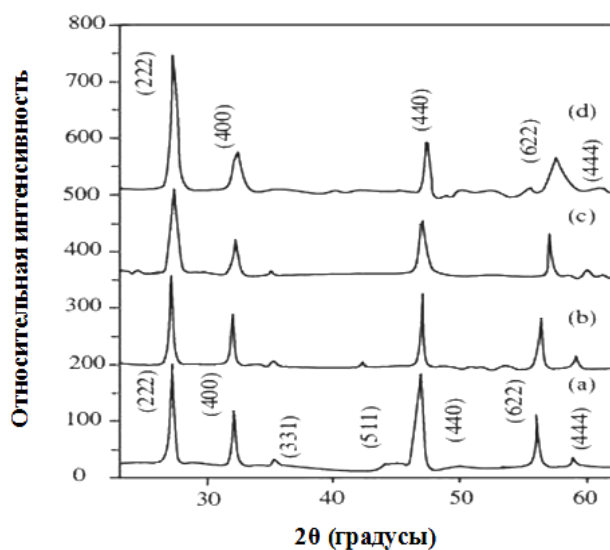


Рисунок 2. Характерные дифрактограммы $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (a), $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (b), $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (c) и $\text{Dy}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (d)

1.2.5. Система $\text{ZrO}_2\text{--CaO}$

На Рисунке 3 представлена диаграмма состояния двойной системы $\text{ZrO}_2\text{--CaO}$. При больших содержаниях CaO (более 20%), в соответствии с диаграммой состояния, двойная система является более сложной, благодаря присутствию стехиометрических соединений тетрацирконата кальция, CaZr_4O_9 при содержании 20 мол% CaO и цирконата кальция, CaZrO_3 при 50 мол % CaO . Ниже 2400°C тетрагональный твердый раствор является стабильным до содержания CaO около 6 мол%, но при охлаждении система проходит через область В, в которой тетрагональные и моноклинные твердые растворы стабильны одновременно; продолжение охлаждения приводит к образованию моноклинного твердого раствора + CaZr_4O_9 . Между 6 и приблизительно 17 мол% CaO , выше температуры эвтектического превращения 1140°C , существует двухфазная область — тетрагональный твердый раствор + кубический твердый раствор — показывающая фазовую стабильность CaO-PSZ .

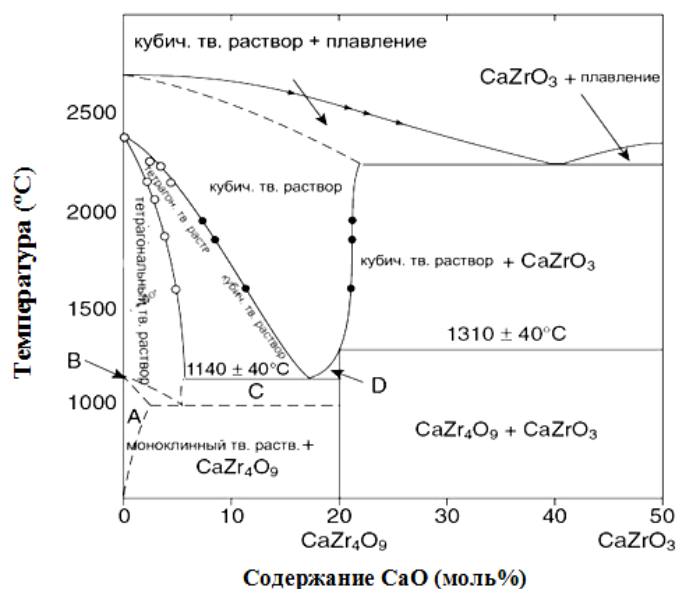


Рисунок 3. Диаграмма фазового равновесия двойной системы $\text{ZrO}_2\text{--CaO}$. А = моноклинный твердый раствор; В = тетрагональный и моноклинный твердые растворы; С = тетрагональный твердый раствор + CaZr_4O_9 ; D = кубический твердый раствор + CaZr_4O_9 [42]. Перепечатано с разрешения Wiley-Blackwell, Оксфорд, Соединенное королевство Великобритании и Северной Ирландии

Резкое охлаждение ниже 1140°C ведет к превращению тетрагонального твердого раствора в моноклинный твердый раствор внутри матрицы, которая по-прежнему остается кубической. Напротив, медленное охлаждение до 1000°C приводит к образованию тетрагонального твердого раствора + CaZr_4O_9 . Внутри области существования кубической фазы (17–20 мол% CaO) происходит аналогичная реакция, показывающая превращение из кубического твердого раствора в тетрагональный между 1140 и 1000°C , и из тетрагонального твердого раствора в кубический ниже 1000°C .

1.2.6. Система $\text{ZrO}_2 - \text{MgO}$

На Рисунке 1 представлена диаграмма состояния двойной системы ZrO_2 - MgO , из которой следует, что растворимость MgO медленно увеличивается с ростом температуры, но свыше 1400°C кубический твердый раствор с эвтектическим составом 87 мол% ZrO_2 +13 мол% MgO становится стабильным. Как показано на Рисунке 1, в диоксиде циркония почти не существует твердого раствора MgO до тех пор, пока температура превращения $\text{M} \rightarrow \text{T}$ не достигнет 1240°C . Охлаждение материала вызывает образование зародышей и рост выделений в виде сжатого сфероида тетрагональной фазы диоксида циркония внутри матрицы из кубического диоксида циркония (Рисунок 4). При дальнейшем охлаждении ниже 1240°C , тетрагональные частицы превращаются в моноклинную фазу, вызывая упрочнение при превращении (см. подробное описание выше).

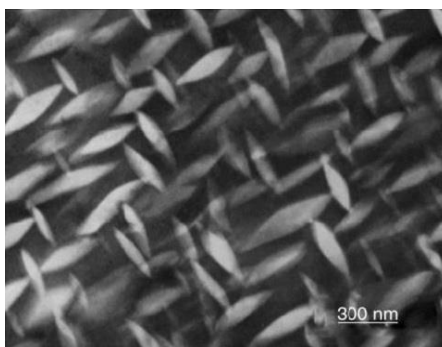


Рисунок 4. ПЭМ изображение, показывающее «веретенообразные» тетрагональные выделения в диоксиде циркония, частично стабилизированным магнием [43]

1.2.7. Система $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$

На Рисунке 5 показано соотношение фаз двойной системы $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$, в части, богатой ZrO_2 . Наиболее значимым свойством системы, исключительно важным в техническом отношении, является снижение температуры превращения $t \rightarrow m$ с увеличением содержания оксида иттрия. С увеличением температуры появляется малая область, в которой выше температуры превращения двухфазная система $t_{ss} + m_{ss}$ является стабильной, но за пределами области этой фазы превращаемая тетрагональная фаза стабилизируется между 0 и приблизительно 4 мол% Y_2O_3 .

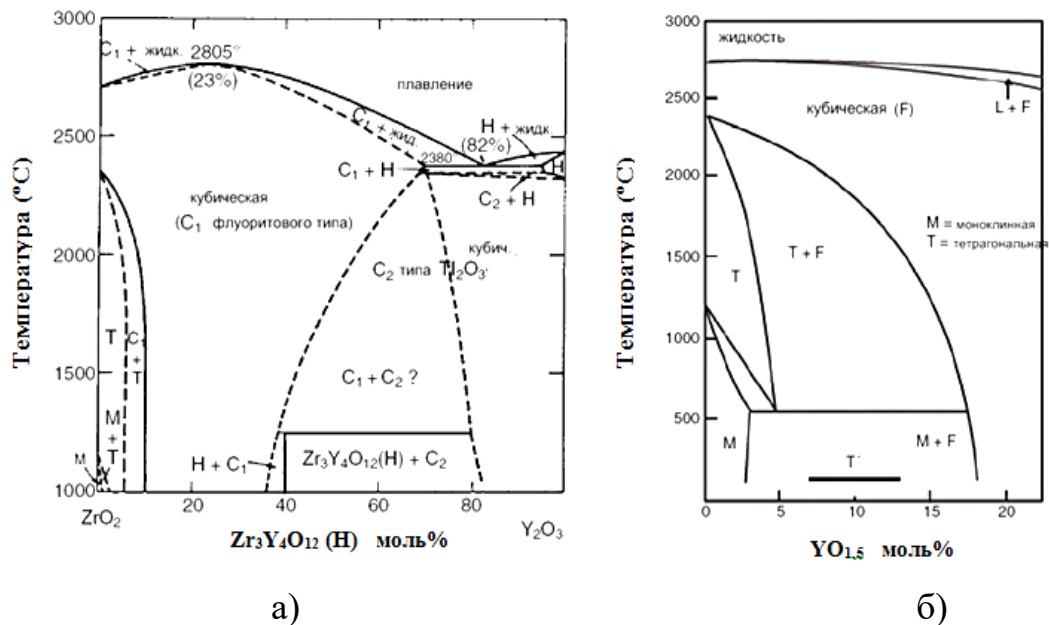


Рисунок 5 Диаграммы состояния $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$, высокотемпературная часть двухфазной диаграммы $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$ [44]; [45] (а), часть общей фазы, богатой оксидом циркония [46] (б).

Увеличение содержания оксида иттрия приводит к образованию широкой области стабильности $t_{ss} + c_{ss}$, таким образом, что в конечном итоге будет образован однородный кубический твердый раствор, который существует между точкой плавления и температурой окружающей среды. Это область существования полностью стабилизированного диоксида циркония. Максимально быстрое охлаждение расплавленного диоксида циркония, как известно из опыта с плазменно-напыленными покрытиями из

оксида циркония, приводит к стабилизации тетрагональной фазы диоксида циркония (так называемый «неизменяемый тетрагональный диоксид циркония») с содержанием оксида иттрия от 3 до 6 мол%, который содержит большие количества оксида иттрия (>7 мол%), растворенного в его кристаллической решетке (Рисунок 5 б). При отжиге данный оксид иттрия будет выделен из раствора превращением t – диоксида циркония в t – диоксид циркония с малым содержанием оксида иттрия (4 до 5 мол %) и c – оксид циркония с высоким содержанием оксида иттрия (>14 мол %). Было установлено, что вязкость разрушения t – диоксида циркония составляла менее $\sim 4 \text{ МН м}^{-3/2}$, т.е. оказалась меньше, чем у t – диоксида циркония ($>7 \text{ МН м}^{-3/2}$). Максимальное значение K_{Ic} было получено в изделии, отожженном при 1200°C в течение 170 часов (Рисунок 6).

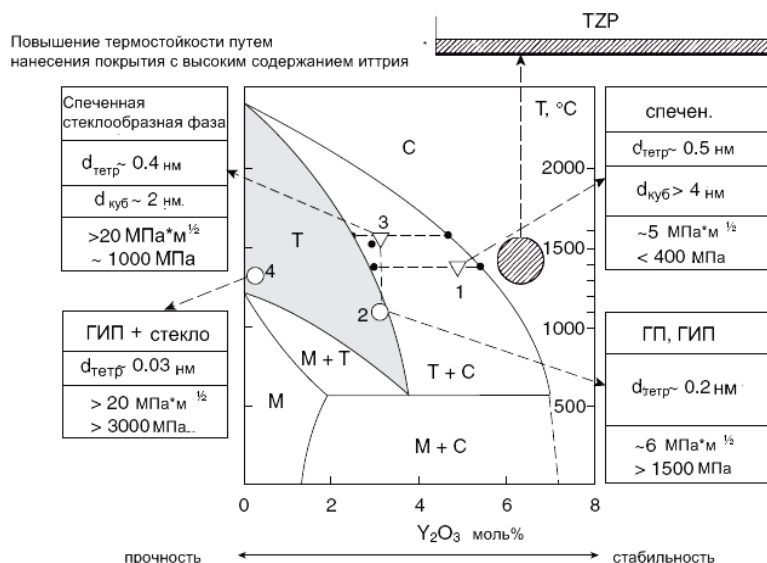


Рисунок 6. Фазовая диаграмма двойной системы $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$ тетрагонального поликристалла диоксида циркония TZP.

1.2.8. Система $\text{ZrO}_2 - \text{Sc}_2\text{O}_3$

Фазовая диаграмма системы имеет несколько ромбоэдрических фаз (β , γ , δ). На фазовой диаграмме (Рисунок 7) видно, что с повышением содержания оксида скандия моноклинная m -фаза (которая стабильна между 0 и $< 2,5$ мол% Sc_2O_3), превращается в тетрагональную t^* -фазу (которая стабильна между 5 и 8 мол% Sc_2O_3). Тем не менее, свыше 8 мол% могут наблюдаться

фазы $\text{Sc}_2\text{Zr}_7\text{O}_7$ (β , $9 < x < 13$ мол% Sc_2O_3), $\text{Sc}_2\text{Zr}_5\text{O}_{13}$ (γ , $15 < x < 23$ мол% Sc_2O_3), $\text{Sc}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}$ (δ , $23 < x < 40$ мол% Sc_2O_3) и Sc_2O_3 . Кубическая фаза оксида циркония (с) получена приблизительно между 7,5 и 10 мол% Sc_2O_3 . Моноклинная фаза m и тетрагональная фаза t * преобразуются с возрастанием температуры во вторую тетрагональную фазу t, и проходят через область фазы, в котором одновременно существуют m + t *.

Соединения β , γ , и δ разлагаются на составные части при более высоких температурах, образуя кубический диоксид циркония. Максимальная точка плавления наблюдается при 2870°C (10 mol% оксида скандия); и, очевидно, существует эвтектика с 55 мол% оксидом скандия при 2400°C . Тем не менее эти соотношения фаз и температуры преобразования требуют экспериментальной переоценки. Например, рассчитанная фазовая диаграмма, показанная на Рисунке 7 (б), предполагает существование подлинной эвтектики между γ - и δ - фазами при приблизительно 45 мол% $\text{ScO}_{1.5}$ и несколько ниже 1000°C вместо «скрытой» перитектической точки, как было подтверждено экспериментально Ruh и др. в работе [44] и Spiridonov и др. в работе [45].

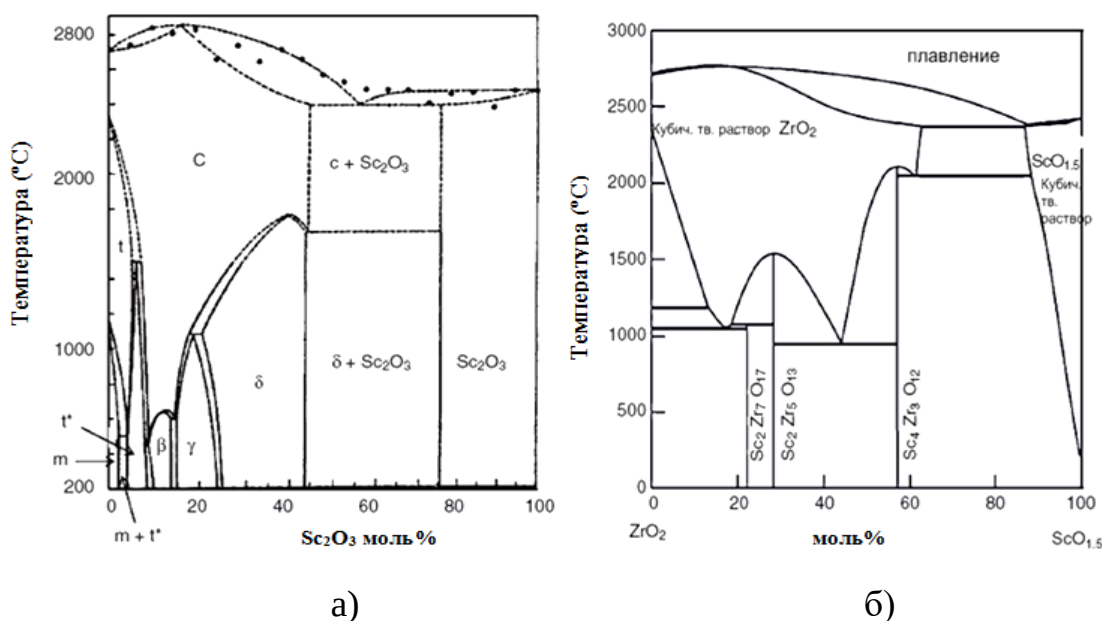


Рисунок 7. (а) Экспериментальная (по Ruh и др.[44]) и (б) расчетная (Jacobson и др., [46]) двухфазные диаграммы $\text{ZrO}_2\text{--Sc}_2\text{O}_3$

Рассчитанная область устойчивости кубического Sc_2O_3 значительно меньше, чем получено в ходе эксперимента. Так как удельная электропроводность легированного скандием оксида циркония превышает электропроводность Y - или Ca - стабилизированных материалов (Рисунок 8), были проведены исследования с целью создания данного материала в виде электролита для твердооксидных топливных элементов, работающих при высокой температуре [45].

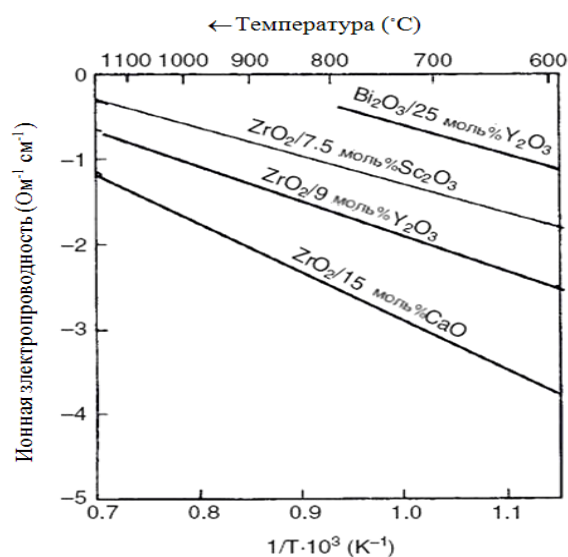


Рисунок 8. Температурная зависимость удельной ионной электропроводности керамических электролитов, предназначенных для применения в твердооксидных топливных ячейках.

Приведено с изменениями по работе [47].

1.3. Система CaSiO_3

Волластонит, названный в честь английского химика и минералога В.Х. Волластона (W.H. Wollaston) (1766-1828), является природным метасиликатом кальция [48]. Волластонит существует в нескольких модификациях с одной химической формулой, но с разными кристаллическими структурами, существующими в природе; науке известны лишь два обыкновенных вида волластонита. Устойчивая, приблизительно выше 1150°C , фаза, является циклосиликатом, который также называют псевдоволластонитом (или α -волластонитом). Он содержит кольца из трех

тетраэдров с общими углами (SiO_4) [49]. В литературе описано несколько политипов псевдоволластонита исходя из взаимного расположения колец (Si_3O_9) и катионов [50].

Структура волластонита кристаллизует триклинный родственный элемент в пространственную группу $P\bar{1}$ с параметрами решетки $a = 7,94 \text{ \AA}$, $b = 7,32 \text{ \AA}$, $c = 7,07 \text{ \AA}$; $\alpha = 90,03^\circ$, $\beta = 95,37^\circ$, $\gamma = 103,43^\circ$ и структурными элементами на элементарную ячейку [51]. Первоначально волластонит был по структурным признакам отнесен к группе пироксенов, поскольку обе этих группы имеют коэффициент $\text{Si}:\text{O} = 1:3$. В 1931 году Warren и Biscoe [52] доказали, что кристаллическая структура волластонита отличается от минералов группы пироксенов, и отнесли этот минерал к группе, известной как пироксеноиды [53]. Было продемонстрировано, что цепи пироксеноидов являются более изогнутыми, чем цепи группы пироксенов, и имеют более длинные интервалы повторения. Структура волластонита состоит из бесконечной цепи тетраэдров (SiO_4), взаимосвязанной между собой с помощью атомов кислорода, использующих общие грани, идущие параллельно к оси b . Узор цепочек в волластоните повторяется через три тетраэдра, в то время как в пироксенах - только через два. Интервал повторения в цепях волластонита составляет $7,32 \text{ \AA}$ и равен длине кристаллографической оси b . Были получены сведения о серии политипов с другой организацией упаковки одиночных цепей [49-56]. Такие политипы называют β – волластонитами или волластонитами, и отмечаются символами nT и nM , где T и M обозначают триклинную и моноклинную симметрию политипа, а n указывает число субячеек с $d_{\text{субячейки}}(100) \sim 7.7 \text{ \AA}$ в элементарной ячейке политипа. Политип $2M$ часто называют параволластонитом. В обеих сериях политипов α - и β -волластонита существуют неупорядоченные фазы [49, 57]. Первые исследования псевдоволластонита с помощью рентгеновских лучей выполнили Jeffery и Heller [58], а структуру определили Yamanaka и Mori [49].

Структуру волластонита-1Т предложили Dornberger-Schiff и др. [59], определили Mamedov и Belov [56], уточнили Buerger и Prewitt [57]) и Ohashi и Finger [58]; структуру волластонита-2М описали Tolliday [60], и Trojer [61]. Структуры высших политипов 3Т, 4Т, ST и 7Т волластонита описаны Henmi и др. [62] и Henmi и др. [63].

1.4. Кристаллическая структура диоксида циркония и волластонита

1.4.1. Кристаллическая структура диоксида циркония (ZrO_2)

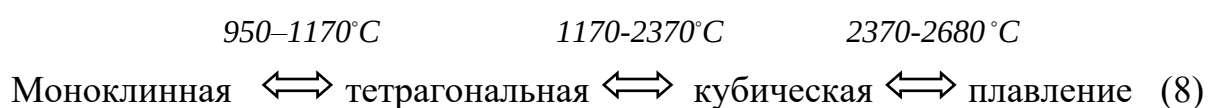
Кристаллографические данные наиболее значимых полиморфных структур диоксида циркония приведены в Таблице 1.

Таблица 1 – Кристаллографические данные оксида циркония

Модификация	Моноклинная фаза	Тетрагональная фаза	Кубическая фаза
Пространственная группа	$P2_1/c$	$P4_2/nmc$	$Fm3m$
Параметры кристаллической решетки (пм)	$a = 516$ $b = 519$ $c = 530$ $\beta = 98,9^\circ$	$a = 509$ $c = 518$	$a = 512$
Плотность (г/см ³)	5,83	6,10	6,09

Диоксид циркония, упрочняемый за счет полиморфных превращений, обладает уникальными свойствами, например, высокой вязкостью разрушения и прочностью. Диоксид циркония является поликристаллической керамикой без стеклофаз. Диоксид циркония существует в трех модификациях: моноклинной, ($a \neq b \neq c, \alpha = 90^\circ \beta \neq 90^\circ \gamma = 90^\circ$), тетрагональной, ($a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) и кубической, ($a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$). Чистый диоксид циркония при комнатной температуре является моноклинным (m- ZrO_2 , $P2_1/c$) и стабильным до 1170°C; выше этой температуры он превращается в тетрагональный (t- ZrO_2 , $P4_2/nmc$) и сопровождается объемным сжатием кристаллической решетки на 7.7% и далее при 2370°C переходит в кубическую фазу (c- ZrO_2 , пространственная группа $Fm3m$), с расширением

кристаллической решетки. [64, 65]. При охлаждении происходит $t - m$ превращение в температурном диапазоне приблизительно 100°C ниже 1070°C . Фазовое превращение, происходящее при охлаждении, связано с увеличением объема приблизительно на 3 - 4% и его форма меняется. Это означает, что, при изготовлении образцов из чистого оксида циркония, при охлаждении из-за увеличения размера зерен и напряжения происходит растрескивание керамики, поэтому качественный продукт из чистого диоксида циркония изготовить практически невозможно.



Это объясняется тем, что напряжение, вызванное увеличением объема, вызывает появление трещин в керамике из чистого оксида циркония, которые разрушают ее при охлаждении до комнатной температуре после спекания при температурах между 1500 и 1700°C .

1.4.2. Кристаллическая структура волластонита (CaSiO_3)

На основании результатов работы, которую выполнил Warren [66] в области рентгеновского исследования волластонита, Reasock [67] сделал вывод о существовании двух фаз метасиликата кальция: триклинного волластонита и моноклинного параволластонита. Пытаясь решить проблему структуры моноклинного многообразия, Barnik [68] предположил, что основными структурными элементами параволластонита являются кольца $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{-6}$. Он также сообщил о систематическом отсутствии отражений hkl вида $2h + k = 4n + 2$, которые не требуются для пространственной группы $P 21/a$. Его предложение подверглось активной критике, в основном по причине того, что кольцевая структура не может объяснить волокнистый характер кристаллов.

Структуры некоторых соединений, похожих на метасиликат кальция, были определены несколькими исследователями, предположившими, что у волластонита, а также у параволластонита, имеются цепочки тетраэдров SiO_4 .

С помощью прямых методов Н.В. Белов и Х.С. Мамедов [56] смогли определить структуру волластонита, в которой основным структурным элементом оказались цепочки $[\text{SiO}_3]^{-2}$, параллельные оси b . Они использовали двумерные данные пленки и индицировали только сильные отражения слоев с параллельными k . Индицирование было основано как на триклинной ячейке $P\bar{1}$, так и на двойной моноклинной ячейке $P 2_1/a$. Сильные отражения удовлетворяют условию $2h + k = 4n$; данная характеристика является своего рода дополнительным отношением к систематическому отсутствию $2h + k = 4n + 2$, которое предложил Bernik, но не эквивалентна ему. Русские авторы сообщили, что значение R составляет 24% для сильных $h0l$ отражений. Исследователь Tolliday [69] предложил структуру моноклинного параволластонита.

Автор внес уточнение в описание кристаллической структуры, используя центральную пространственную группу $P2_1/a$. Эта попытка была неудачной, так как $P2_1/a$ заменили на нецентральную пространственную группу $P2_1$. Волластонит и параволластонит часто врастают друг в друга. Непрерывные полосы иногда возникают вдоль направления, как видно на прецессионных фотографиях нечетных уровней индекса k , таких как $h1l$, $h3l$, и т.д. Jeffery J.W., [70] объяснил этот дифракционный эффект в контексте разупорядочения из-за дефектов упаковки чередующихся слоев моноклинных и триклинных ячеек вдоль b .

Размеры ячеек параволластонита [71] приведены в Таблице 2, которая подтверждает, что новые значения вполне соответствуют результатам, которые опубликовали Barnik [68], Tolliday [69] и J. Trojer [61]. Фильтрованное никелем $\text{CuK}\alpha$ излучение использовалось для записи 1290 отражений с равнонаклонным однокристалльным дифрактометром. J.Trojer [61] улучшил его коррекцией на фоновое белое излучение, которое не может быть исключено с помощью амплитудной дискриминации импульсов и Ni фильтра. Кристаллографические данные волластонита представлены в Таблице 3.

Таблица 2 – Размеры ячеек параволластонита

Параметр	Barnik (1936) [70]	Tolliday (1958) [71]	J. Trojer (1968) [63]
<i>a</i>	15,33 Å	15,417 ± 0,004 Å	15,426 ± 0,004 Å
<i>b</i>	7,28	7,321 ± 0,002	7,320 ± 0,003
<i>c</i>	7,07	7,066 ± 0,002	7,066 ± 0,003
<i>β</i>	95°24' ± 30"	95°24' ± 3"	95°24' 15" ± 50"

Таблица 3 – Кристаллографические данные волластонита

	Волластонит-1Т Волластонит		Волластонит-2М Параволластонит		Волластонит-4А Псевдоволластонит	
Система кристалла	триклинная		моноклинная		моноклинная	
Класс кристалла	$\bar{1}$		$2/m$		$2/m$	
Пространственная группа	$P\bar{1}$		$P2_1/a$		$C2/c$	
Константы элементарной ячейки	a = 794 пм c = 707 пм b = 732 пм	$\alpha = 90,03^\circ$ $\gamma = 103,43^\circ$ $\beta = 95,37^\circ$	a = 1543 пм b = 732 пм c = 707 пм	$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 95,40^\circ$ $\gamma = 90^\circ$	a = 684 пм b = 1187 пм c = 1963 пм	$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90,67^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Число элементов формулы в элементарной ячейке	6		12		8	

Волластонит 1Т — это первый вид (1 = «первый вид», Т означает «триклинный»), который кристаллизуется в триклинной системе. Его также называют волластонит-1А или β -CaSiO₃. Второй природный вид волластонита — это волластонит-2М (2 = «второй вид», М = моноклинный), который встречается реже, чем триклинный волластонит-1Т. Волластонит-2М также называют параволластонитом или β -CaSiO₃. Название β -CaSiO₃ используется и для волластонита-1Т, и для волластонита-2М, так как оба вида считаются низкотемпературными модификациями. Тем не менее волластонит-2М обычно не возникает вместе с волластонитом-1Т. Высокотемпературная модификация называется псевдоволластонитом (иногда также волластонитом-4А) или α -CaSiO₃, и она стабильна только при температурах выше 1120°C. Псевдоволластонит также кристаллизуется в

моноклинной форме. В то время, как волластонит-1Т и волластонит-2М относятся к силикатам с простой цепочкой (иносиликаты), в псевдоволластоните силикаты образуют кольцевые структуры.

Соединение CaSiO_3 , хотя и аналогично по формуле пироксенам, не кристаллизуется в структуру пироксенов. В пироксенах цепочки параллельны оси c , а элементарная ячейка имеет высоту $5,3\text{\AA}$, соответствующую «повтору» после каждого второго тетраэдра SiO_4 ; в волластоните цепочки параллельны оси b , и элементарная ячейка имеет длину $7,3\text{\AA}$ в данном направлении, что соответствует повтору после каждого третьего тетраэдра SiO_4 , как показано на Рисунках 9-11 [72].

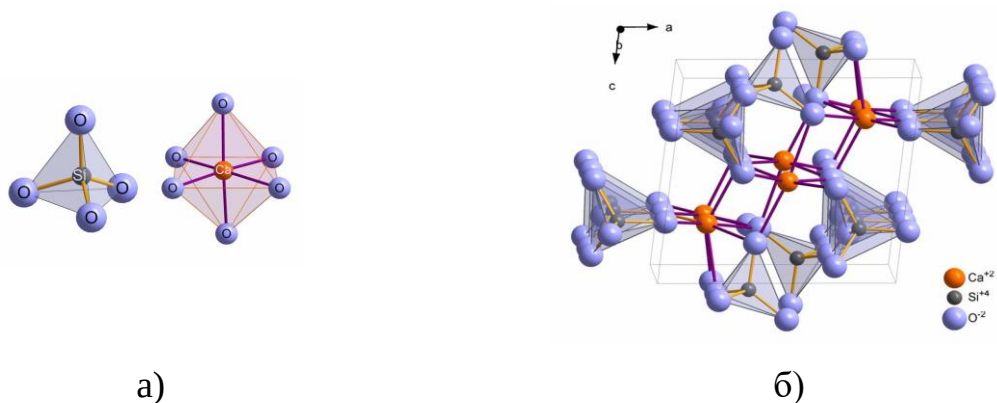


Рисунок 9. (а) Координационные сферы Si и Ca в волластоните, (б) Элементарная ячейка волластонита, вид по направлению [010]

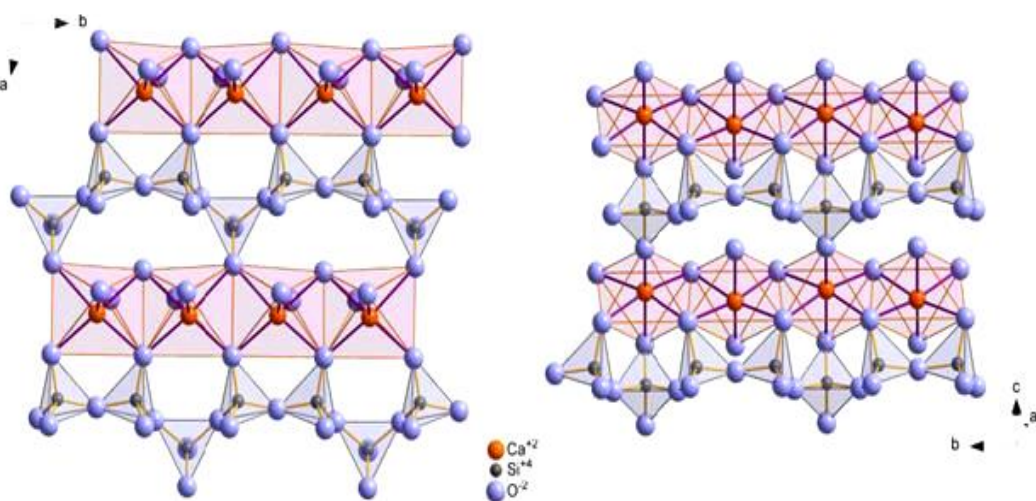


Рисунок 10. Связь октаэдров силикатных цепочек (CaO_6) в направлении [100] и [001] в волластоните

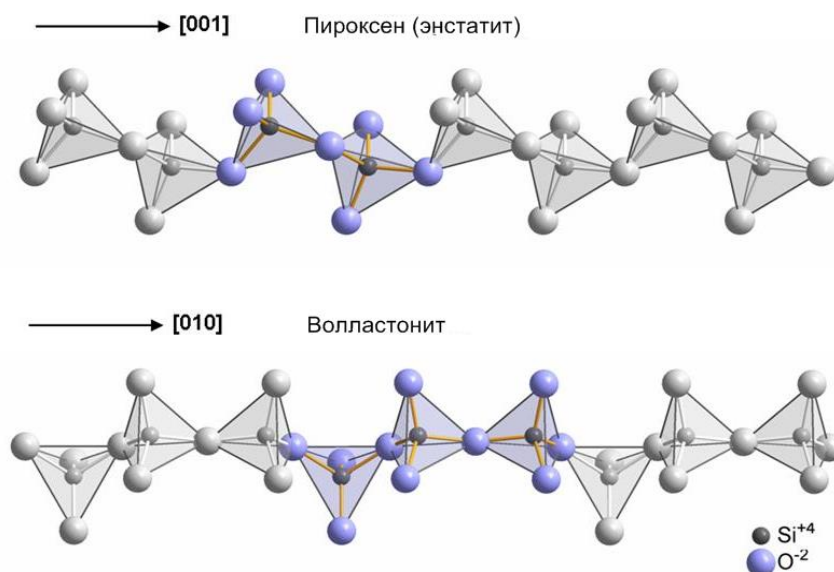


Рисунок 11. Силикатные цепочки в пироксенах в сравнении с волластонитом

1.5. Свойства диоксида циркония и волластонита

1.5.1. Свойства диоксида циркония (ZrO₂)

Свойства, которыми обладает диоксид циркониевая керамика, зависят от степени и вида стабилизации, а также от используемого технологического процесса. Диоксид циркония привлекает внимание за счет возможностей его применения в качестве машиностроительной керамики, а также в механике и электротехнике. Для использования полного потенциала диоксида циркония в него добавляют некоторые кубические стабилизирующие оксиды в различных количествах, чтобы значительно изменить его свойства. При добавлении в достаточных количествах эти оксиды образуют полностью стабилизированный оксид циркония или частично стабилизированный оксид циркония (PSZ), который обладает кубической структурой от комнатной температуры до точки плавления. Типичные свойства различных оксидов циркония приведены в Таблицах 4 и 5.

Таблица 4 – Физические свойства торговых марок частично стабилизированного диоксида циркония

Физические свойства	Mg-PSZ	Ca-PSZ	Y-PSZ	Ca/Mg-PSZ
Количество стабилизатора, вес. %	2,5 – 3,5	3 – 4,5	5 – 6,1	3
Твердость (ГПа)	14,4 ^a	17,1 ^b	13,6 ^c	15
Вязкость разрушения K_{IC} при комнатной температуре (МПа м ^{1/2})	7–15	6–9	6	4,6
Модуль Юнга (ГПа)	200 ^a	200 – 217	210 – 238	–
Прочность на изгиб (МПа) при комнатной температуре	430 – 720	400 – 690	650 – 1400	350
Коэффициент теплового расширения (10 ⁻⁶ /K) при 1000°C	9,2 ^a	9,2 ^b	10,2 ^c	–
Удельная теплопроводность при комнатной температуре (Вт м ⁻¹ К ⁻¹)	1–2	1–2	1–2	1–2
Примечание: a 2.8% MgO. b 4% CaO. c 5% Y ₂ O ₃ .				

Таблица 5 – Физические свойства частично и полностью стабилизированных оксидов циркония

Физические свойства	Частично стабилизированный диоксид циркония	Полностью стабилизированный диоксид циркония
Плотность (г/см ³)	5,7 – 5,75	5,56 – 6,1
Твердость по Кнупу (ГПа)	10 – 11	10 – 15
Модуль Юнга (МПа)	700	245
Вязкость разрушения (МПа.м ^{-1/2})	8	2,8
Модуль Юнга (ГПа)	205	100 – 200
Коэффициент Пуассона	0,23	0,23 – 0,32
Тепловое расширение (10 ⁻⁶ /°K)	8 – 10,6	13,5
Удельная теплопроводность (Вт/м.К)	1,8 – 2,2	1,7
Удельная теплоемкость (Дж/кг.К)	400	502

1.5.2. Свойства волластонита (CaSiO_3)

Волластонит ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) находится обычно в игольчатых или волокнистых формах, иногда в виде мелких частиц. Длины волокон, как правило, имеют соотношение 7 или 8 к 1; такое соотношение называют «соотношение геометрических размеров», и на нем основан ряд применений данного материала. Удельный вес составляет от 2,8 до 3,0, а твердость по шкале Мооса от 4,5 до 5,0, точка плавления (1540°C для чистого волластонита) более низкая, чем у CaO при 2570°C или у SiO_2 при 1723°C [73]. Некоторые типичные свойства волластонита представлены в Таблице 6.

Таблица 6 – Типичные свойства волластонита

Внешний вид	Белый
Морфология	Игольчатая
Молекулярный вес	116
Удельный вес	2,9
Коэффициент преломления	1,63
Водородный показатель (10% суспензия)	9,9
Растворимость в воде (г/100сс)	0,0095
Плотность (унций/куб. фут)	181
Объемное значение (гал./унц.)	0,0413
Твердость по шкале Мооса	4,5
Коэффициент расширения (мм/мм/ $^\circ\text{C}$)	$6,5 \times 10^{-6}$
Температура плавления ($^\circ\text{C}$) - теоретическая	1540

Волластонит также имеет низкую потерю веса при прокаливании (LOI) ($<1\%$), что дает минимальное газовыделение при отжиге, обеспечивающее в результате гладкую поверхность с уменьшенной ноздреватостью и образованием точечных проколов. За счет своей игольчатой структуры, волластонит улучшает прочность неспеченного материала и уменьшает образование сетки волосных трещин и растрескивание, особенно при быстром нагреве и охлаждении. Он обладает низкой температурой спекания

(приблизительно 991-1196°C), как у фритта (богатый кремнеземом стеклянный состав, обожженный на малом огне до спекания массы) на основе природных компонентов.

Волластонит может быть использован в разнообразных керамических изделиях. Волластонит (силикат кальция; CaSiO_3) традиционно используется в качестве сырья для керамической облицовочной плитки или для белой краски, в качестве наполнителя для смол или бумаги и в качестве их заменителя, [74] как материал для изготовления высокочастотных изоляторов [75] и как основа керамики, поддающейся механической обработке [76].

Волластонит — природный силикат кальция, который широко используется как наполнитель в полимерах и цементе при создании композитов с улучшенными механическими свойствами [77-79]. Волластонит — вещество, в основном используемое в традиционной керамике — также является перспективным материалом для изготовления высокочастотных изоляторов благодаря низким диэлектрическим потерям на высокой частоте [80, 81].

В последние годы ведется исследование свойств керамики на основе волластонита с целью ее применения как биоактивного материала для изготовления ортопедических изделий, а также для улучшения механических свойств биополимеров за счет высокой биоактивности и биосовместимости [82-86]. Керамику из волластонита можно использовать в качестве биоактивного материала для восстановления или прикладного исследования тканей [87-92]. Как правило, волластонитовые порошки изготавливают методом осаждения или методом реакции твердого тела [82, 83].

Волластонит широко применяется в керамической и цементной промышленности, поэтому объемы его потребления в последнее время значительно выросли. Волластонит используется при производстве смол и пластмасс в качестве наполнителя, а также в таких промышленных продуктах, как керамика, покрытия, фрикционные продукты, огнеупоры, строительные, эластомерные, металлургические и биоматериалы и краски.

Своей популярностью волластонит обязан присущей ему совокупности таких свойств, как малая усадка, низкая потеря при прокаливании, высокая прочность, высокое соотношение геометрических размеров, отсутствие летучих компонентов, проницаемость, характеристики флюсования, белизна в сочетании с низким термическим коэффициентом расширения и игольчатой формой. За счет всего перечисленного, волластонит обеспечивает прочность и улучшенные характеристики материала [84-90].

Наличие частиц природного волластонита ограничено объемом залежей, поэтому материал можно синтезировать искусственно [91]. Он используется для различных целей и нуждается в соответствующем изучении. Растущий спрос на волластонит в последние годы подтверждается постоянным ростом объемов его производства во всех странах мира [92].

1.6. Зависимость прочности керамики от объемного содержания волокон

Керамическим материалам в целом свойственна хрупкость. Согласно принципам механики разрушения, прочность определяется размером трещин и вязкостью разрушения. Керамика характеризуется высокими показателями прочности на сжатие и твердости, сопротивления износу, коррозии и окислению, а также жаропрочностью. Однако у этого материала также есть серьезные недостатки, которые существенно ограничивают использование керамики в изделиях, подвергающихся значительным напряжениям при растяжении. Керамика обладает очень низкой вязкостью разрушения, что делает ее чувствительной к присутствию малых трещин. Это приводит к большому разбросу прочности и плохому сопротивлению тепловому и механическому удару. Для изготовления прочной керамики применяют специальные технологии для уменьшения максимального размера производственных дефектов для повышения вязкости разрушения. Тем не менее, первый подход ограничен природой микроструктуры керамики, так как сама межзеренная граница может быть трещиной, вызывающий хрупкий излом, а появляющиеся при эксплуатации поверхностные трещины могут

также уменьшить прочность керамики. Для разработки керамики с повышенной вязкостью разрушения были приложены значительные усилия. Вязкость разрушения керамики повышается введением вторичных фаз в матричные материалы, если вторичные фазы выбраны в качестве преграды для развития трещины. Например, усообразные примеси (волокна), введенные в керамическую матрицу, могут замедлить распространение трещины, так как напряжения в нитевидном кристалле (волокне), связывающие поверхность трещины, будут стремиться держать трещину закрытой. Это явление, известное как «смыкание трещины», повышает вязкость разрушения благодаря тому, что для дальнейшего распространения трещины требуется дополнительное напряжение. Кроме того, непрерывно-волоконистые композиты проявляют квази-пластичный механизм разрушения.

Плотность неспеченной смеси волокон и матричного порошка обычно низкая из-за высокого соотношения геометрических размеров волокон. Поэтому для уплотнения используется спекание под давлением, например, горячее прессование. Другая проблема возникает из-за агломерации волокон. Чтобы избежать серьезного повреждения усообразных примесей (волокон), требуется тщательное смешивание их с порошками, образующими матрицу. Общепринятым методом для этой цели является диспергирование волокон в жидкости с последующей фильтрацией для удаления агломерированных волокон. Усообразные примеси, затем подготавливаются для изготовления композита смешиванием с порошками связующего материала (материала матрицы) [93-95]. Нитеобразные кристаллы («усы», волокна) представляют собой волосообразные отдельные кристаллы длиной около 13 мм и диаметром 10^{-4} см и являются более прочными, чем поликристаллы аналогичного материала. Нитеобразные кристаллы используют как средства армирования в материалах, чтобы увеличить прочность внедрением волокон одного материала в матрицу другого. Свойства композитов, армированных усообразными примесями (нитевидными кристаллами) или волокнами, часто могут быть изменены с учетом конкретного применения [96]. Увеличение

диаметра нитевидных кристаллов уменьшает прочность материала и увеличивает его пластичность. Основными недостатками метода являются стоимость усообразных примесей и дорогостоящее производство.

Нитеобразные кристаллы (волокна) являются кристаллическими твердыми телами, которые на сегодняшний день в наибольшей степени лишены дефектов. Нитеобразные кристаллы и частицы комбинируют с керамическими матрицами, чтобы повысить вязкость разрушения, и в результате снизить разброс прочности и сопротивление механическому удару [97]. Нитеобразные кристаллы (волокна, «усы») разнообразных материалов выращивают из перенасыщенных сред. Нитеобразные кристаллы, выращенные подобным образом, имеют, как правило, несколько нанометров в диаметре и длину до нескольких микрометров. Нитеобразные кристаллы (волокна, «усы») проявляют высокую прочность при испытаниях на изгиб и на растяжение. Помимо исключительной прочности, у усообразных примесей часто имеются уникальные электрические, магнитные, или поверхностные свойства [98]. Эти свойства можно объяснить тем, что кристаллическая структура усообразных примесей фактически совершенна, в частности в отношении линейных дефектов [99]. В действительности, оказывается, что некоторые нитевидные кристаллы содержат линейные дефекты, тогда как другие — нет; тем не менее, не установлено никаких общих взаимосвязей между свойствами и структурой усообразной примеси.

Эффективность различных упрочняющих механизмов для конструкционной керамики, по-видимому, уменьшается в следующем порядке: армирование непрерывным волокном является наиболее эффективным способом; за ним следует добавление металлических дисперсных частиц, упрочнение превращением; армирование микротрещин нитевидными кристаллами/пластинками/частицами — наименее эффективные способы.

1.7. Выводы

Анализ результатов исследований керамических материалов на основе диоксида циркония показал, что:

1. Керамические материалы на основе диоксида циркония можно разделить на три группы: тетрагональный поликристаллический диоксид циркония (TZP), в том числе стабилизированный оксидом иттрия (Y-TZP); частично стабилизированный диоксид циркония (PSZ), в том числе трансформационно-упрочненный частично стабилизированный диоксид циркония (TT-PSZ); цирконий закаленного алюминия (ZTA).
2. Различают полностью стабилизированный диоксид циркония (FSZ) и частично стабилизированный диоксид циркония (PSZ). Частичная стабилизация может быть достигнута с помощью добавки 3-5% MgO, CaO, CeO₂, или Y₂O₃. В зависимости от условий изготовления может быть стабилизирована кубическая, тетрагональная или моноклинная модификация. Частично стабилизированный диоксид циркония обладает высокой термостойкостью, поэтому он также подходит для использования при высоких температурах в машиностроении, металлургии, электронике, биохимии, автомобильной и других отраслях промышленности.
3. Существуют два основных типа керамики Mg-PSZ. Первый (MS, «максимальная прочность») обладает более высокой вязкостью разрушения, высокой механической прочностью и средней термостойкостью (<800°C), с минимальным циклическим воздействием тепловых нагрузок. Второй (TS, «термический шок») обладает высокими показателями термостойкости (>600°C), более низкими значениями прочности, но более высокими показателями вязкости разрушения.
4. Керамика на основе диоксида циркония, частично стабилизированного оксидом магния (Mg-PSZ) находит широкое применение в металлургии благодаря высокой огнеупорности и термостойкости, хорошей стойкости при взаимодействии с расплавами металлов и шлаков. Связано это с уникальным сочетанием термической устойчивости, прочности,

износостойкости, жаропрочности, высокой огнеупорности, химической стойкости, устойчивости к излучениям и биологической совместимости.

5. Механические свойства керамики TZP: для Се-TZP - крайне высокие значения вязкости разрушения (до $30 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$); для Y-TZP - очень высокие значения прочности (до 1300 МПа); модуль Юнга приблизительно равен 205 ГПа , твердость по Виккерсу приблизительно $10 \pm 3 \text{ ГПа}$ [16,17]. Керамика PSZ обладает следующими механическими свойствами: модуль Юнга до 200 ГПа , твердость по Виккерсу приблизительно $13 \pm 5 \text{ ГПа}$, предел прочности при изгибе до 1000 МПа и вязкость разрушения до $20 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$.
6. Нитевидные кристаллы используются в качестве армирующих материалов для увеличения прочности за счет включения волокон одного материала в матрицу другого. Увеличение диаметра усов снижает прочность материала и увеличивает его пластичность по отношению к керамике.
7. Волластонит — природный метасиликат кальция (CaSiO_3) с характерной игольчатой структурой кристаллов. Игольчатая форма зерна волластонита определяет основное направление его использования в качестве микроармирующего наполнителя в различных материалах. Добавление волластонита снижает температуру обжига керамики, повышает ее прочность, уменьшает усадку при сушке и обжиге, а также уменьшает температуру образования стеклофазы.

ГЛАВА 2. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ, МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

2.1. Постановка задачи

На основе анализа литературных данных, было выявлено, что керамика на основе оксида циркония, стабилизированного оксидом магния $ZrO_2(MgO)$ находит широкое применение в металлургии благодаря высокой огнеупорности и термостойкости, хорошей стойкости при взаимодействии с расплавами металлов и шлаков. Связано это с уникальным сочетанием термической устойчивости, прочности, износостойкости, жаропрочности, высокой огнеупорности, химической стойкости, устойчивости к излучениям и биологической совместимости. Однако основным недостатком керамик на основе $ZrO_2(MgO)$ является сильная зависимость прочностных свойств от температуры, когда эффект упрочнения вследствие тетрагонально-моноклинного перехода под нагрузкой не реализуется [100]. Возможно создание пористых материалов на основе диоксида циркония, причем в этом случае поровая структура может играть роль эффективных областей релаксации концентраторов напряжений, возникающих при механическом нагружении. Еще одним вариантом сохранения механической прочности при повышении температуры является введение второй фазы, особенно в виде волокон. Для этих целей возможно применение природного соединения – волластонита ($CaSiO_3$) [49]. Однако исследований, посвященных системе диоксид циркония - волластонит практически нет, хотя данная система может быть перспективной для создания материалов разнообразного функционального назначения в различных отраслях промышленности и техники.

Таким образом, создание новых композиционных материалов с заданными свойствами на основе $ZrO_2(MgO)-CaSiO_3$ и комплексное изучение структуры и физико-механических свойств позволит получить новый класс (тип) композитов, в котором необходимо исследовать факторы влияния

температуры спекания и содержания волластонита на фазовый состав, параметры кристаллической решётки, пористость, прочность и твёрдость керамики «диоксид циркония-волластонит» и установить их связи с механическими характеристиками. Именно это и определяет **актуальность** настоящего исследования. В соответствии с вышеизложенным, **целью** данной работы явилось изучение структуры и основных свойств композита «диоксид циркония-волластонит» в широком интервале содержания волластонита и температур спекания.

В соответствии с данной целью были выделены следующие **задачи** исследования:

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

2.2. Материалы и методы исследования

2.2.1. Диоксид циркония, стабилизированный оксидом магния (Mg-PSZ)

В качестве материалов для исследований в работе использованы порошки ZrO_2 -MgO, полученные методом разложения жидких прекурсоров в высокочастотной плазме [101]. На Рисунке 12, приведены РЭМ изображения порошка на основе диоксида циркония. На представленных фотографиях видно, что порошки слабо агломерированы и имеют характерную для метода плазмохимического синтеза преимущественно сферическую морфологию частиц. Размер этих частиц находится в диапазоне от ~1 до 10 мкм.

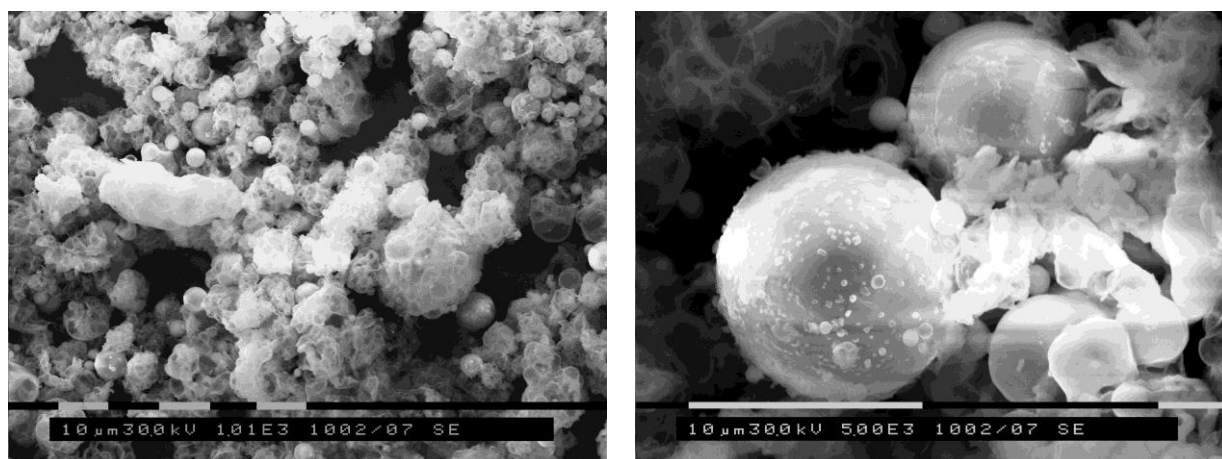


Рисунок 12. РЭМ изображения порошка ZrO_2 (3%MgO)

2.2.2. Волластонит (CaSiO_3)

Волластонит — это минерал, химический состав которого включает кальций, кремний и кислород. Молекулярная формула волластонита может быть выражена как CaSiO_3 или как $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$. РЭМ изображения природных порошков волластонита представлены на Рисунке 13.

В свободной форме волластонит находится в виде иголок или волокон с характерным размером порошка от 10 до 60 мкм.

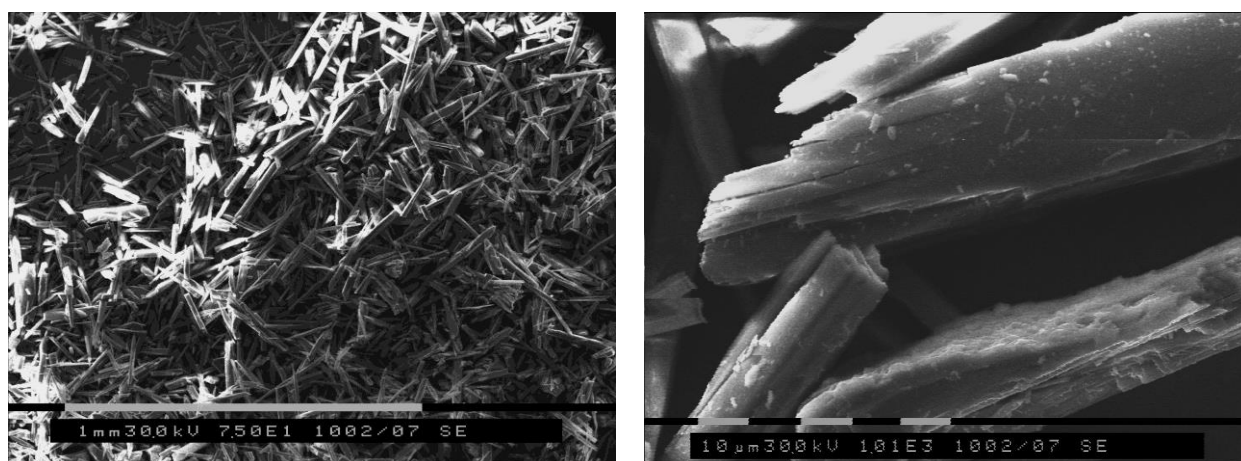


Рисунок 13. РЭМ изображения природных порошков волластонита (CaSiO_3)

2.3. Методика проведения экспериментов

2.3.1. Подготовка образцов

Наноразмерные оксидные порошки с частицами однородных форм и узким распределением частиц по размерам вызывают повышенное внимание, в том числе в области разработки функциональной керамики. В работе изучены порошки $\text{ZrO}_2\text{-MgO}$, полученные методом разложения жидких прекурсоров в высокочастотной плазме [101] и природный CaSiO_3 . В Таблице 7 приведены количественные соотношения исходных порошков для приготовления композиционных смесей нанопорошка двуокиси циркония, стабилизированного оксидом магния и волластонита $\text{ZrO}_2(3\%\text{MgO})\text{-CaSiO}_3$.

Таблица 7 – Состав смесей

Материалы	Содержание, (объем. %)			
CaSiO_3	1	5	10	25
$\text{ZrO}_2(3\%\text{MgO})$	99	95	90	75
Расчетная (теоретическая) плотность	5.541 г/см ³	5.321 г/см ³	5.042 г/см ³	4.207 г/см ³

Полученные смеси несколько раз промывались в дистиллированной воде и этиловом спирте, и затем высушивались при 100°C. Во избежание образования дефектов в образцах, порошки перед прессованием гранулировали. Формование образцов осуществлялось в стальных прессформах одноосным прессованием при давлении 300 МПа. Затем образцы спекали при семи различных температурах: 1000, 1100, 1200, 1300, 1400, 1500 и 1650°C в воздушной атмосфере. У прессованных и спеченных образцов измеряли геометрические размеры и массу, вычисляли плотность неспеченного материала, плотность спеченного образца и теоретическую плотность. По изменению размеров образца до и после спекания рассчитывали величину усадки образцов.

Для проведения структурных исследований и механических испытаний образцы после спекания шлифовали и полировали. Для выявления структурных элементов образцы подвергали термическому травлению. Микроструктура термически вытравленных образцов была проанализирована с помощью оптической (ОМ) и растровой электронной микроскопии (РЭМ). Механические испытания проводили на универсальной испытательной машине Instron-1185, твердость определяли на установке «СуперВиккерс». Рентгенофазовый анализ образцов осуществляли на рентгеновском дифрактометре с $\text{Cu-K}\alpha$ -излучением. Съемку образцов проводили по точкам с шагом перемещения гониометра 0.05° и продолжительностью экспозиции в каждой точке достаточной для получения относительной ошибки скорости счета на фоне не более 3%. Аппроксимация рентгеновских максимумов осуществлялась с помощью компьютерной программы «RENEX» на основе оптимизации отклонения суммарного аппроксимирующего профиля от экспериментального. Оценку областей когерентного рассеивания (ОКР) проводили по уширению наиболее интенсивных рентгеновских рефлексов на малых углах дифракции в соответствии с [102].

2.3.2. Формование исходных смесей

Формование приготовленных гранулированных смесей нанопорошков на основе ZrO_2 (3%MgO) и волокон волластонита CaSiO_3 при содержании волокон 1, 5, 10 и 25 (объем. %) в форме прямоугольных плиток с размером 6 x 6 x 50 мм и в форме дисков с диаметром 10,2 мм и высотой 9,3 мм проводилось в стальных пресс-формах при давлении 300 МПа. Для уменьшения трения порошковой смеси о стенки пресс-формы на внутреннюю поверхность стенки матрицы в качестве смазочного материала был нанесен этиловый спирт. Каждый образец был спрессован из порошковой смеси весом от 2 до 5 граммов.

На Рисунке 14 представлена схема одноосного прессования. На Рисунке 15 показаны сформованные в виде цилиндров образцы, помещенные в тигли для последующего спекания.

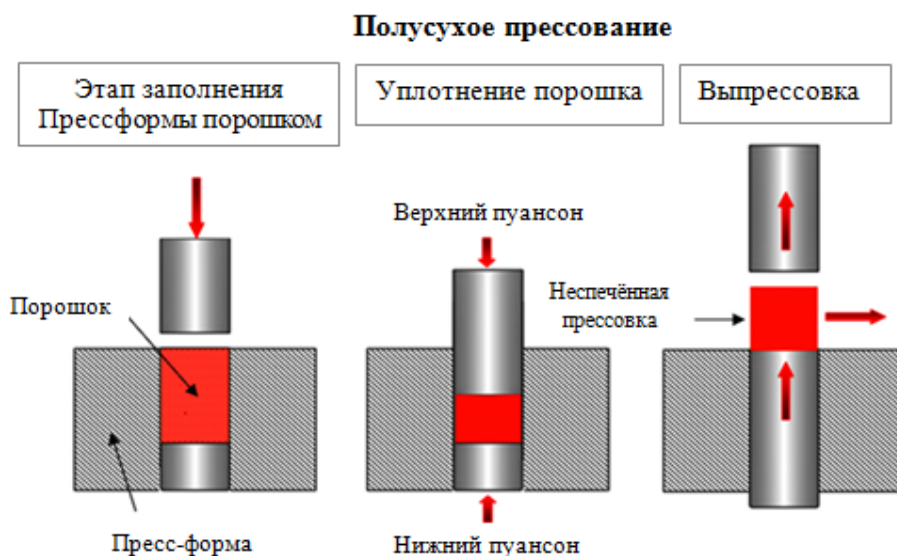


Рисунок 14. Принципы одноосного прессования: сухая формовка



Рисунок 15. Образцы дисков из исходных смесей, помещенных в порошок из оксида алюминия в закрытый тигель из оксида алюминия

2.3.3. Спекание системы ZrO_2 (3%MgO) - CaSiO_3

Сформованные образцы керамики были помещены в тигель из оксида алюминия (Рисунок 15) с крышкой, который затем был установлен в центре печи. Для всех образцов при спекании была использована скорость нагрева 5°C в минуту и максимальная скорость охлаждения 10°C в минуту. Образцы спекали в печи при семи различных температурах: 1000, 1100, 1200, 1300, 1400, 1500 и 1650°C .

2.4. Исследование структуры материалов

Структура композиционных материалов исследовалась методами оптической микроскопии на микроскопе Neophot 21 и растровой электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе Philips, SEM-515

После спекания образцы очищали от засыпки, визуально осматривались, образцы с видимыми внешними дефектами отбраковывались, а отобранные образцы подготавливали для дальнейших исследований. Из спеченных образцов керамики были вырезаны образцы заданного размера, отшлифованы, отполированы и термически протравлены. Шлифование проводили на алмазном круге, а полирование – алмазными пастами разной зернистости. По завершении шлифовки и полировки образцы были вымыты этиловым спиртом. Последний этап позволяет получить гладкую зеркальную поверхность, которая будет вполне пригодна для напыления пленок.

2.4.1. Оптическая микроскопия

Образцы были изучены с помощью оптического микроскопа НЕОФНОТ 21 с использованием программы для обработки графики Axio Vision LE.

2.4.2. Растровая электронная микроскопия

Растровая электронная микроскопия (РЭМ) и просвечивающая электронная микроскопия использовались для определения микроструктуры образцов и преобладающих механизмов упрочнения, которые имеют место в этих материалах [103, 104]. Во многих керамических системах присутствует лишь несколько фаз. Они легко характеризуются при помощи РЭМ - анализа состава, размеров частиц, и рентгенодифракционного структурного анализа. Среди параметров, необходимых для описания характеристик данных образцов, были объемная плотность, скорость уплотнения, размер пор, распределение пор, размер зерна, число пор на единицу площади, и т.п. Для всех исследованных материалов средний размер зерна оксида циркония (ZrO_2) и зерен волластонита ($CaSiO_3$) был определен из изображений РЭМ произвольно выбранных областей полированных и термически травленных

образцов с использованием метода секущих. Снимки растровой электронной микроскопии были получены с помощью РЭМ микроскопа Philips– 515. Также РЭМ исследованиям были подвергнуты исходные порошки. Порошки были осаждены на углеродную ленту перед установкой на держателе образца для анализа РЭМ. Для получения изображений на РЭМ образцы покрывались тонким ~ 5 мкм слоем графита.

2.4.3. Измерение среднего размера зерна

Средний размер зерна, размер пор и распределение пор были измерены при помощи ранее полученных изображений РЭМ. В линиях на каждом изображении были подсчитаны два типа точек пересечения, то есть границы раздела твердое тело - пора и границы раздела двух твердых тел. Также были выполнены измерения длины пор (L_v). L_L (средняя длина твердого тела), была вычислена по указанному ниже уравнению и сопоставлена с объемной плотностью образца, где показатель L — полная длина каждой линии, а N — число линий на каждом изображении.

Средняя длина твердого тела определяется путем проведения некоторого числа случайно расположенных тест линий на изображении и подсчитывается количество пересечений границ зерен. Математически она определяется как:

$$\overline{L_L} = \frac{1}{N_L} = \frac{L_T}{PM} \quad (9)$$

где N_L — это число перехватов с общей протяженностью тестируемых линий, L_T, P — общее число пересечений границы зерна и M это увеличение.

2.5. Рентгеноструктурный анализ образцов

Методы рентгенодифракции являются наиболее эффективными в определении характеристик кристаллических материалов. Кристаллическая природа частиц была подробно исследована рентгенодифракцией [105, 106]. Методы рентгенодифракции дают возможность провести качественный и количественный анализ фаз, а также определить характеристики

микроструктуры (размеры кристалла, искажения решетки, концентрацию дислокаций, дефекты упаковки и вероятности двойников) [107]. Метод рентгенодифракции используется для идентифицирования фаз, присутствующих в образцах материалов – исходного и готового продукта, а также, чтобы получить информацию о физических характеристиках образца, например, о размере зерна, текстуре, и кристаллографическом совершенстве. Рентгенодифракция показывает ряд пиков, являющихся результатом геометрического построения кристаллической решетки.

Анализ дифрактограмм производился с использованием метода Ритвелда (Rietveld method) [108-109] для оценки множества фаз в многофазных материалах [110]. Количественный фазовый анализ проводят в соответствии с [111].

Рентгеноструктурный анализ образцов был проведен на дифрактометре методом сканирования по точкам с фильтрованным $\text{CuK}\alpha$ излучением ($\lambda=1,54178\text{\AA}$) на дифрактометре методом сканирования по точкам. Шаг сканирования брали в диапазоне 2θ от 15° до 120° , с шагом 0.05° , время экспозиции составляло 10 сек., и продолжительностью экспозиции в каждой точке достаточной для получения относительной ошибки скорости счета на фоне не более 3%.

2.5.1. Определение параметров тонкой кристаллической структуры и фазового состава

Далее полученные данные преобразуются в проценты путем использования следующего уравнения:

$$\text{Фазовый состав (\%)} = \frac{\sum_i A_i}{\sum_{ij} A_i + B_i + C_i} \times 100 \quad (10)$$

Где $\sum_i$ — это независимое наблюдение, $\sum_{ij}$ — это сумма независимых наблюдений, а A_i, B_i, C_i — это количество фаз.

Содержание кубической фазы в диоксиде циркония было определено в соответствии с [8; 112] по уравнению:

$$X_c = \frac{I_c(111)}{[I_m(111) + I_m(11-1) + I_t(111)]} \times 100 \quad (11)$$

где $I_c(111)$ — интенсивность кубического максимума, $I_m(111)$ и $I_m(11-1)$ — интенсивность моноклинных максимумов, $I_t(111)$ — интенсивность тетрагонального максимума.

Размер кристаллитов (OKP) образца был определен при помощи уравнения Шерера,

$$OKP = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (12)$$

где k — константа Шерера ($k = 0,91$, исходя из предположения, что кристаллы сферические), λ — длина волны рентгеновского излучения ($1.54178\text{\AA}$) для $K\alpha$ линии Cu в данном эксперименте), β — уширение максимума рентгенодифракции, вызванное размером кристалла, θ — угол дифракции.

Параметры решётки определяются путем измерения межплоскостных расстояний для ряда линий с известными индексами отражения hkl . Формулы для расчета параметров элементарных ячеек при различных сингониях кристаллических веществ:

$$\text{Кубическая} = \frac{1}{d^2} = \frac{H^2 + K^2 + L^2}{a^2} \quad (13)$$

$$\text{Тетрагональная} = \frac{1}{d^2} = \frac{H^2 + K^2}{a^2} + \frac{L^2}{c^2} \quad (14)$$

$$\text{Моноклинная} = \frac{1}{d^2} = \frac{H^2}{a^2 \sin^2 \beta} + \frac{K^2}{b^2} + \frac{L^2}{c^2 \sin^2 \beta} - \frac{2HL \cos \beta}{ac \sin^2 \beta} \quad (15)$$

$$\text{Триклинная} = \frac{1}{d^2} = \frac{1}{V^2} [s_{11}H^2 + s_{22}K^2 + s_{33}L^2 + s_{12}HK + s_{23}KL + s_{13}HL] \quad (16)$$

Где d — межплоскостных расстояний $\text{\AA}$, $H K L$ — индексы отражающих плоскостей, « где $H = nh$, $K = nk$, $L = nl$ », a , b и c — векторы, β — скорректированная полная ширина на половине высоты,

V — объем элементарной ячейки.

Формула для расчета объема V :

Где $S_{11} = b^2 c^2 \sin^2 \alpha$, $S_{22} = a^2 c^2 \sin^2 \beta$, $S_{33} = a^2 b^2 \sin^2 \gamma$, $S_{12} = abc^2(\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma)$, $S_{23} = a^2 bc (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha)$ и $S_{13} = ab^2 c (\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta)$.

Микродеформацию можно рассчитать по следующему уравнению:

$$(\varepsilon^2)^{1/2} = \frac{\Delta\theta}{\xi\theta} \quad (17)$$

где $\Delta\theta$ — угол дифракции, а $\xi\theta$ — тангенс θ .

2.6. Определение физико – механических свойств керамики

2.6.1. Измерение плотности

Одним из наиболее существенных параметров является плотность или удельная масса образца. Были определены геометрические размеры и масса образцов, как после формования, так и после спекания, также были рассчитаны теоретические плотности композитов с разным содержанием волластонита. Также была определена насыпная плотность порошковой смеси.

Объемная плотность, (ρ_v) рассчитывается по следующей формуле:

$$\rho = \frac{M}{V} \quad (18)$$

где M — это масса порошка, насыпанного в измерительный цилиндр при встряхивании, г; V - это объем измерительного цилиндра, см³.

Теоретическая плотность (ρ_m) определяется следующей формулой:

$$\rho_m = \left(\frac{\%m_1}{\rho_1 \text{ZrO}_2} \right) + \left(\frac{\%m_2}{\rho_2 \text{CaSiO}_3} \right) \quad (19)$$

где ρ_m — это теоретическая плотность фракций, m_1 — процентное содержание ZrO_2 , m_2 — процентное содержание CaSiO_3 , ρ_1 — плотность ZrO_2 , а ρ_2 — плотность $\text{CaSiO}_3 = \text{г} / \text{см}^3$.

2.6.2. Измерение пористости

Поры в керамике могут быть взаимосвязанными или закрытыми. Открытая пористость означает наличие взаимосвязанных пор; от нее зависит

проницаемость, или способность газов и жидкостей проходить через керамическую деталь. Открытая пористость определяется взвешиванием сухой керамики (W_d), затем повторным измерением веса керамики когда она взвешена в воде (W_s) и после того, как она будет извлечена из воды (W_w):

$$\text{Открытая пористость} = \frac{W_w - W_d}{W_w - W_s} \times 100 \quad (20)$$

Истинная пористость характеризует отношение общего объема всех пор, как взаимосвязанных, так и закрытых, к объему материала. Истинная пористость, которая лучше характеризует свойства керамики, выражается формулой:

$$\text{Истинная пористость} = \frac{\rho - B}{\rho} \times 100 \quad (21)$$

где

$$\frac{W_d}{W_w - W_s} \times 100 \quad (22)$$

B — объемная плотность, а ρ — истинная плотность или удельная масса керамики.

2.6.3. Энергия активации спекания композитов

Уравнение Аррениуса устанавливает связь между энергией активации Q и температурой, определяется следующей формулой:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (23)$$

где Q — энергия активации, T — абсолютная температура (К). D_0 — предэкспоненциальный множитель, а R — газовая постоянная.

Переход в координатах от $1/T$ используется для определения энергии активации, требуемой для химической реакции и определяется следующей формулой:

$$\ln\left(\frac{\rho}{\rho_T}\right) - \frac{1}{T} \quad (24)$$

где ρ — плотность, ρ_T — плотность m-ZrO₂, а T — Температура (°К).

2.6.4. Измерение механических свойств керамики

Испытания на сжатие проводились с помощью универсальной испытательной машины «Instron –1185». Использовались образцы с диаметром 10,2 мм и высотой 9,5 мм. Твердость измеряли методом Виккерса. На отшлифованных и полированных поверхностях образцов было сделано не менее 30 отпечатков при нагрузке 10 кг в течение десяти секунд.

Испытания на сжатие проводились со скоростью траверсы 0,20 мм/мин, с записью диаграммы нагружения. Испытание на сжатие определяет характеристики материалов под разрушающей нагрузкой [113-114]. По кривым нагружения определяли эффективный модуль упругости.

Модуль упругости на сжатие и прочность можно, в свою очередь, рассчитать с помощью уравнения:

$$E = \frac{\Delta\sigma}{\Delta\varepsilon} \quad (25)$$

где E — Модуль упругости, $\Delta\sigma$ — Напряжение, а $\Delta\varepsilon$ — Деформация.

$$\Delta\varepsilon = \frac{l_1 - l_0}{l_0} \quad (26)$$

где l_1 — это расчетная длина при заданной нагрузке и l_0 — это первоначальная длина (без напряжения).

Прочность образцов определялась в соответствии с ASTM-1161-90 [115]. Для проведения 3-точечного испытания на изгиб образцы были вырезаны в форме прямоугольных брусков 6 мм шириной, 6 мм высотой и 50 мм длиной, и отшлифованы. Схема испытаний на 3-точечный изгиб представлена на Рисунке 16.

Образец поддерживается двумя прочными металлическими или закаленными стальными стержнями при 25,40 мм между центрами, а еще один стержень оказывает давление на центр образца. Испытание выполнялось на испытательной машине Instron — 1185 со скоростью нагружения 0,10мм/мин и нагрузкой 200 кг с записью разрушающей нагрузки. Предел прочности при изгибе вычислялся следующим образом:

Предел прочности
$$\sigma_r = \frac{3PL}{2HW^2} \quad (27)$$

где P — разрушающая нагрузка, Н; L — расстояние между опорами ($25 \pm 0,2$ мм); H — толщина образца, мм; W — ширина образца, мм.

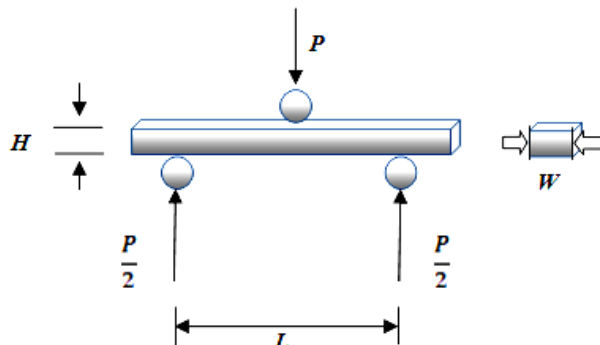


Рисунок 16. Схема испытаний на трехточечный изгиб

Испытание твердости по Виккерсу (HV) проводилось в соответствии со стандартами ASTM C 1327-99 [116] и ASTM C 1421-99 [117] при комнатной температуре окружающей среды. Измерения твердости проводили вдавливанием прецизионного алмазного наконечника в полированную поверхность образца определенной нагрузкой, а затем измерением размера отпечатка.

Величина твердости по Виккерсу (HV) определяется по формуле 2.10:

$$HV = \frac{F}{A} \quad (28)$$

где F — приложенная нагрузка, A — площадь отпечатка.

Зная измерения диагоналей, можно рассчитать площадь основания пирамиды (A), используя формулу:

$$A = \frac{d^2}{2 \sin\left(\frac{136^\circ}{2}\right)} \quad \text{или} \quad (29)$$

$$HV = \frac{F}{\frac{d^2}{2 \sin 68^\circ}} \quad (30)$$

Возвращаясь к формуле для подсчета твердости по Виккерсу, и заменяя значение A в вышеприведенной формуле, получаем:

$$HV = \frac{F \times 2 \sin 68^\circ}{d^2} \quad (31)$$

где d — средняя длина диагонали, оставленной индентором.

$$HV = \frac{1,8544F}{d^2} \quad (32)$$

В формуле 32 нагрузка должна быть выражена в килограмм-силах (кгс), а диагональ « d » в миллиметрах, а затем пересчитаны в МПа (система СИ).

2.7. Выводы

1. В ходе работы были определены методы подготовки и изучения структуры и свойств материала в соответствии с целями и задачами данного исследования.
2. В качестве материалов для исследований в работе использованы порошки ZrO_2 -MgO, полученные методом разложения жидких прекурсоров в высокочастотной плазме и природный волластонит.
3. Структура композиционных материалов исследована методами оптической микроскопии на микроскопе Neophot 21 и растровой электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе Philips, SEM-515.
4. Структура и фазовый состав кристаллов, параметры кристаллической структуры фаз исследованы с помощью рентгеновской дифрактометрии.
5. Проведены измерения прочности на сжатие и изгиб (методом трехточечного изгиба), измерение прочности на сжатие, эффективного модуля упругости и прочности на изгиб после спекания при различных температурах с использованием испытательной установки «Instron – 1185», а также измерение твердости методом Виккерса (HV).
6. Создание новых композиционных материалов с заданными свойствами на основе ZrO_2 (MgO)-CaSiO₃ и комплексное изучение структуры и физико-механических свойств позволит получить новый класс (тип)

композитов, в которых установлено влияние температуры спекания и содержания волластонита на фазовый состав, параметры кристаллической решётки, пористость, прочность и твёрдость керамики «диоксид циркония-волластонит» и установлены их связь с механическими характеристиками.

ГЛАВА 3. СПЕКАНИЕ СИСТЕМЫ $ZrO_2(MgO)$ – $CaSiO_3$ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ОБРАЗЦОВ ПРИ ИЗМЕНЕНИИ СОДЕРЖАНИЯ ВОЛЛАСТОНИТА

Процесс спекания керамики требует комплексного исследования принципов спекания и их применения в производстве керамических материалов с заданной конечной микроструктурой [118]. Важным этапом развития современной технической керамики стали работы исследователей R.L. Coble и J.E. Burke [119, 120], которые подтвердили, что в результате твердофазного спекания определенные кристаллические гранулированные твердые вещества становятся высокоплотными. Процессы твердофазного спекания на заключительной стадии всегда сопровождаются быстрым ростом зерна [121-123]. Процесс неравномерного или ускоренного роста зерен в керамике называют вторичной рекристаллизацией. В связи с чем основным требованием при применении многих методов спекания является необходимость контролировать размер зерна.

В целом спекание направлено на производство спеченных деталей с воспроизводимой и по мере возможности запланированной микроструктурой посредством контроля переменными параметрами процесса спекания. Контроль микроструктуры подразумевает контроль размера зерна, плотности материала, а также размера и распределения прочих фаз, в том числе пор. В большинстве случаев конечной целью контроля микроструктуры является получение полностью плотного материала с мелкозернистой структурой. Основные переменные показатели, которые определяют характеристики спекания и микроструктуру спеченного материала, можно разделить на две категории: первая - переменные, связанные с материалом, и вторая - переменные, связанные с процессом. К переменным показателям, связанным с материалом, относятся химический состав порошка в брикете, размер частиц порошка, форма частиц порошка, распределение частиц порошка по размерам, степень агломерации порошка и т.д. Эти переменные влияют на

уплотняемость порошка и характеристики спекания (уплотнение и рост зерен).

Твердофазное спекание происходит, когда порошок в брикете полностью уплотняется при температуре спекания, находясь в твердом состоянии; жидкофазное спекание протекает при наличии жидкой фазы в системе во время процесса спекания. Твердофазное спекание осуществляется по различным механизмам. Спекание по механизму вязкого течения происходит, когда объемная доля жидкости достаточно высока; таким образом, полное уплотнения материала можно достичь при помощи конгломерации смеси зерен в жидкости без каких-либо изменений формы зерна во время уплотнения.

3.1. Размер зерна

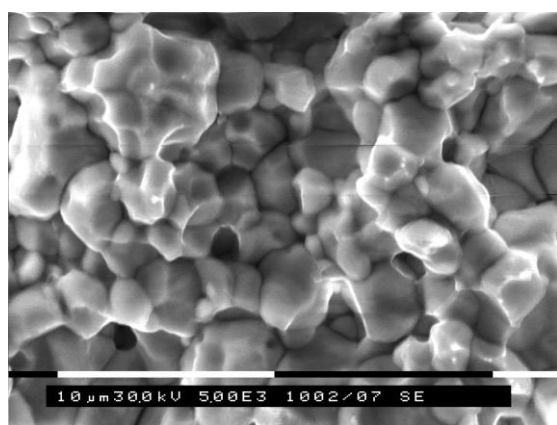
Одной из важнейших задач контроля микроструктуры спекаемого материала является возможность управления уплотнением и ростом зерна. Микроструктура складывается из размера и расположения кристаллов, а также количества и распределения примесей в материале. Спекание или уплотнение - это необратимый термодинамический процесс, заключающийся в преобразовании нестабильного уплотненного порошка, обладающего избыточной свободной энергией, в стабильный спеченный агломерат.

Характеристики спекания прямо зависят от начального размера и распределения частиц, морфологии и формы порошков, приготовленных различными методами. Ранее проведенные исследования показали, что порошки из наночастиц с одинаковыми размерами частиц и меньшей степенью агломерации имеют большую скорость уплотнения материала за счет высокой удельной площади поверхности [119]. При повышении температуры спекания движущая сила уплотнения и скорость движения границ зерен увеличивались, происходили разрыв границ пор и исчезновение изолированных пор внутри зерен, поскольку поры двигаются медленнее, чем границы зерен [124]. Напротив, поры в керамике, полученной из порошков из микрочастиц и субмикрочастиц с различными размерами зерен, не исчезали

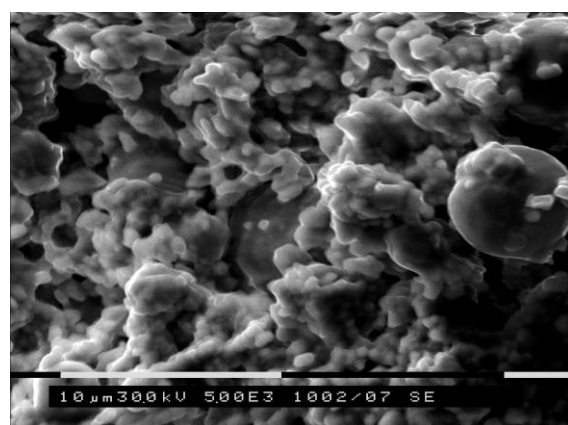
полностью и оставались закрытыми, что затрудняло окончательное уплотнение [120].

Процесс спекания приводит к слиянию частиц, сокращению объема, уменьшению пористости и увеличению размера зерна. Процесс происходит, когда некоторая часть зерен вырастает до больших размеров, поглощая находящиеся рядом более мелкие зерна.

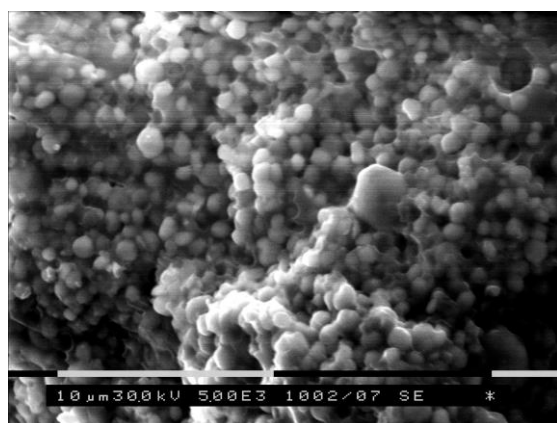
Исследование структуры спеченных композитов ZrO_2 (MgO) с различным содержанием CaSiO_3 (1, 5, 10 и 25 объем.%), при различных температурах спекания в диапазоне 1000-1650°C проводилось методами растровой электронной микроскопии (РЭМ), как показано на Рисунке 17.



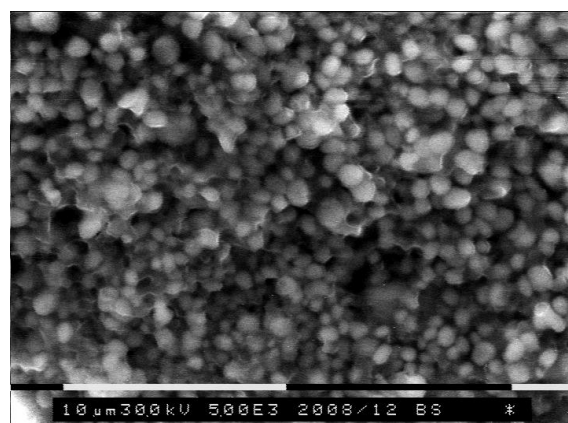
а)



б)



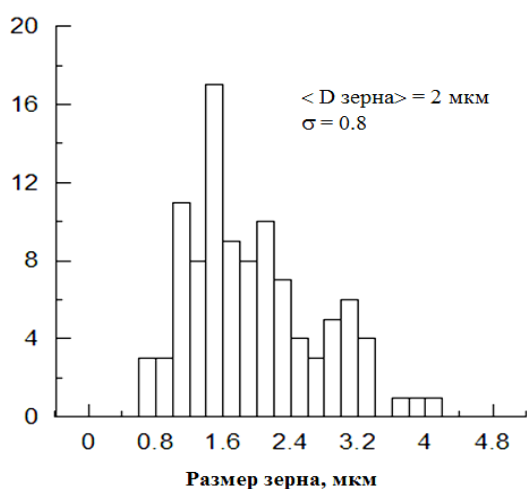
в)



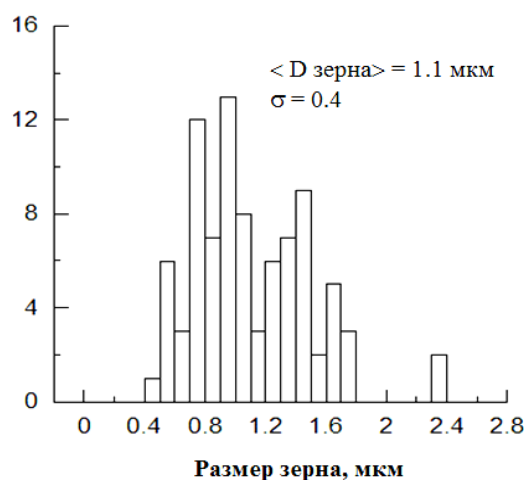
г)

Рисунок 17. РЭМ изображения структуры материала на основе двуокиси циркония и волластонита, спеченных при 1300°C в зависимости от содержания волластонита: а) 1 объем.%; б) 5 объем.%; в) 10 объем.%; г) 25 объем.%

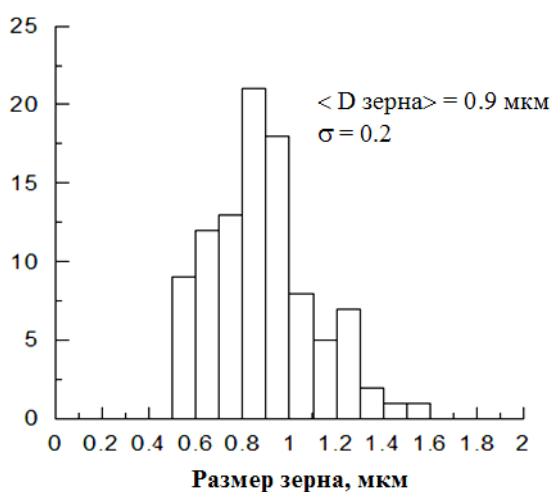
Исследованные зависимости размера зерна спеченных образцов с различным содержанием волластонита подробно описаны в статьях [125, 126]. Показано, что размер зёрен композитов ZrO_2 (MgO)- CaSiO_3 изменяется от 0,7 до 3,9 мкм в зависимости от температуры спекания и количества волокон в композиционном материале.



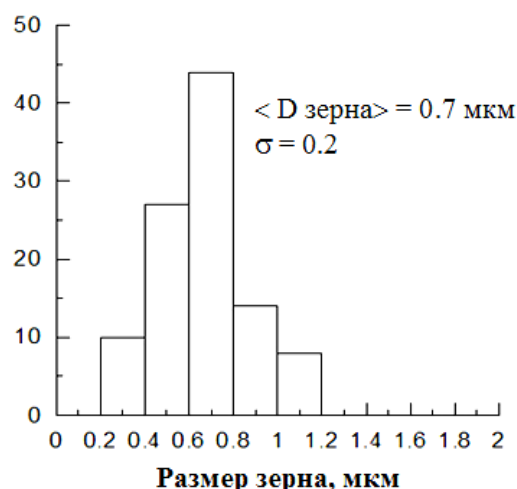
а)



б)



в)



г)

Рисунок 18. Гистограммы распределения частиц по размерам на основе двуокиси циркония и волластонита, спеченных при 1300°C: а) 1 объем.% CaSiO_3 ; б) 5 объем.% CaSiO_3 ; в) 10 объем.% CaSiO_3 ; г) 25 объем.% CaSiO_3

На Рисунке 17 представлены РЭМ изображения структуры композиционных материалов на основе двуокиси циркония и волластонита, спеченных при 1300°C, с объемным содержанием волокон 1, 5, 10, 25, а также

результаты расчета распределения зерен по размерам: на Рисунке 18 (а) - в материале с содержанием волокон 1 (объем.%), размер зерна составлял 2 мкм, $\sigma = 0,8$; в материале с содержанием волокон 5 (объем.%), размер зерна составлял 1,1 мкм, $\sigma = 0,4$ (Рисунок 18 (б)); в материале с содержанием волокон 10 (объем.%), размер зерна составлял 0,9 мкм, $\sigma = 0,2$ (Рисунок 18 (в)); в материале с содержанием волокон 25 (объем.%), размер зерна составлял 0,7 мкм, $\sigma = 0,2$ (Рисунок 18 (г)).

На Рисунке 19 представлены зависимости размера зерна спеченных образцов от содержания волластонита. Показано, что повышение содержания волластонита влияет на изменение размера зёрен материалов.

В работе [127] было продемонстрировано, что добавление CaSiO_3 приводит к заметному уменьшению их размеров, причем уменьшается также и дисперсия по размерам зерен. Это свидетельствует о формировании более однородной структуры с ростом содержания CaSiO_3 . Таким образом, размер зёрен композитов ZrO_2 (MgO)- CaSiO_3 определяется содержанием CaSiO_3 .

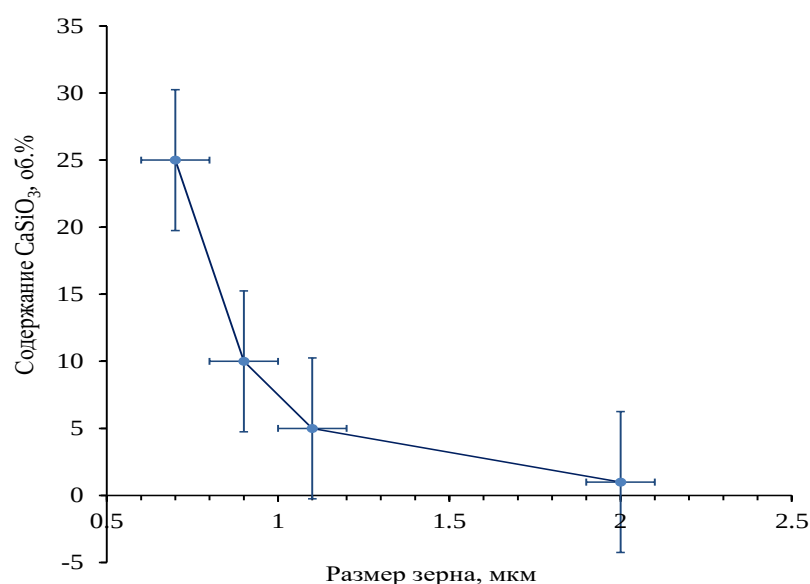


Рисунок 19. Зависимость размеров зерна спеченных композитов от содержания волластонита в исходной смеси

3.2. Плотность

Прессование образцов цилиндрической формы осуществлялось одноосным прессованием при давлении 300 МПа. После прессования у образцов были измерены размеры и масса, а также рассчитаны плотность неспеченного материала (формовки) и теоретическая плотность. Плотность формовки композитов ZrO_2 (MgO) – $CaSiO_3$ составила от 1,35 до 2,41 г/см³ в зависимости от количества волокон волластонита.

После спекания образцов в воздушной печи при семи различных температурах (от 1000 до 1650°C) рассчитывалась их плотность, которая изменялась в пределах от 1,56 до 4,91 г/см³, как показано в Таблице 8 и на Рисунке 20. Образцы, в которых содержание волокон составляло 1 (объем.%) имели самые высокие значения плотности при 1650°C.

Таблица 8 – Плотность керамических композитов на основе ZrO_2 (3%MgO) – $CaSiO_3$ с объемным содержанием волокон 1, 5, 10, 25 и 100% после спекания при температурах от 1000 до 1650°C

Температура (°C)	Плотность (г/см ³)				
	Содержание $CaSiO_3$				
	1% об.	5% об.	10% об.	25% об.	100% об.
Неспеченный материал*	1,92	2,41	2,28	1,35	2,05
1000	1,61	2,14	2,18	1,56	1,94
1100	1,84	2,37	2,27	1,65	1,89
1200	2,50	3,64	3,09	1,84	2,15
1300	3,06	4,45	4,04	3,37	2,66
1400	4,17	4,53	3,51	3,17	2,98
1500	4,84	4,31	2,87	3,05	Образец расплавился
1650	4,91	4,13	2,91	3,03	Образец расплавился

Таблица 9 – Относительная плотность (ρ_v/ρ_m) композитов на основе диоксида циркония с добавлением волластанита при спекании при температурах от 1000 до 1650°C

Температура (°C)	Плотность (ρ_v/ρ_m)			
	Содержание CaSiO ₃			
	1% об.	5% об.	10% об.	25% об.
1000	0,27	0,38	0,40	0,33
1100	0,31	0,42	0,42	0,35
1200	0,42	0,64	0,57	0,39
1300	0,52	0,78	0,74	0,71
1400	0,70	0,80	0,65	0,67
1500	0,81	0,73	0,54	0,64
1650	0,83	0,73	0,54	0,64

На Рисунках 20 и 21 показано изменение плотности керамики при различных температурах спекания и различном содержании волластонита в композиционном материале.

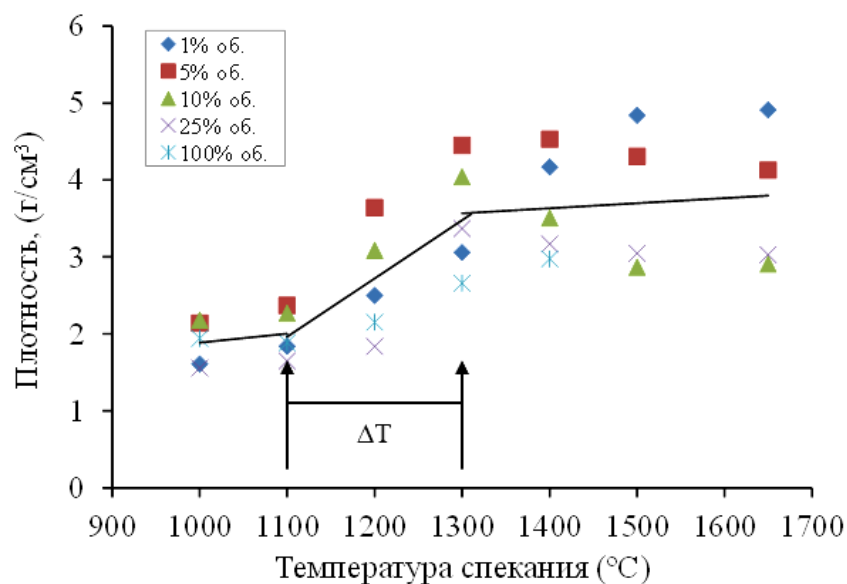


Рисунок 20. Изменение плотности композитов при увеличении температуры спекания и содержании волластонита; ΔT – в диапазоне температуры за счёт интенсивного взаимодействия между компонентами композита

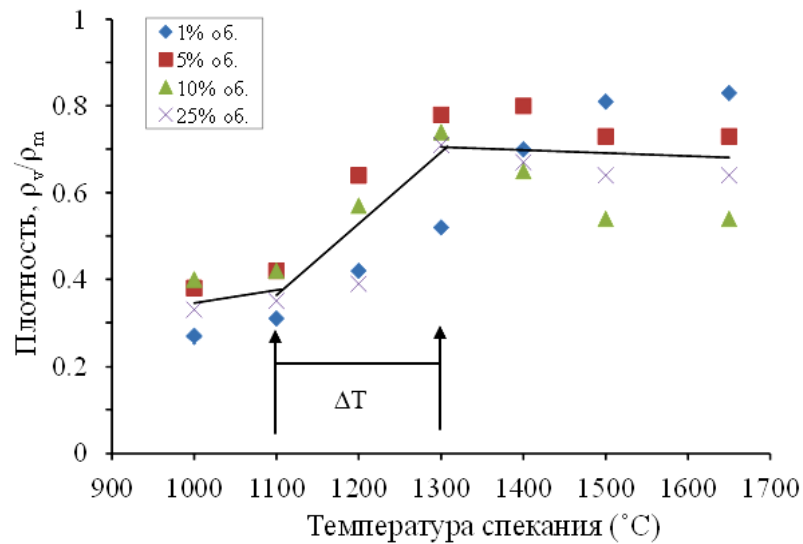


Рисунок 21. Изменение относительной плотности (ρ_v/ρ_m) в зависимости от температуры спекания композитов; ΔT – в диапазоне температуры за счёт интенсивного взаимодействия между компонентами композита

Изменение плотности композитов описано в статье [128]. Показано, что с повышением температуры плотность керамических образцов увеличивается, причем график зависимости плотности от температуры спекания можно условно разделить линейной линией тренда, которая делится на три участка. В начальной линии тренда при увеличении температуры спекания от 1000 до 1100°C наблюдается незначительное повышение плотности керамики. На втором сегменте линии тренда при увеличении температуры спекания от 1100 до 1300°C происходило межфазное взаимодействие диоксида циркония и волластонита. По-видимому, межфазное взаимодействие, проявляющееся в смене структурного состояния диоксида циркония, должно приводить к изменениям его плотности и размеров зерен [125]. Увеличение температуры спекания и увеличение содержания CaSiO_3 в керамике являются главными факторами изменения структуры композитов, что ведет к уменьшению разброса размеров, где плотность значительно увеличивается, а пористость материалов уменьшается и влияет на уменьшение размера зерен спеченного материала. В третьем сегменте линии тренда при увеличении температуры спекания от 1300 до

1650°C происходит разуплотнение образцов, т.е. процесс уплотнения заканчивается. При особенно больших концентрациях волластонита после 1300°C наблюдается незначительное повышение плотности керамики. По-видимому, это связано с межфазным взаимодействием между диоксидом циркония и волластонитом.

Сравнение между плотностью и размером зерна композиционного материал показано на Рисунке 22, на котором видно, что изменение размера зерен в циркониево-волластонитовых композитах прямо пропорционально зависит от плотности спекаемых композитов. Образцы с объемным содержанием волокон 1% имели наиболее высокую плотность и размер зерна при температуре 1300°C. Судя по всему, изменение плотности и размер зерна керамики взаимосвязаны между собой, поскольку размер зерна значительно увеличивается с увеличением плотности.

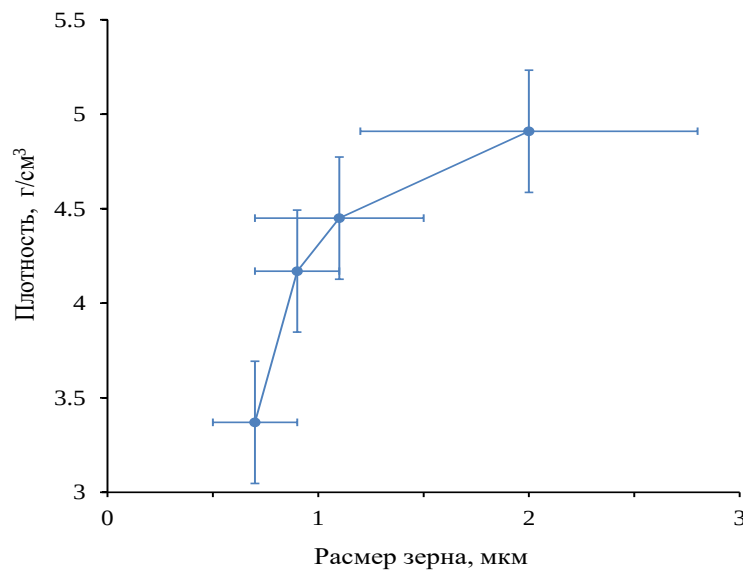


Рисунок 22. Изменение плотности спеченных композитов от размера зерна

3.3. Пористость

Значения пористости спеченных материалов ZrO_2 (3%MgO) - CaSiO_3 , содержание волокон в которых составляло 1, 5, 10, 25 (объем.%), после спекания при семи различных температурах: 1000, 1100, 1200, 1300, 1400,

1500 и 1650°C в воздушной печи, полученные из анализа микроскопических изображений, представлены в Таблице 10 и на Рисунках 23 и 24.

Уровень пористости зависит от размера и распределения по размерам частиц порошка и температуры спекания. Изменения, которые происходят в процессе спекания при 1000-1650°C, связаны с изменением размера зерен и их формы. Изменения размеров зерен и их формы наблюдалось во время спекания при 1200-1300°C. При повышении температуры спекания от 1000 до 1650°C пористость композитов с содержанием 1% CaSiO₃ снижается от 73 до 17%, пористость образцов с содержанием 5% CaSiO₃ так же уменьшается от 63 до 20%, у образцов с содержанием 10% CaSiO₃ значения пористости снижались с 60 до 26%, а у образцов с содержанием 25% об. CaSiO₃ - в диапазоне от 67 до 29%.

Таблица 10 – Зависимость пористости циркониево-волластонитовых композитов от температур спекания (от 1000 до 1650°C)

Температура °C	Пористость (%)			
	Содержание CaSiO ₃			
	1 % об.	5 % об.	10 % об.	25 % об.
1000	73	63	60	67
1100	69	59	58	65
1200	58	36	43	61
1300	48	22	26	29
1400	30	20	35	33
1500	19	24	47	36
1650	17	28	46	36

На Рисунке 23 видно, что пористость уменьшается при увеличении температуры спекания и зависит от содержания CaSiO₃ в композите. График зависимости пористости от температуры спекания можно условно разделить на три линейных тренда. На начальном участке линии тренда при увеличении

температуры спекания от 1000 до 1100°C наблюдается незначительное понижение пористости композита.

На втором участке линии тренда происходит увеличение температуры спекания от 1100 до 1300°C. При этом наблюдается межфазное взаимодействие диоксида циркония и волластонита между компонентами композиционного материала. Пористость материала значительно уменьшается. Было замечено, что при этих температурах, за счет увеличения межфазного взаимодействия, происходит изменение структуры диоксида циркония, плотность которого увеличивается с уменьшением пористости спеченного материала.

На третьем участке линии тренда, после увеличения температуры спекания от 1300 до 1650°C, процесс уплотнения заканчивается. Пористость композита имеет тенденцию к незначительному снижению.

По-видимому, межфазное взаимодействие, проявляющееся в смене структурного состояния диоксида циркония, приводит к изменениям пористости композита.

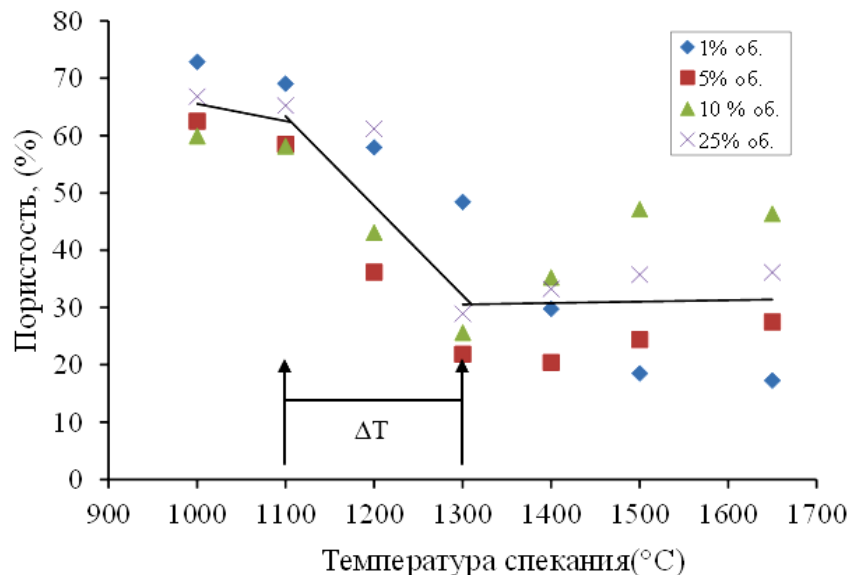


Рисунок 23. Зависимость пористости в циркониево-волластонитовых композитах относительно температур спекания; ΔT – в диапазоне температуры за счёт интенсивного взаимодействия между компонентами композита

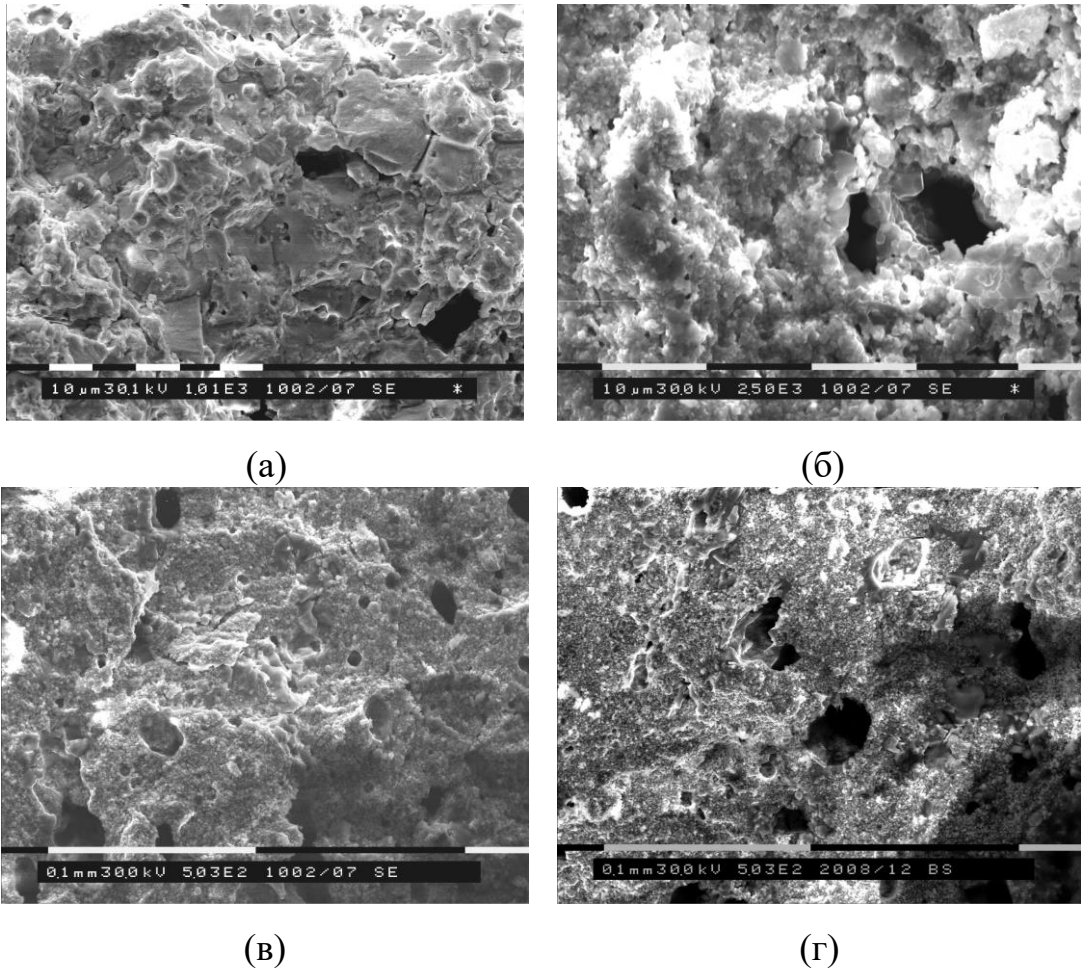


Рисунок 24. РЭМ изображения характеристик пористости в зёрнах микроструктуры циркониево-волластонитовых композитов с содержанием волокон 1 объем.%, (а), 5 объем.%, (б), 10 объем.%, (в), и 25 объем.%, (г), спечённых при 1300°C

На Рисунке 24 представлены изображения поверхности разрушения керамики различного состава, полученные при помощи растрового электронного микроскопа. Керамический материал состоит из множества мелких кристаллитов (зерен), в которых присутствует пористость. Показано, что пористость материала зависит от состава конкретной твердой и жидкой фазы, вариаций формы зерен (от равноосных зерен до удлиненных, имеющих изогнутые или прямые «фасетированные» поверхности).

Показана характеристика пористости в зёрнах микроструктуры циркониево-волластонитовых композитов как взаимосвязанных пор, от неё зависит проницаемость, или способность газов и жидкостей проходить через керамическую деталь.

Взаимосвязь между плотностью и пористостью всех спеченных образцов представлена на Рисунке 25. Информация, представленная на этом рисунке, заключается в том, что существует статистически значимая корреляция между насыпной плотностью и пористостью. Между этими двумя параметрами может быть установлена обратная линейная зависимость. Это также означает, что увеличение пористости отражается уменьшением плотности с 4,91 до 1,56 г/см³.

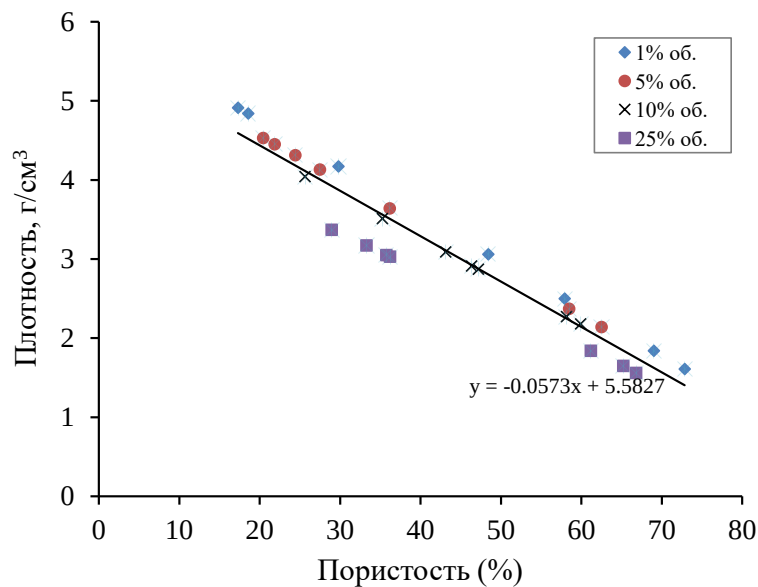


Рисунок 25. Соотношение между плотностью и пористостью всех спеченных образцов

3.4. Энергия активации спекания композитов

Согласно теории спекания, важнейшим показателем процесса спекания является кажущаяся энергия активации. По зависимостям изменение плотности прессовок при спекании на активной стадии спекания (Рисунок 26). Уравнение Аррениуса устанавливает связь между энергией активации Q и температурой, определяется следующей формулой:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (33)$$

где Q — энергия активации, T — абсолютная температура (K). D_0 — предэкспоненциальный множитель, R — газовая постоянная.

График Аррениуса (Рисунок 27) от $1/T$ используется для определения энергии активации, требуемой для химической реакции и определяется следующей формулой:

$$\ln\left(\frac{\rho}{\rho_T}\right) - \frac{1}{T} \quad (34)$$

где ρ — плотность, ρ_T — плотность m-ZrO₂, T — Температура (°K).

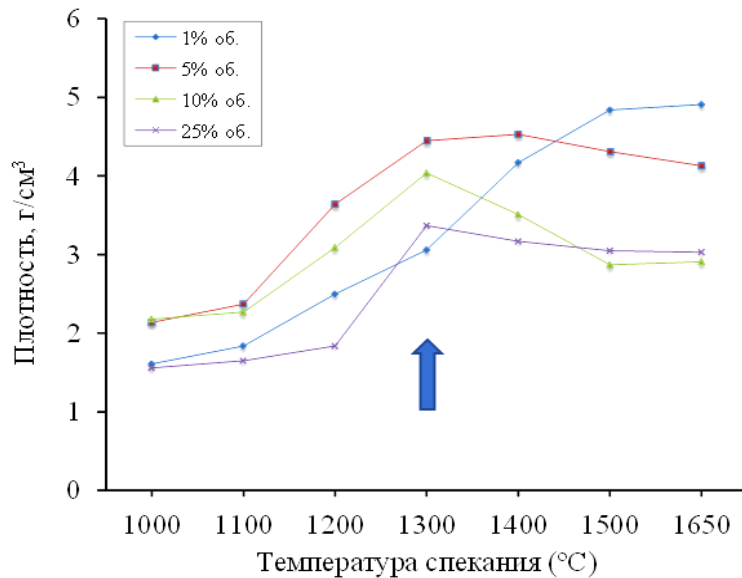


Рисунок 26. Изменение плотности прессовок при спекании. Стрелкой обозначена температура начала разуплотнения

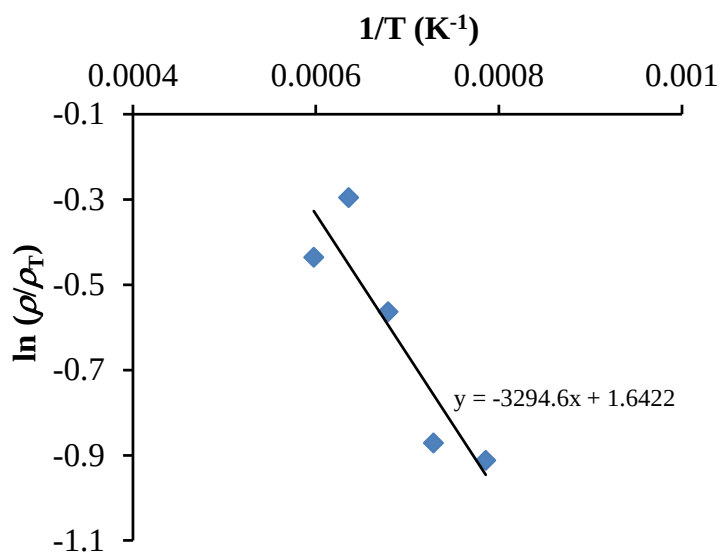


Рисунок 27. Изменение плотности спеченных композиционных материалов от температуры спекания в координатах « $\ln(\rho/\rho_T) - 1/T$ »

Результаты исследования энергии активации для уплотнения системы «диоксид циркония-волластонит» были опубликованы в [125]. Путем перестроения в координатах $\ln(\rho/\rho_T)-1/T$ (Рисунок 27) была измерена энергия активации спекания, которая равняется 50 кДж / моль. Эти исследования свидетельствуют о том, что поверхностная диффузия может играть важную роль при подаче реагентов в каталитический участок. Следовательно, энергия активации соответствуют механизму поверхностной диффузии из-за значений энергии активации на порядок меньше, чем энергии активации самодиффузии, например, системы ZrO_2-CaO , для которой эта энергия для Zr и Ca равна 390 кДж / моль и 420 кДж / моль, соответственно [129, 130].

Ранее в обзоре литературы было сказано, что энергия активации других систем описываются, таких как: система ZrO_2-8YSZ , где энергия активации спекания составляет 272-309 кДж/ моль [131, 132]; система TZP-3Y, энергия активации которой оценена как 450 кДж / моль [133], и система $ZrO_2-Al_2O_3$, в которой энергия активации равна 650 кДж/моль [134]. Это свидетельствует о том, что процесс роста зерен в исследуемой системе, скорее всего, определяется поверхностной диффузией [135, 136].

3.5. Выводы

Анализ результатов исследований, в ходе которых изучались изменения плотности и пористости, среднего размера зерна, дисперсии по размерам и энергии активации спекаемых композитов, показал, что:

1. Размер зерна спеченных образцов с различным содержанием волластонита равный 0,7-3,9 мкм, определяется содержанием $CaSiO_3$. При этом уменьшается также и дисперсия по размерам зерен, что свидетельствует о формировании более однородной структуры с ростом содержания $CaSiO_3$.
2. Процесс роста зерен в данной системе определяется поверхностной диффузией, что более конкретно отображено, и температурой спекания, а также процентным содержанием волластонита в образцах. Эти параметры

являются основными факторами, определяющими сложную структуру и механические свойства материала. Оценена энергия активации спекания, равная 50 кДж/моль.

3. После спекания плотность изменяется в диапазоне от 1,56 до 4,91 г/см³, а пористость уменьшилась на 73-17% при увеличении температуры спекания и зависит от содержания CaSiO₃.
4. При повышении температуры спекания от 1100 до 1300°C наблюдается резкое увеличение плотности (пористость уменьшается), по-видимому, за счёт межфазного взаимодействия диоксида циркония и волластонита, однако после температуры 1300°C происходит некоторое разуплотнение образцов, т.е. процесс уплотнения заканчивается.

ГЛАВА 4. ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И ПАРАМЕТРЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ СПЕЧЕННЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ $\text{ZrO}_2(\text{MgO}) - \text{CaSiO}_3$

4.1. Рентгенографические исследования композитов $\text{ZrO}_2(\text{MgO}) - \text{CaSiO}_3$

Рентгенофазовый анализ является основным методом определения фазового состава кристаллических тел. В основу метода положено явление дифракции рентгеновских лучей на кристаллической решётке. Для количественного и качественного анализа рентгеновской дифракции применялся метод Ритвельда, который применяется для анализа микроструктуры материалов. Целью качественного анализа является определение присутствия фаз в композите. Качественный анализ включает в себя идентификацию фазы или фаз в образце с помощью сравнения со «стандартными» образцами (например, данными, собранными или рассчитанными кем-то другим) и относительную оценку пропорции различных фаз в многофазных образцах путем сравнения интенсивности пиков выявленных фаз.

Относительное количество переходной фазы от тетрагонального к моноклинному цирконию на обработанной поверхности определяли по интегральной интенсивности пиков $\{11\bar{1}\}$ и $\{111\}$ моноклинной и $\{111\}$ тетрагональной фаз диоксида циркония в соответствии с методом, который предложили Garvie и Nicholson [10]. Этот метод наиболее часто применяется для определения фазового состава порошков и компактов диоксида циркония со случайно распределенными моноклинными и тетрагональными фазами на любом расстоянии от поверхности, анализируемой при помощи рентгеновской дифракции.

В ходе рентгеноструктурного анализа образцов композитов были получены дифракционные рентгенограммы с целью определения структуры кристаллической решетки и наличия фаз в материалах, спеченных при температурах 1000 – 1650°C.

Методика профиля, подходящего под дифрактограмму идентификации фазы состоит в следующем: рентгенодифракционные измерения (РД) проводились с использованием рентгеновского дифрактометра Дрон-УМ1, который был оснащен Ni-фильтрованным $\text{CuK}\alpha$ излучением с длиной волны $\lambda = 1,54178\text{\AA}$. Образцы композитов были исследованы в интервале углов дифракции 2θ от 15° до 120° с шагом $0,05^\circ$ и временем для каждого шага 10 с. Рассчитана относительная интенсивность, поделена на абсолютную интенсивность каждого пика. Концентрация каждой фазы рассчитана по интегральной интенсивности и интенсивности относительно эталона.

Данные были скорректированы с учетом Лоренц-фактора и коэффициента поляризации, а также поглощения. Оценка данных выполнялась с помощью программного обеспечения «Repex» и метода Ритвельда по отношению к количественной фазе и размеру кристаллитов стандартного метода. Сравнение данных производилось по полной ширине на половине высоты дифракционного пика с известными стандартами Международного центра дифракционных данных (ICDD).

Рентгеновский анализ дифракционных картин представлен на Рисунках 28–31. Показано изменение фазового состава $\text{ZrO}_2\text{-CaSiO}_3$ при различных температурах спекания в диапазоне от $1000\text{--}1650^\circ\text{C}$ и с различным содержанием волластонита (1, 5, 10, 25 объем.%). Обнаружено, что в образцах присутствует пять фаз: тетрагональная, кубическая, моноклинная формы диоксида циркония, а также моноклинная и триклинная формы волластонита [126]. Видно, что с повышением температуры спекания тетрагональный диоксид циркония трансформируется в смесь трех фаз: кубической, тетрагональной и моноклинной, кроме того, тетрагональный диоксид циркония практически исчезает при температурах 1200°C , хотя в исходных порошках его содержание было 100% [125]. Показано, что спеченный цирконий является наиболее перспективным в моноклинной фазе и в смеси фазы моноклинной и триклинной модификации волластонита. Содержание их почти не меняется при повышении температуры.

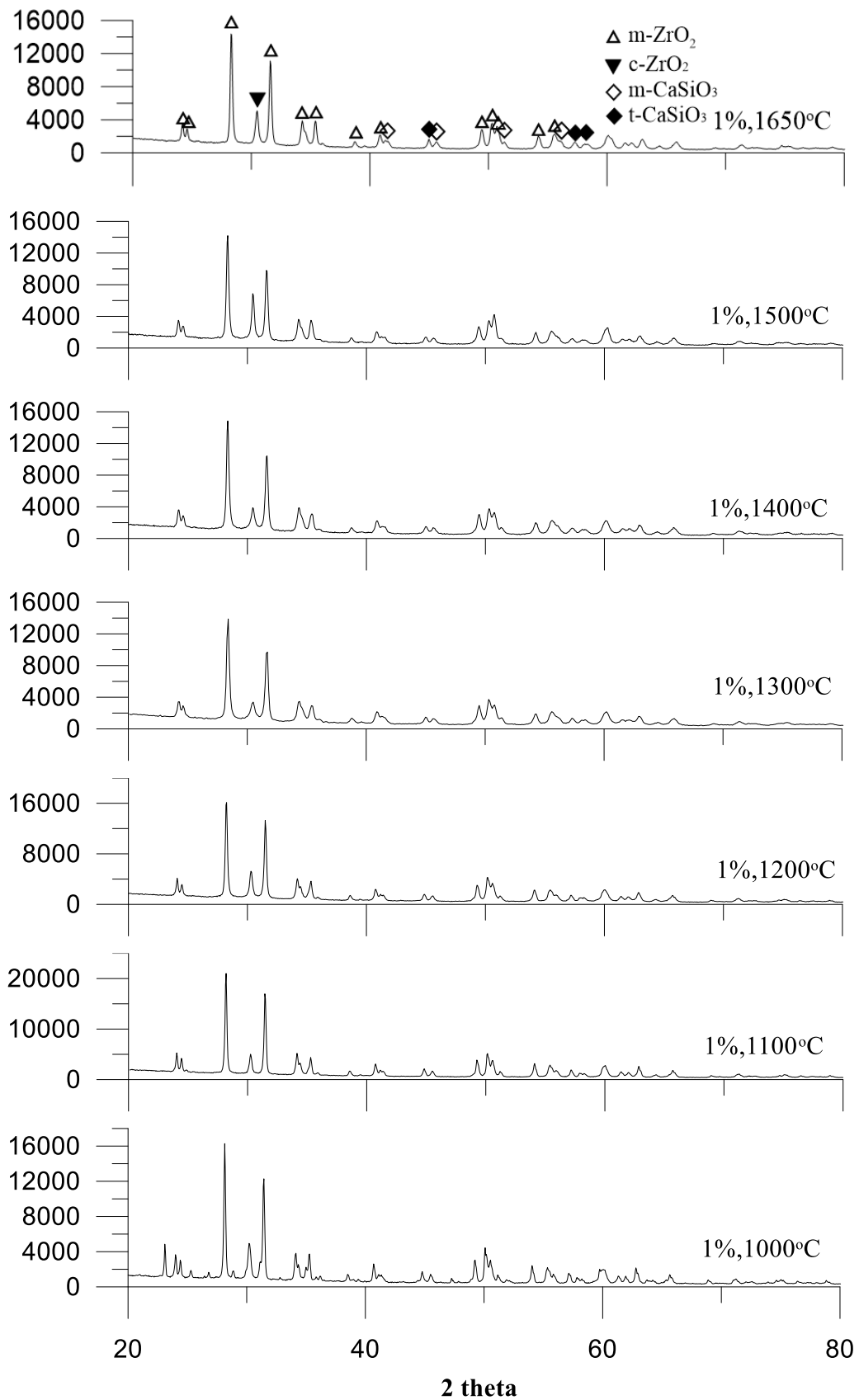


Рисунок 28. Дифракционная рентгенограмма образца ZrO_2 (3% MgO) –1% CaSiO_3

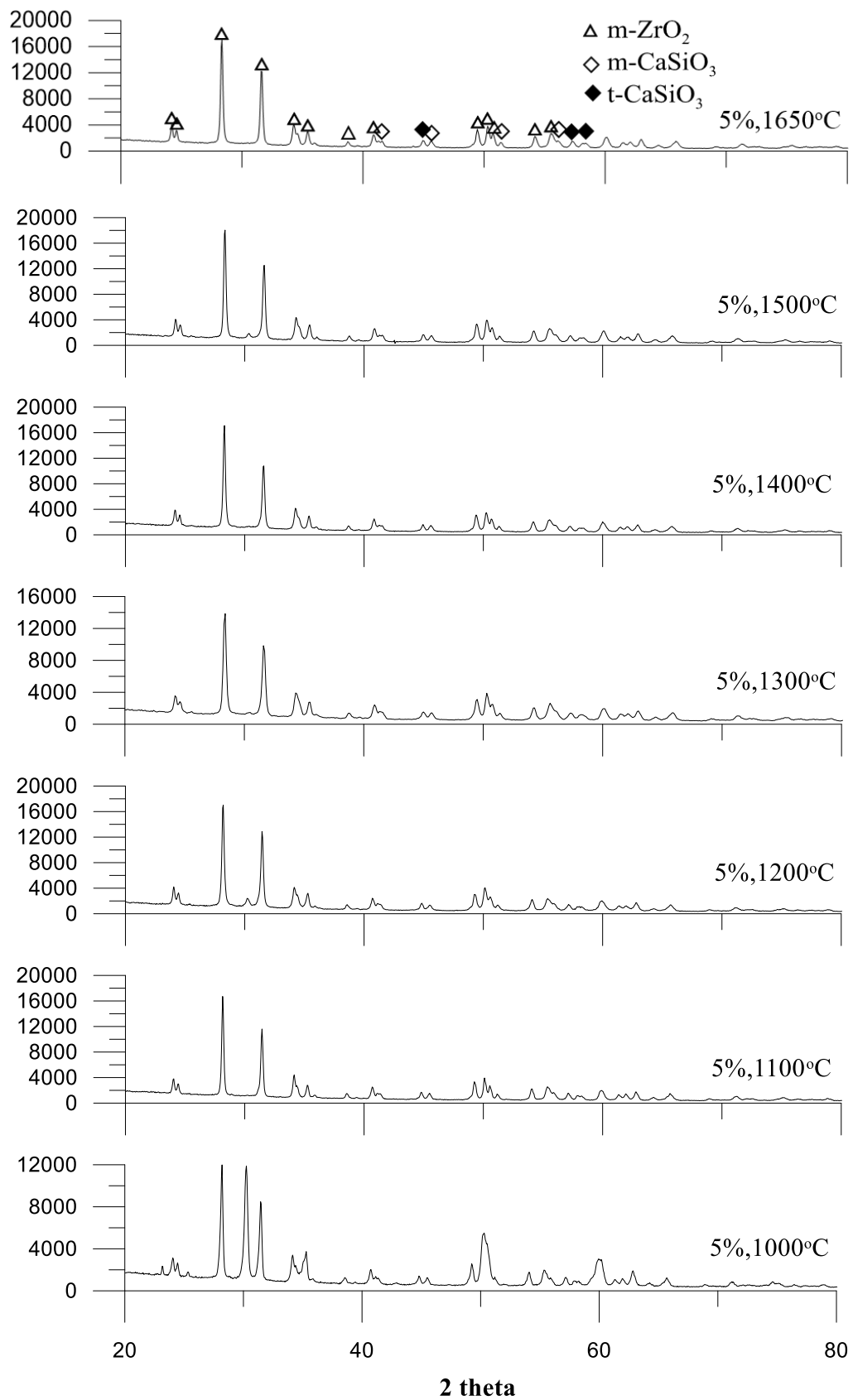


Рисунок 29. Рентгенограммы образца ZrO_2 (3% MgO) – 5% CaSiO_3

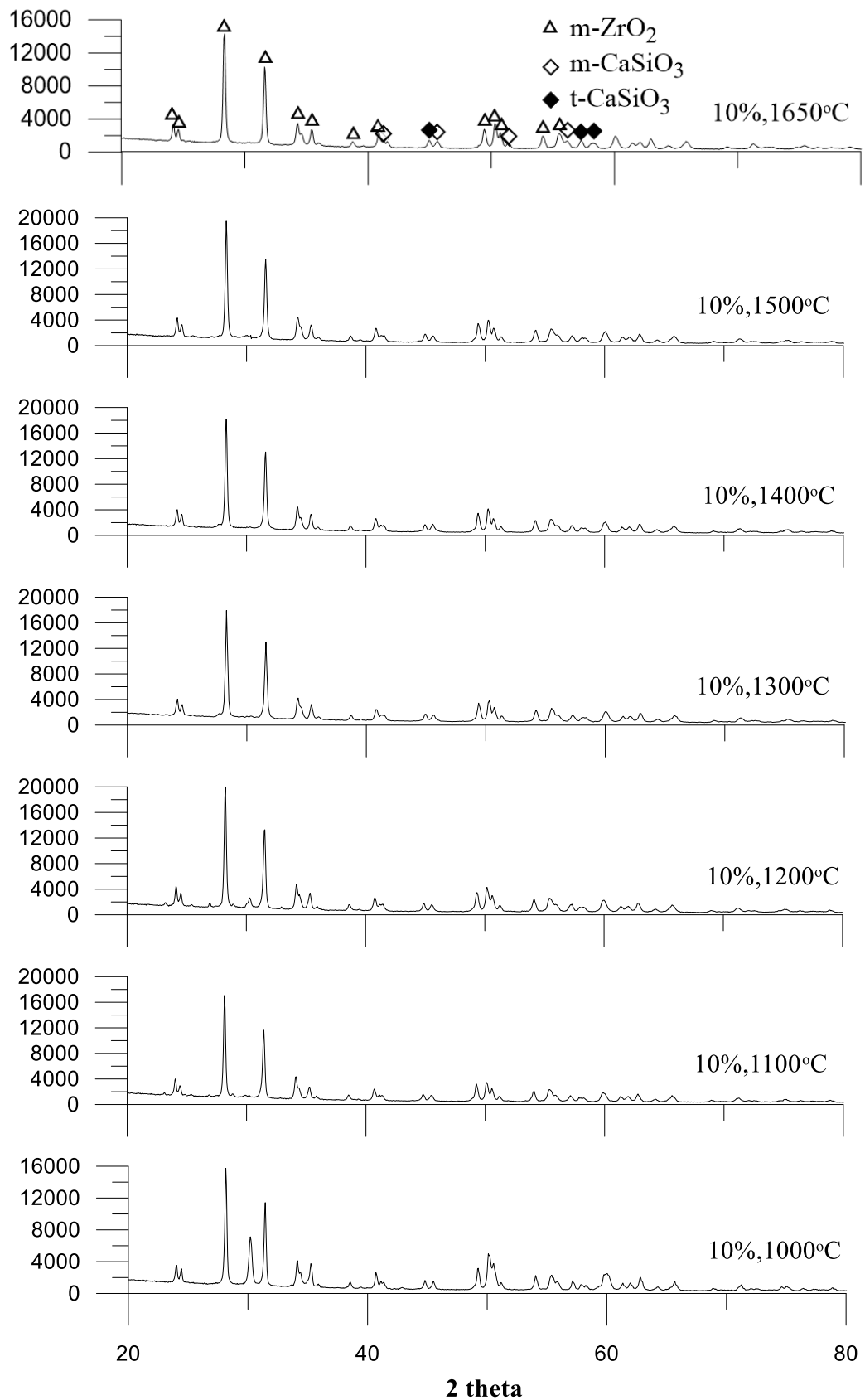


Рисунок 30. Рентгенограммы образца ZrO_2 (3% MgO) – 10% CaSiO_3

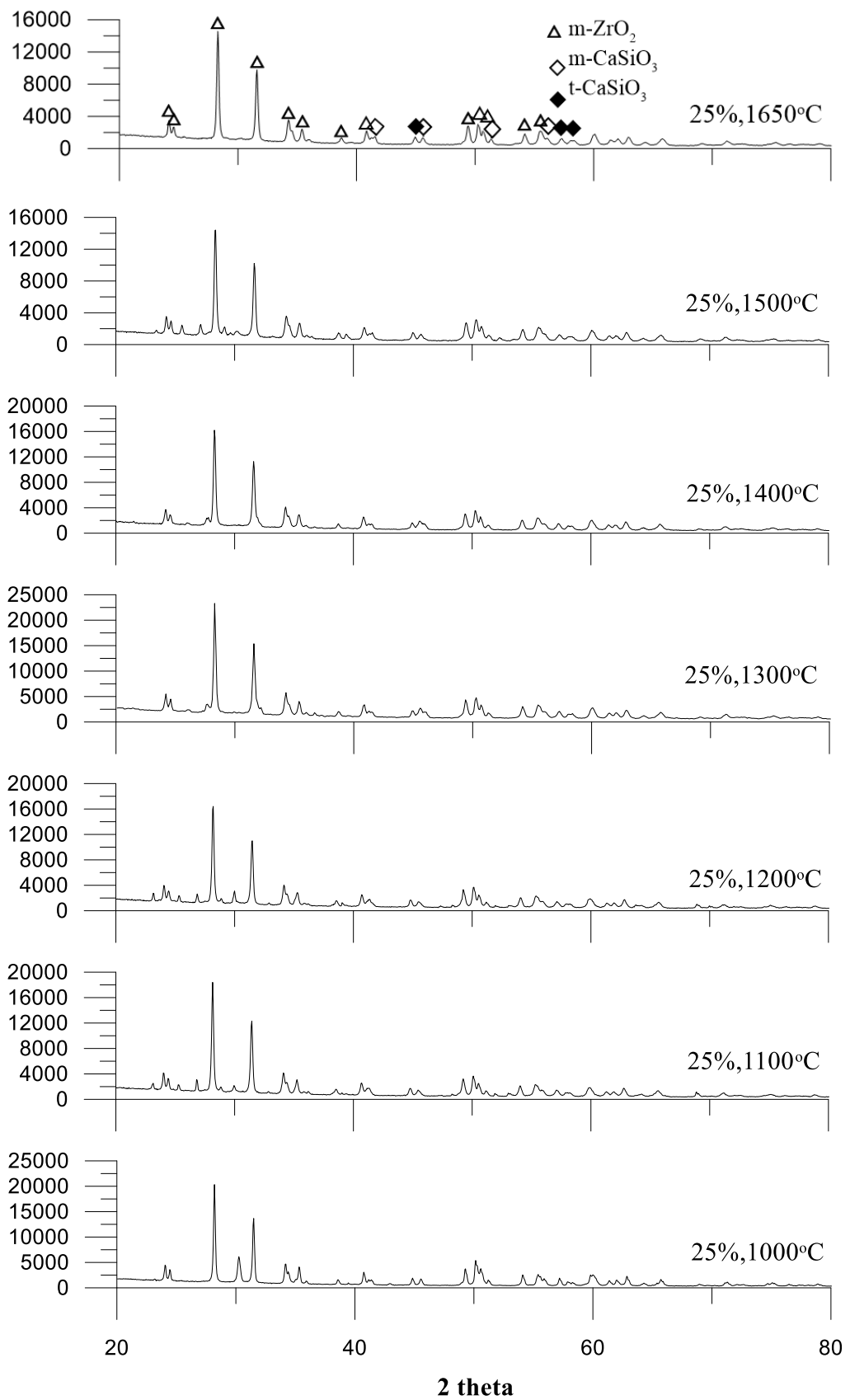


Рисунок 31. Рентгенограммы образца ZrO_2 (3% MgO) – 25% CaSiO_3

4.2. Фазовый состав композиционных материалов

$\text{ZrO}_2(3\%\text{MgO}) - \text{CaSiO}_3$

Количественный анализ дифракционных данных обычно относится к определению количества различных фаз в многофазных образцах. Количественный анализ может также рассматриваться с точки зрения определения конкретных характеристик отдельных фаз, включая точное определение кристаллической структуры или размеров и формы кристаллитов. В количественном анализе, делается попытка определить структурные характеристики и фазовые пропорции с количественной точностью вычислений из самих экспериментальных данных. Количественный фазовый анализ определяет относительное содержание фаз в смеси путем оценки интенсивности относительных пиков, определение максимального значения пика. Пики, представленные на диаграммах, очень широкие и в значительной мере перекрываются, поэтому анализ рентгенограмм производили с использованием программного обеспечения «Repex». Далее полученные данные преобразуются в проценты путем использования следующего уравнения:

$$\text{Фазовый состав (\%)} = \frac{\sum_i A_i}{\sum_{ij} A_i + B_i + C_i} \times 100 \quad (35)$$

Где $\sum_i$ — это независимое наблюдение, $\sum_{ij}$ — это сумма независимых наблюдений, а A_i, B_i, C_i — это количество фаз.

Рентгеновский анализ фазового состава композитов на основе циркония-волластонита показан в Таблице 11 и на Рисунках 32-35, где представлен фазовый состав керамики с разным содержанием волокон волластонита, спеченной при 1000-1650°C. Согласно рентгенофазовому анализу всех образцов по всему диапазону температур спекания, фазовый состав представлен моноклинной, тетрагональной и кубической фазами диоксида циркония и смесью моноклинной и триклинной фаз волластонита.

Таблица 11 – Фазовый состав циркониево-волластонитовых композитов

Температура °C	Содержание (объем. %)		Фазовый состав (%)				
			Фазовый ZrO ₂			Фазовый CaSiO ₃	
	ZrO ₂ (3%MgO)	CaSiO ₃	m-ZrO ₂	c-ZrO ₂	t-ZrO ₂	m-CaSiO ₃	t-CaSiO ₃
1000	99	1	76	—	19	4	1
1100			81	—	14	3	2
1200			84	—	11	3	2
1300			85	9	—	3	3
1400			85	9	—	3	3
1500			81	13	—	3	3
1650			83	11	—	3	3
1000	95	5	94	—	—	4	2
1100			93	—	—	4	3
1200			87	—	6	4	3
1300			93	—	—	4	3
1400			93	—	—	4	3
1500			90	3	—	4	3
1650			93	—	—	4	3
1000	95	10	75	—	17	5	3
1100			89	—	3	5	3
1200			89	—	3	5	3
1300			92	—	—	5	3
1400			92	—	—	5	3
1500			93	—	—	4	3
1650			93	—	—	4	3
1000	75	25	81	—	11	5	3
1100			87	—	3	7	3
1200			87	—	3	7	3
1300			87	—	—	8	5
1400			87	—	—	8	5
1500			87	—	—	8	5
1650			90	—	—	5	5

На Рисунке 32 представлен фазовый состав циркониево-волластонитовых композитов с содержанием 1 (объем.% CaSiO_3), спеченных при температурах от 1100 до 1650°C. Показано, что в образцах присутствует пять фаз: тетрагональная, кубическая, моноклинная формы диоксида циркония, а также моноклинная и триклинная формы волластонита. Количество тетрагональной фазы циркония (t-ZrO_2) в образцах, спеченных при температурах от 1000 до 1200°C, составляло от 11 до 19%; моноклинной фазы диоксида циркония (m-ZrO_2) составляло 76-85% и содержание кубической фазы диоксида циркония (c-ZrO_2) варьировалось в диапазоне от 9 до 13%. Количество моноклинного волластонита изменялось от 3 до 4% и триклинного волластонита (t-CaSiO_3) изменялось от 1 до 3%.

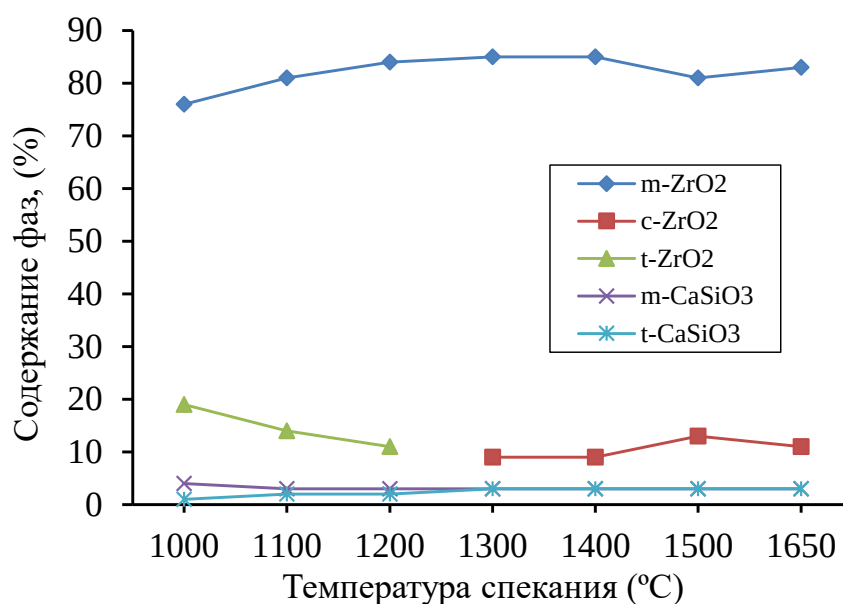


Рисунок 32. Фазовый состав композитов ZrO_2 (3% MgO) – 1% CaSiO_3 при температурах спекания от 1000 до 1650°C

На Рисунке 33 представлен фазовый состав композитов ZrO_2 (3% MgO) - 5% CaSiO_3 при температурах спекания от 1000 до 1650°C. Показано, что в образцах присутствует пять фаз: тетрагональная, кубическая, моноклинная формы диоксида циркония, а также моноклинная и триклинная формы волластонита. Количество тетрагональной фазы циркония (t-ZrO_2) составляет около 6%; в образцах, спеченных при температурах от 1000 до 1200°C,

моноклинной фазы диоксида циркония ($m\text{-ZrO}_2$) составлял 87-94%, и содержание кубической фазы диоксида циркония ($c\text{-ZrO}_2$) составляет около 3%, в образцах, спеченных при температуре 1500°C. Количество моноклинного волластонита ($m\text{-CaSiO}_3$) стабильно составляло 4% и триклинного волластонита ($t\text{-CaSiO}_3$) изменялось от 2 до 3%.

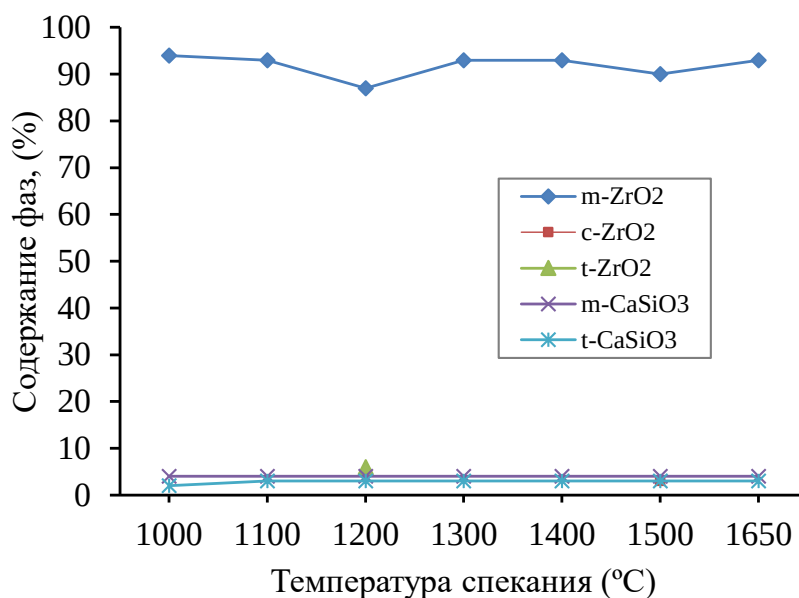


Рисунок 33. Фазовый состав композита ZrO_2 (3%MgO) – 5%CaSiO₃ при температурах спекания от 1000 до 1650°C

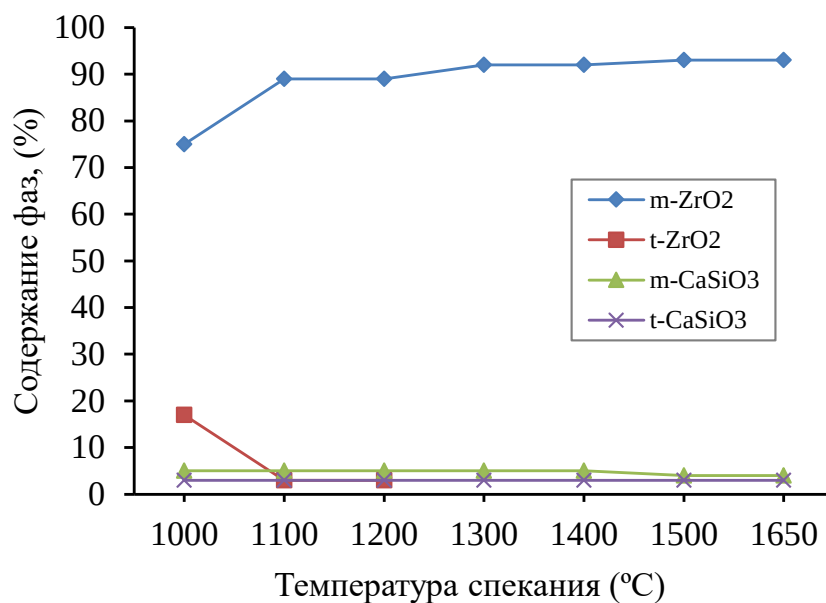


Рисунок 34. Фазовый состав композита ZrO_2 (3%MgO) – 10%CaSiO₃ при температурах спекания от 1000 до 1650°C

На Рисунке 34 представлен фазовый состав композитов ZrO_2 (3% MgO) - 10% CaSiO_3 при температурах спекания от 1000 до 1650°C. Показано, что в образцах присутствует четыре фазы: тетрагональная, моноклинная формы диоксида циркония, а также моноклинная и триклинная формы волластонита. Количество тетрагональной фазы циркония ($t\text{-ZrO}_2$) составляло от 3 до 17%, в образцах, спеченных при температурах от 1000 до 1200°C и моноклинной фазы диоксида циркония ($m\text{-ZrO}_2$) составлял 75-93%. Количество моноклинного волластонита ($m\text{-CaSiO}_3$) изменялось от 4-5% и триклинного волластонита ($t\text{-CaSiO}_3$) стабильно составляло 3%.

На Рисунке 35 представлен фазовый состав композитов ZrO_2 (3% MgO) - 25% CaSiO_3 при температурах спекания от 1000 до 1650°C. Показано, что в образцах присутствует четыре фазы: тетрагональная, моноклинная формы диоксида циркония, а также моноклинная и триклинная формы волластонита. Количество тетрагональной фазы циркония ($t\text{-ZrO}_2$) составляло от 3 до 11%, в образцах, спеченных при температурах от 1000 до 1200°C и моноклинной фазы диоксида циркония ($m\text{-ZrO}_2$) составлял 81-90%. Количество моноклинного волластонита ($m\text{-CaSiO}_3$) изменялось от 5-8% и триклинного волластонита ($t\text{-CaSiO}_3$) в диапазоне от 3 до 5%.

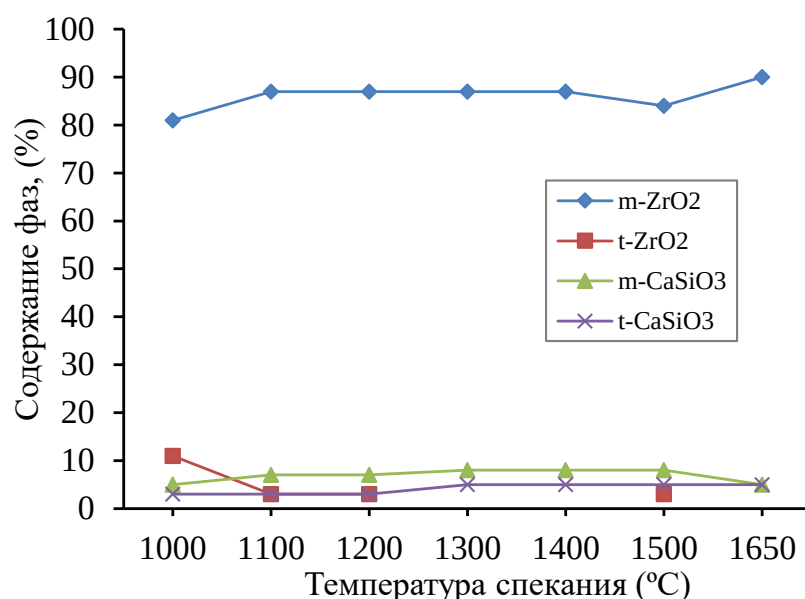


Рисунок 35. Фазовый состав композита ZrO_2 (3% MgO) – 25% CaSiO_3 при температурах спекания от 1000 до 1650°C

Видно, что спеченный цирконий является наиболее перспективным в моноклинной фазе и в смеси фазы моноклинной и триклинной модификации волластонита. Содержание их почти не меняется при повышении температуры. Показано, что моноклинная двуокись циркония оказалась основным фазовым компонентом композитов [126].

В работе [137] было продемонстрировано, что фазовый состав ZrO_2 - $CaSiO_3$ при низкотемпературном спекании представляет собой смесь моноклинной модификации диоксида циркония и смесь моноклинного и триклинного волластонита.

Таким образом, показано, что увеличение содержания волластонита и температура спекания влияют на изменение в формировании их структуры, сложного фазового состава, фазовые превращения в системе $ZrO_2(3\%MgO) - CaSiO_3$.

4.2.1. Фазы диоксида циркония

На Рисунке 36 приведены данные по количеству тетрагонального диоксида циркония ($t-ZrO_2$) в композиционной керамике с различным содержанием волокон волластонита при разных температурах спекания.

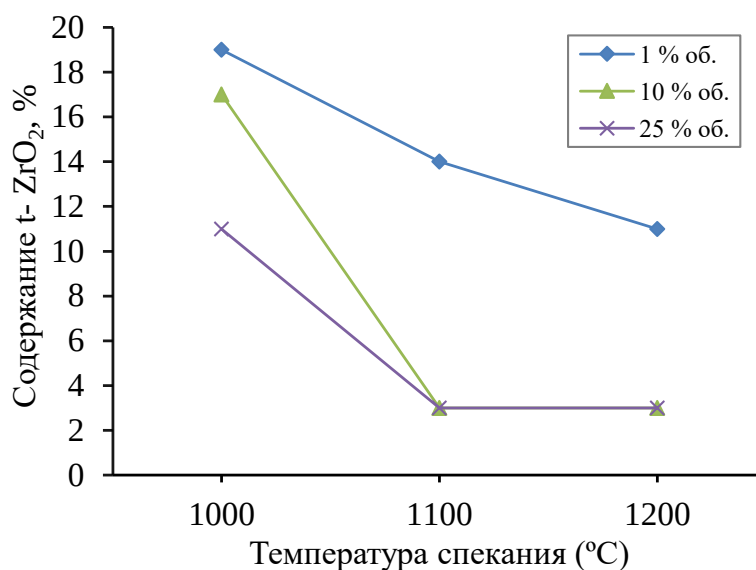


Рисунок 36. Зависимость содержания тетрагональной фазы диоксида циркония ($t-ZrO_2$) от температуры спекания при различных количествах волластонита в исходной смеси

Тетрагональная фаза диоксида циркония ($t\text{-ZrO}_2$) не обнаруживалась в образцах, спеченных при температурах от 1300 до 1650°C. Согласно данным, полученным рентгенографически, содержание тетрагональной фазы диоксида циркония ($t\text{-ZrO}_2$) уменьшается в образцах, спеченных при температурах от 1100 до 1300°C. Количество тетрагональной фазы циркония ($t\text{-ZrO}_2$) составляло от 3 до 19 % и уменьшалось как с увеличением количества волокон волластонита в композитах, так и с повышением температуры спекания.

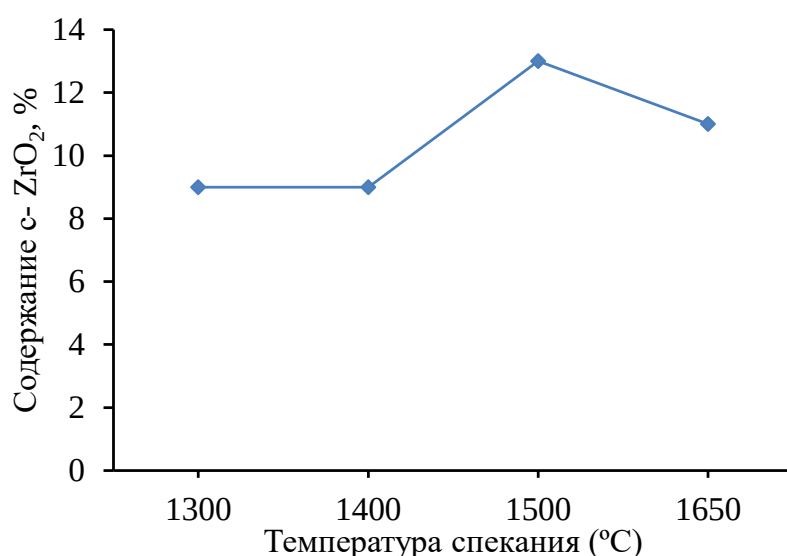


Рисунок 37. Зависимость содержания кубической фазы диоксида циркония ($c\text{-ZrO}_2$) от температуры спекания для композита, содержащего 1% CaSiO_3

Данные о содержании фазы (%) кубического диоксида циркония ($c\text{-ZrO}_2$) представлены на Рисунке 37, где отражена зависимость содержания кубической фазы диоксида циркония ($c\text{-ZrO}_2$) от температуры спекания. Фаза кубического диоксида циркония ($c\text{-ZrO}_2$) возникала при температурном диапазоне 1300-1650°C в образцах с содержанием 1 (объем.% CaSiO_3), при этом изменялась в диапазоне от 3 до 13% и в образцах с содержанием 5 (объем.% CaSiO_3), спеченных при температуре 1500°C, процент кубической фазы диоксида циркония составляет около 3%. Кубическая фаза не образовалась в образцах, содержащих 10 и 25 (объем.% CaSiO_3) вне зависимости от температуры спекания. Увеличение температуры спекания

повлияло на содержание кубических фаз циркония в композите, а увеличение количества CaSiO_3 не влияет на фазовый состав кубической фазы диоксида циркония.

Данные о содержании фазы (%) моноклинного циркония (m-ZrO_2) показана на Рисунке 38, где показана зависимость содержания моноклинного диоксида циркония (m-ZrO_2) от температуры спекания для различных концентраций воллостонита. Анализ полученных данных показал, что моноклинная модификация диоксида циркония (m-ZrO_2) является основной фазой композитов ZrO_2 (3%MgO) – CaSiO_3 . Объем моноклинной фазы диоксида циркония (m-ZrO_2) составлял 75-94%. Установлено, что в образцах, содержащих 5 (объем.% CaSiO_3), содержание моноклинной фазы было самым высоким (~94%), и доля (m-ZrO_2) возрастает с увеличением температуры спекания. Установлено, что спеченный цирконий является наиболее перспективным в моноклинной фазе и в смеси фазы моноклинной и триклинной модификации воллостонита [125]. Содержание их почти не меняется при повышении температуры. Показано, что моноклинная двуокись циркония оказалась основным фазовым компонентом композитов [126, 137].

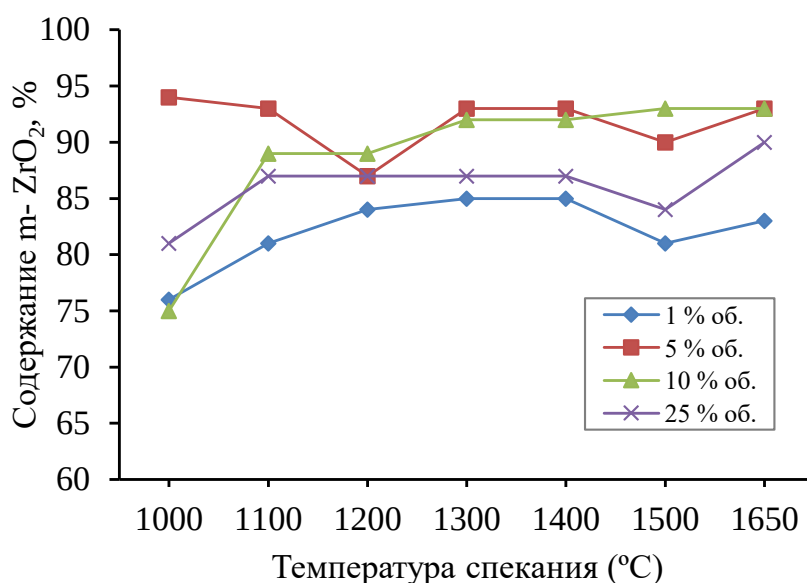


Рисунок 38. Зависимость содержания моноклинной фазы диоксида циркония (m-ZrO_2) от температуры спекания для различных концентраций воллостонита

4.2.2. Фазы волластонита

На Рисунке 39 представлено процентное содержание фазы (%) моноклинной модификации волластонита ($m\text{-CaSiO}_3$) в композиционной керамике в зависимости от температуры спекания. Количество моноклинного волластонита ($m\text{-CaSiO}_3$) изменялось от 3 до 8%. При увеличении температуры спекания от 1000 до 1650°C, содержание моноклинной фазы волластонита ($m\text{-CaSiO}_3$) снижается. Это показывает, что фазовый состав ($m\text{-CaSiO}_3$) был увеличен с увеличением в содержании CaSiO_3 .

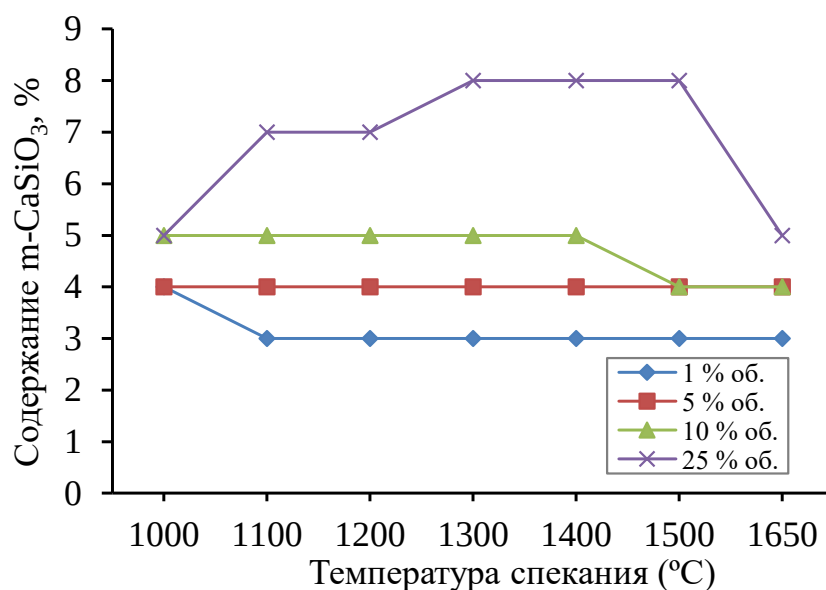


Рисунок 39. Содержание моноклинной модификации ($m\text{-CaSiO}_3$) при изменении температуры спекания и концентрации в исходной смеси

На Рисунке 40 представлено изменение процентного содержания триклинной фазы (%) волластонита ($t\text{-CaSiO}_3$). Количество триклинного волластонита ($t\text{-CaSiO}_3$) изменялось от 1 до 5%. В образцах с 1 и 25 % об. CaSiO_3 волокон, спеченных при температуре от 1000 до 1650°C количество триклинной фазы волластонита незначительно возрастает, в то время как для составов 5 и 10 (объем.% CaSiO_3) независимо от температуры спекания количество триклинного волластонита остается постоянным.

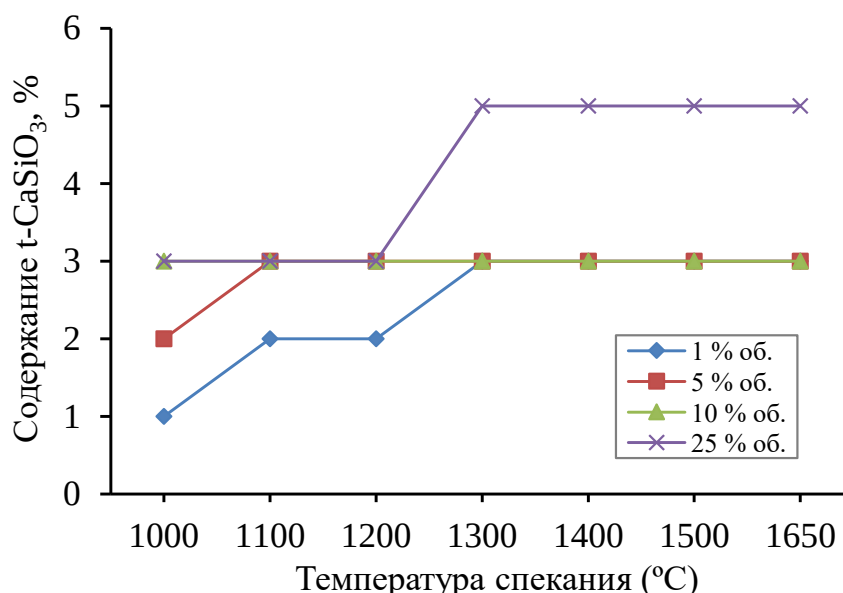


Рисунок 40. Содержание триклинной модификации волластонита ($t\text{-CaSiO}_3$) при изменении температуры спекания и концентрации волластонита в исходной смеси

4.3. Параметры решеток фаз, образующихся при спекании

Значения параметров решетки определяли методом Ритвельда и проводили сравнение со справочными данными Международного центра дифракционных данных (ICDD), содержащих базу данных порошковых образцов дифракции, Powder Diffraction File (PDF). Уточнения, полученные методом Ритфеляда для исследованных образцов, представлены в Таблицах 13 - 16, где показано изменение параметров кристаллической структуры фаз при различных температурах спекания в диапазоне от 1000 до 1650 $^{\circ}\text{C}$ и с различным содержанием CaSiO_3 в исследуемых образцах.

Полученные значения для тетрагональной, кубической и моноклинной фаз диоксида циркония и моноклинной и триклинной фаз волластонита сопоставимы с результатами измерений параметров решетки, определенных методом обработки Ритвельда и сравнением со справочными данными Международного центра дифракционных данных (ICDD):

Таблица 12 – Параметры кристаллической решетки диоксида циркония и волластонита

Система	Данные ICDD	Параметры решетки				
		a [Å]	b [Å]	c [Å]	β [°]	V [Å ³]
t-ZrO ₂	№ 17-923	5,1177	5,1177	5,2530	90,000	137,6
c-ZrO ₂	№ 27-997	5,0895	5,0895	5,0895	90,000	131,8
m-ZrO ₂	№ 36-420	5,1466	5,2096	5,3114	99,296	140,6
m-ZrO ₂	№ 37-1484	5,3135	5,2128	5,1469	99,197	140,7
m-CaSiO ₃	№10-489	15,3312	7,2763	7,0710	95,392	785,3
m-CaSiO ₃	№ 27-88	15,4284	7,3189	7,0655	95,406	794,2

4.3.1. Параметры решетки тетрагонального диоксида циркония

Известно, что тетрагональная система является призмой с взаимно перпендикулярными осями. Два из них обычно обозначаются a ($= b$), имеют одинаковую длину, в то время как третий, обозначенный c , длиннее или короче двух других. Соотношения между периодами решетки и углами: $(a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ)$.

В Таблице 13 представлены изменения параметров решетки тетрагонального диоксида циркония (t-ZrO₂) на основе ZrO₂ (3%MgO) – CaSiO₃ с объемным содержанием волокон 1 (объем.%CaSiO₃) после спекания при температурах от 1000-1100°C.

Таблица 13 – Параметры решетки тетрагонального диоксида циркония

Температура °C	Содержание, (% об.)		Параметры решетки				
	ZrO ₂ (3%MgO)	CaSiO ₃	a [Å]	b [Å]	c [Å]	β [°]	V [Å ³]
1000	99	1	4,6725	4,6725	5,151	90	112,5
1100			5,2506	5,2506	4,8746	90	134,4

Установлено, что тетрагональная решетка диоксида циркония с параметрами элементарной ячейки $a = 4,6725\text{Å}$, $b = 4,6725\text{Å}$, $c = 5,151\text{Å}$, наблюдается при температуре 1100°C, и при температуре 1100°C, с параметрами элементарной ячейки $a = 5,2506\text{ Å}$; $b = 5,2506\text{ Å}$; $c = 4,8746\text{Å}$,

определить расстояние между плоскостями $\{111\}$. Видно, что при увеличении температуры спекания от 1000 до 1100°C параметры решетки a , b увеличивались и c уменьшился.

4.3.2. Параметры решетки кубического диоксида циркония

Кубическая или изометрическая система, в которой три оси расположены под углом 90° друг к другу, а аксиальные длины идентичны. Соотношения между периодами решетки и углами: $(a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ)$.

В Таблице 14 приведены изменения параметров решетки кубического диоксида циркония ($c\text{-ZrO}_2$) с объемным содержанием волокон 1% после спекания при температурах от 1300 до 1650°C и с различным содержанием CaSiO_3 .

Таблица 14 – Параметры решетки кубического диоксида циркония

Температура °C	Содержание, (% об.)		Параметры решетки				
	ZrO ₂ (3%MgO)	CaSiO ₃	a [Å]	b [Å]	c [Å]	β [°]	V [Å ³]
1300	99	1	5,0825	5,0825	5,0825	90	131,3
1400			5,0825	5,0825	5,0825	90	131,3
1500			5,0806	5,0806	5,0806	90	131,1
1650			5,0792	5,0792	5,0792	90	131,0

Видно, как изменяются параметры решётки при объемном содержании волокон 1% после спекания при температурах от 1300 до 1650°C. Показано, что кубического решетка диоксида циркония ($c\text{-ZrO}_2$) с параметрами элементарной ячейки 5,0825Å, при температуре 1300°C и приводит к незначительному уменьшению параметра решетки до 5,0792Å при температуре 1650°C. Согласно некоторым литературным данным [64, 65; 138]. Где видно, что параметры решетки, a , b и c уменьшались при увеличении температуры спекания. Показано, что параметры решетки кубического циркония зависят от температуры спекания.

4.3.3. Параметры решетки моноклинного диоксида циркония

Моноклинная система также определяется по трем неравным осям. Два из них, условно выбранные как a и c , находятся под углом β , а третий b - нормальный к плоскости содержащий a и c . Соотношения между периодами решетки и углами: $(a \neq b \neq c, \alpha = 90^\circ \beta \neq 90^\circ \gamma = 90^\circ)$. Результаты расчета параметров кристаллической решетки моноклинная модификация диоксида циркония (m-ZrO₂), при увеличении температуры спекания и содержании волластонита. Данные также приведены в Таблице 15 и на Рисунке 41.

Таблица 15 – Параметры решетки моноклинного диоксида циркония

Температура (°C)	Содержание, (% об.)		Параметры решетки				
	ZrO ₂ (3%MgO)	CaSiO ₃	a [Å]	b [Å]	c [Å]	β [°]	V [Å ³]
1000	99	1	5,2290	5,1034	5,2148	98,82	137,5
1100			5,4466	5,2122	5,1567	100,286	144
1200			5,2507	5,2018	5,1889	99,016	140
1300			5,1297	5,189	5,2787	99,326	138,7
1400			5,136	5,1742	5,2906	99,309	138,7
1500			5,1374	5,1794	5,2948	99,321	139
1650			5,1362	5,1832	5,2951	99,359	139,1
1000	95	5	5,2132	5,1129	5,1835	97,377	137
1100			5,2649	5,2073	5,1765	98,612	140,3
1200			5,3205	5,2100	5,1059	98,254	140,1
1300			5,1250	5,1942	5,2852	99,371	138,8
1400			5,1297	5,1808	5,3074	99,304	139,2
1500			5,2469	5,1822	5,2773	96,28	142,6
1650			5,2073	5,1776	5,3072	98,081	141,7
1000	90	10	5,3479	5,218	5,1859	96,921	143,7
1100			5,2939	5,2031	5,167	99,31	140,4
1200			5,2633	5,1921	5,2051	98,833	140,6
1300			5,1371	5,1879	5,2972	99,327	139,3
1400			5,1524	5,1834	5,3079	98,691	140,1
1500			5,2858	5,1724	5,2742	96,76	143,2
1650			5,2388	5,1753	5,2718	95,97	142,2
1000	75	25	5,258	5,1918	5,2874	99,995	142,1
1100			5,2860	5,1975	5,1878	99,793	140,5
1200			5,2914	5,19	5,1967	99,188	140,9
1300			5,2907	5,1791	5,1769	98,234	140,4
1400			5,1663	5,1941	5,2638	99,506	139,3
1500			5,1296	5,1769	5,2636	98,886	138,1
1650			5,1265	5,2096	5,2303	98,008	138,3

На Рисунке 41 видно, что изменение угол β [°] моноклинного диоксида циркония уменьшается при повышении температуры спекания. Видно, что параметры решетки a и b уменьшались при увеличении температуры спекания, а c -увеличивался при температуре спекания.

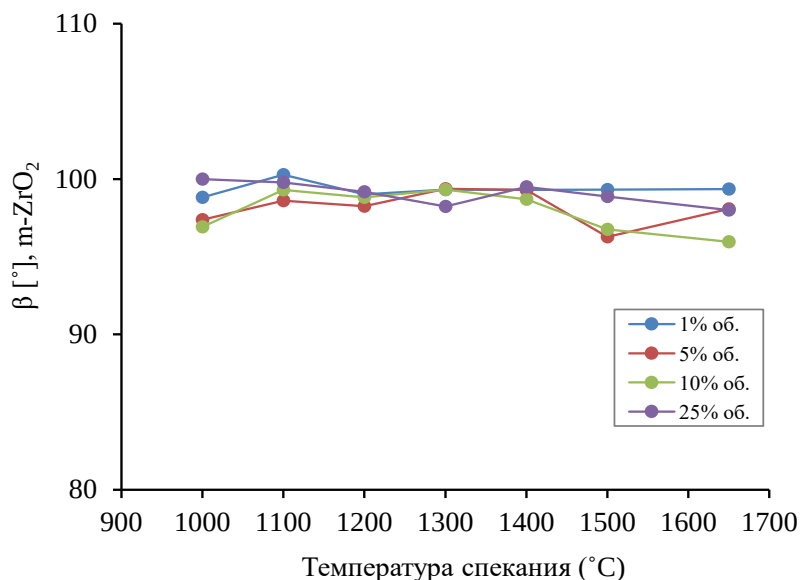


Рисунок 41. Зависимость угла β [°] моноклинного оксида циркония ($m\text{-ZrO}_2$) от температуры спекания и содержания волластонита

Показано изменение параметров решетки моноклинного диоксида циркония ($m\text{-ZrO}_2$) с содержанием волокна (1 объем.% CaSiO_3) в композитном образце с содержанием волокна 1% при различных температурах спекания. Показано, что параметры решетки a представляют значения точек в диапазоне от $5,1297\text{\AA}$ до $5,4466\text{\AA}$, параметры решетки b - имеют диапазон значений от $5,1034\text{\AA}$ до $5,2122\text{\AA}$, в то время как параметры решетки c - имеют диапазон значений между $5,1567\text{\AA}$ - $5,2951\text{\AA}$. Изменения бета угла β [°] наблюдались в диапазоне от $98,82^\circ$ до $100,286^\circ$.

Композитный образец с содержанием волокна (5 объем. % CaSiO_3) при различных температурах спекания. Показано, что моноклинная решетка диоксида циркония с параметрами элементарной ячейки $a = 5,125\text{\AA}$ - $5,2132\text{\AA}$, параметры решетки $b = 5,1129\text{\AA}$ - $5,21\text{\AA}$, и параметры решетки $c = 5,1059\text{\AA}$ - $5,3072\text{\AA}$. Угол бета β [°] изменился - от $97,377^\circ$ до $99,371^\circ$.

Композитный образец с содержанием волокна (10 объем. % CaSiO_3) при различных температурах спекания. Было показано, что параметры решетки a изменились - от $5,1371\text{\AA}$ до $5,3479\text{\AA}$, параметры решетки b изменяют диапазон $5,1724\text{\AA}$ до $5,218\text{\AA}$ и изменение параметров решетки c были между $5,167\text{\AA}$ до $5,3079\text{\AA}$. Изменения бета угла β [°] наблюдались в диапазоне от $95,97^\circ$ до $99,327^\circ$.

Композитный образец с содержанием волокна (25 объем. % CaSiO_3) при различных температурах спекания. Видно, что изменения параметров решетки a составили от $5,1265\text{\AA}$ до $5,2914\text{\AA}$, параметры решетки b изменились в диапазоне от $5,1769\text{\AA}$ до $5,2096\text{\AA}$, а изменение параметров решетки c было от $5,1769\text{\AA}$ до $5,2874\text{\AA}$. Изменения бета угла β [°] наблюдались в диапазоне от $98,008^\circ$ до $99,995^\circ$.

Видно, что при повышении температуры спекания от 1100 до 1300°C происходит изменение параметров кристаллической решётки. По-видимому, межфазное взаимодействие, проявляющееся в смене структурного состояния диоксида циркония, должно приводить к изменениям его размеров кристаллитов, параметров решетки моноклинной фазы диоксида циркония [139]. Показано, что происходило изменение параметров решетки: a и b уменьшались, c увеличивался, а угол β [°] уменьшался. Такое anomальное поведение представляет собой интенсивное межфазное взаимодействие между диоксидом циркония и волластонитом. Видно, что при повышении температуры спекания с 1400 до 1650°C проходит некоторое разуплотнение образцов, т.е. процесс уплотнения заканчивается. В результате изменение параметров решетки моноклинного диоксида циркония происходило следующим образом: параметры решетки a незначительно изменялись в диапазоне от $5,1297\text{\AA}$ до $5,2388\text{\AA}$, параметры решетки b уменьшались $5,1753\text{\AA}$ до $5,2096\text{\AA}$, а параметры решетки c незначительно изменялись от $5,2303\text{\AA}$ до $5,3074\text{\AA}$, а также угол β [°] уменьшался (до $95,97^\circ$).

Таким образом, как было показано в работе [139], изменение параметров решетки фазы $m\text{-ZrO}_2$ является результатом повышения температуры

спекания и содержания волластонита. Кроме того, когда происходит интенсивное взаимодействие между компонентами композиционного материала, изменяется размер кристалла, параметров решетки фазы m-ZrO₂.

4.3.4. Параметры решетки моноклинного волластонита

Изменения параметров решетки моноклинного волластонита (m-CaSiO₃) приведены в Таблице 16 и на Рисунке 42. Полученные данные подтверждают, что новые значения вполне соответствуют результатам, в соответствии с имеющимися данными литературы [61, 68, 69 и 71].

Таблица 16 – Параметры решетки моноклинного волластонита

Температура °C	Содержание, (% об.)		Параметры решетки				
	ZrO ₂ (3%MgO)	CaSiO ₃	<i>a</i> [Å]	<i>b</i> [Å]	<i>c</i> [Å]	<i>β</i> [°]	<i>V</i> [Å ³]
1000	99	1	15,4145	6,8321	6,73	100,098	697,8
1200			14,8233	7,3509	7,0403	95,738	763,3
1000	95	5	15,3875	6,7371	7,1314	94,008	737,5
1200			14,9978	7,0579	7,0478	95,803	742,2
1400			15,0406	7,1152	7,4403	90,686	796,2
1500			14,9656	7,0203	7,0640	95,270	739
1650			14,9291	7,3911	6,6144	101,973	714
1000	90	10	15,0896	6,9794	7,3994	90,927	779,2
1100			15,4643	6,7067	7,0646	95,163	729,7
1200			15,2672	7,2345	7,0546	95,254	775,9
1300			15,5592	6,9456	6,5323	104,550	683,3
1400			15,1776	6,9227	6,9818	94,389	731,4
1500			15,0126	7,0774	7,0513	95,327	746,0
1000	75	25	15,2052	7,0407	7,0448	95,221	751,1
1100			15,3335	6,9621	7,0712	95,193	751,8
1200			15,4114	6,9714	6,8147	99,499	722,1
1300			15,2079	7,4784	7,4336	91,048	845,3
1400			15,1426	7,2126	7,0466	95,964	765,4
1500			15,1101	7,2920	7,0306	95,286	771,4
1650			14,8290	7,4779	6,9946	95,953	771,4

Изменение параметров решетки моноклинного волластонита с содержанием волокон (1 объем.% CaSiO_3) при различных температурах спекания. Было показано, что параметры решетки a уменьшились с 15,4145 Å до 14,8233 Å, параметры решетки b увеличились с 6,8321 до 7,3509 Å, и параметры решетки c увеличились с 6,73 Å до 7,0403 Å. Изменение угла бета β [°] уменьшилось с 100,098° до 95,738° при повышении температуры спекания.

Изменение параметров решетки моноклинного волластонита с содержанием волокон (5 объем.% CaSiO_3), при различных температурах спекания. Показано, что параметры решетки a уменьшились с 15,3875 Å до 14,9978 Å, параметры решетки b увеличились с 6,7371 до 7,3509 Å, и параметры решетки c уменьшились с 7,4403 Å до 6,6144 Å. Изменение угла бета β [°] увеличилось с 94,008° до 101,973° при повышении температуры спекания.

Изменение параметров решетки моноклинного волластонита с содержанием волокон (10 объем.% CaSiO_3) при различных температурах спекания. Показано, что параметры решетки a уменьшились с 15,5592 Å до 15,0126 Å, параметры решетки b увеличились с 6,9227 Å до 7,2345 Å, и параметры решетки c уменьшились с 7,3994 Å до 6,5323 Å. Изменение угла бета β [°] увеличилось с 90,927° до 104,550° при повышении температуры спекания.

Изменение параметров решетки моноклинного волластонита с содержанием волокон (25 объем.% CaSiO_3), при различных температурах спекания. Показано, что параметры решетки a уменьшились с 15,4114 Å до 14,829 Å, параметры решетки b увеличились с 6,9621 Å до 7,4779 Å, и параметры решетки c уменьшились с 7,4336 Å до 6,8147 Å. Изменение угла бета β [°] увеличилось с 91,048° до 99,499° при повышении температуры спекания.

Следует отметить параметры решетки моноклинного волластонита с содержанием волокон (10 и 25 объем.% CaSiO_3), в образцах, спеченных при температуре 1300°C. Было обнаружено, что в образцах с содержанием 10%

CaSiO_3 , параметр решетки a аномально увеличивается, а параметр решетки c был аномально уменьшается. Таким образом, наблюдалось значительное увеличение угла β [°] моноклинной фазы волластонита. В образцах с содержанием 25% CaSiO_3 , параметр решетки a уменьшился, а параметр решетки c аномально увеличился. Таким образом, наблюдалось значительное уменьшение угла β [°] моноклинной фазы волластонита, что представлено на Рисунке 42.

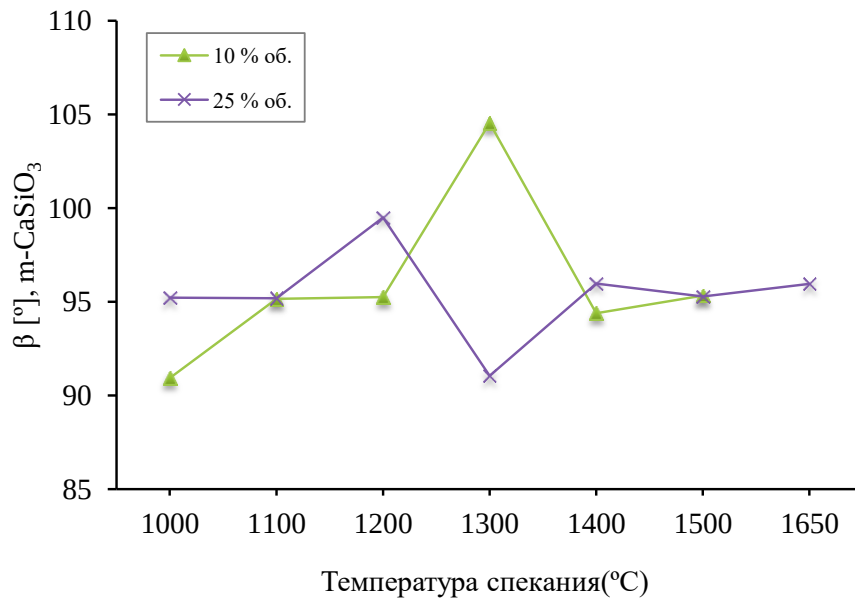


Рисунок 42. Зависимость угла β [°] моноклинного волластонита ($m\text{-CaSiO}_3$) от температуры спекания

Видно, что при температуре 1300°C наблюдается интенсивное межфазное взаимодействие между диоксидом циркония и волластонитом, что приводит к изменению параметров решетки моноклинной модификации волластонита.

На рисунке 42 показано, что происходит изменение угла β [°] моноклинного волластонита ($m\text{-CaSiO}_3$). Параметры решетки a и c уменьшались при увеличении температуры спекания, а b увеличивался при температуре спекания. Обнаружено, что в процессе спекания при температуре 1300°C, угол β [°] моноклинной фазы волластонита в образцах, содержащих (10 объем. % CaSiO_3), был значительно увеличен по причине

изменения параметров решетки: a и угол β [°] были аномально увеличены. В образцах моноклинной фазы волластонита, содержащих (25 объем.% CaSiO_3) угол β [°] уменьшился, в связи с тем, что параметр решетки c был увеличен аномально.

4.4. Изменение отношения относительных интенсивностей пиков $m\text{-ZrO}_2$ / $m\text{-CaSiO}_3$ от температуры спекания

Высота пика может быть использована как качественный показатель относительной интенсивности пиков. Наиболее точный показатель отношений интенсивности пиков в шаблоне, определяется путем измерения площади под пиками. Результаты расчета соотношения интенсивностей диоксида циркония и волластонита приведены на Рисунке 43, было показано, что изменение отношения относительных интенсивностей пиков $m\text{-ZrO}_2/m\text{-CaSiO}_3$ зависит от температуры спекания.

Вариации расчетов от идеальных интенсивностей связаны с анизотропными эффектами в образцах. Рассматривая все факторы, влияющие на относительные дифракцию света, излучаемого плоскостей решетки кристаллической структуры, можно вычислить теоретическую дифрактограмму кристаллического материала.

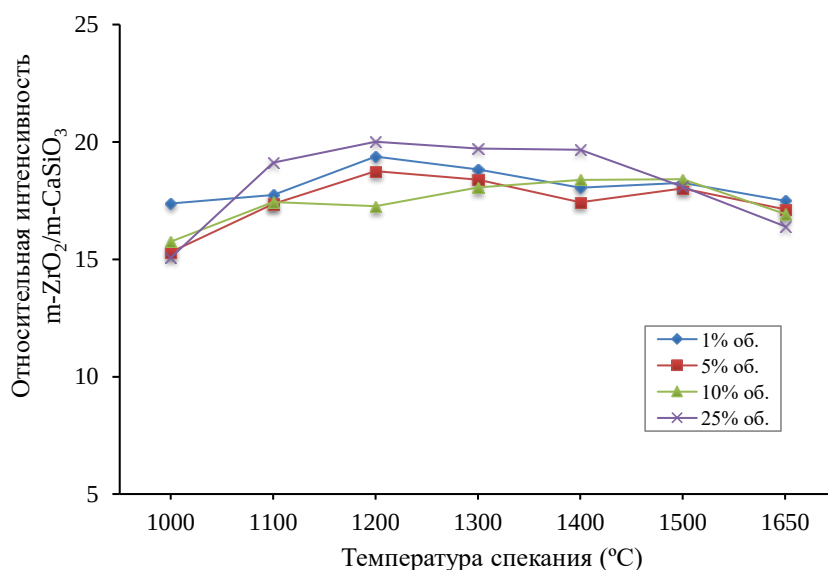


Рисунок 43. Изменение отношения относительных интенсивностей пиков $m\text{-ZrO}_2$ / $m\text{-CaSiO}_3$ от температуры спекания

4.5. Изменения межплоскостных расстояний $d_{\{hkl\}}$ в фазах керамического композита

Изменение межплоскостных расстояний $d_{\{hkl\}}$ в фазах при различных фазах оксида циркония (моноклинная $\{11-1\}$, $\{111\}$ кубическая $\{111\}$ и тетрагональная $\{111\}$ и фазах волластонита (моноклинной модификации $\{-431\}$ и триклинной модификации $\{131\}$ представлены на Рисунках 44-48, где указаны данные по изменению межплоскостных расстояний самых интенсивных линий всех фаз.

Изменение межплоскостного расстояния $d_{(A)}$ тетрагональной фазы диоксида циркония $t\text{-ZrO}_2\{111\}$ при повышении температуры обработки с 1000 до 1650°C было стабильным и незначительно изменялось в диапазоне от 2,9486 до 2,9567Å. Максимальное значение $d_{(A)}$ наблюдалось в образце ZrO_2 (3%MgO) – 10%CaSiO₃, спеченном при температуре 1000°C, и составляло 2,9567Å; минимальное значение $d_{(A)}$ наблюдалось в образце ZrO_2 (3%MgO) – 1%CaSiO₃, спеченном при 1200°C, и составляло 2,9486Å. Данные приведены на Рисунке 44.

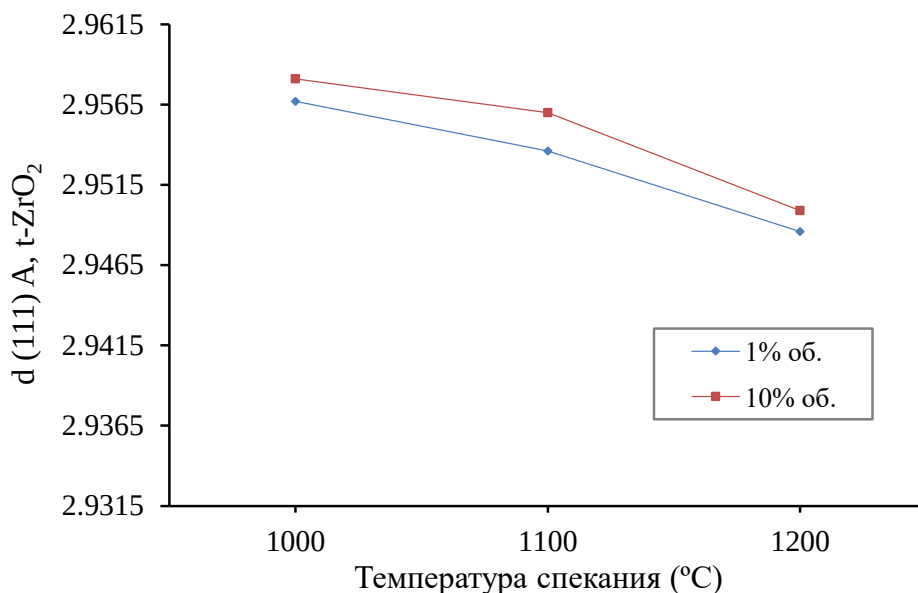


Рисунок 44. Изменение межплоскостного расстояния $d_{\{111\}}$ тетрагонального диоксида циркония от температуры спекания

Видно, что существует резкое изменение при различных температурах спекания в диапазоне от 1100 до 1300°C, переходной фазы от тетрагонального к моноклинному цирконию. В то время, когда происходит интенсивное взаимодействие между компонентами композиционного материала.

Из вышеизложенного видно, что межфазное взаимодействие проявляется в изменении структурного состояния диоксида циркония, что должно привести к изменениям параметров его решетки.

Изменение межплоскостного расстояния $d_{(A)}$ кубической фазы диоксида циркония $c\text{-ZrO}_2\{111\}$ при повышении температуры обработки с 1000 до 1650°C было стабильным и незначительно изменялось в диапазоне от 2,9325 до 2,9456 Å. Данные также приведены на Рисунке 45.

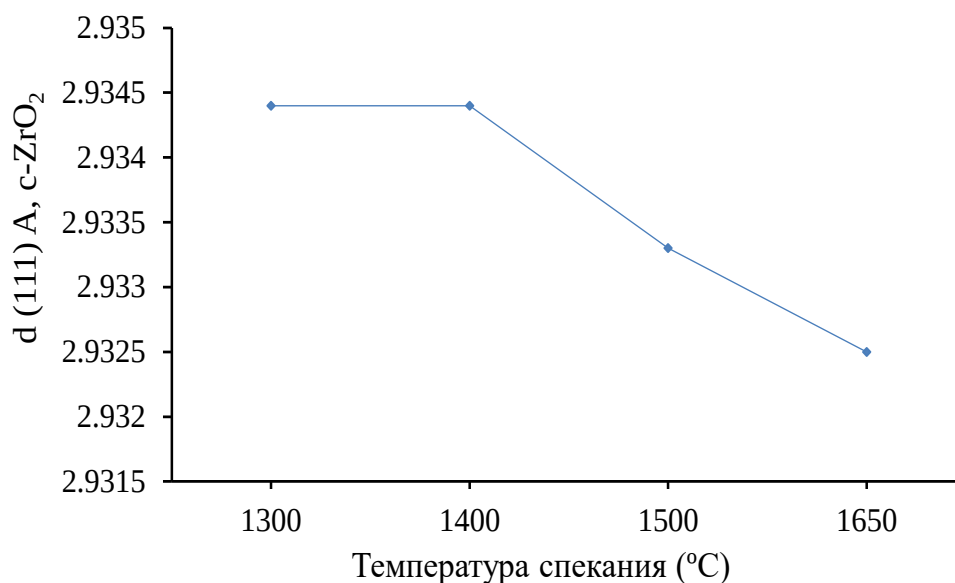


Рисунок 45. Изменение межплоскостного расстояния $d\{111\}$ кубического диоксида циркония от температуры спекания

На Рисунке 45 видно, что максимальное значение $d_{(A)}$ наблюдалось в образце ZrO_2 (3%MgO) – 5%CaSiO₃, спеченном при температуре 1500°C, и составляло 2,9456Å; а минимальное $d_{(A)}$ наблюдалось в образце ZrO_2 (3%MgO) – 1% CaSiO₃, спеченном при 1650°C, и составляло 2,9325Å. Действительно, определение дифрактограмм межплоскостных расстояний

{111} кубическая в фазах ZrO_2 показали, что наблюдается резкое изменение при температурах в диапазоне от 1400 до 1650°C.

Изменение межплоскостного расстояния $d_{(A)}$ моноклинной фазы диоксида циркония $m\text{-ZrO}_2\{11-1\}$ при повышении температуры спекания с 1000 до 1650°C было стабильным и незначительно изменялось в диапазоне от 3,1449 до 3,17Å. Данные приведены на Рисунке 46. Максимальное значение $d_{(A)}$ наблюдалось в образце ZrO_2 (3%MgO) – 25% CaSiO_3 , спеченном при температуре 1100°C, и составляло 3,17Å. Для $m\text{-ZrO}_2\{11-1\}$; а минимальное значение $d_{(A)}$ в образце, спеченном при 1500°C, и составляло 3,1449Å для $m\text{-ZrO}_2\{11-1\}$.

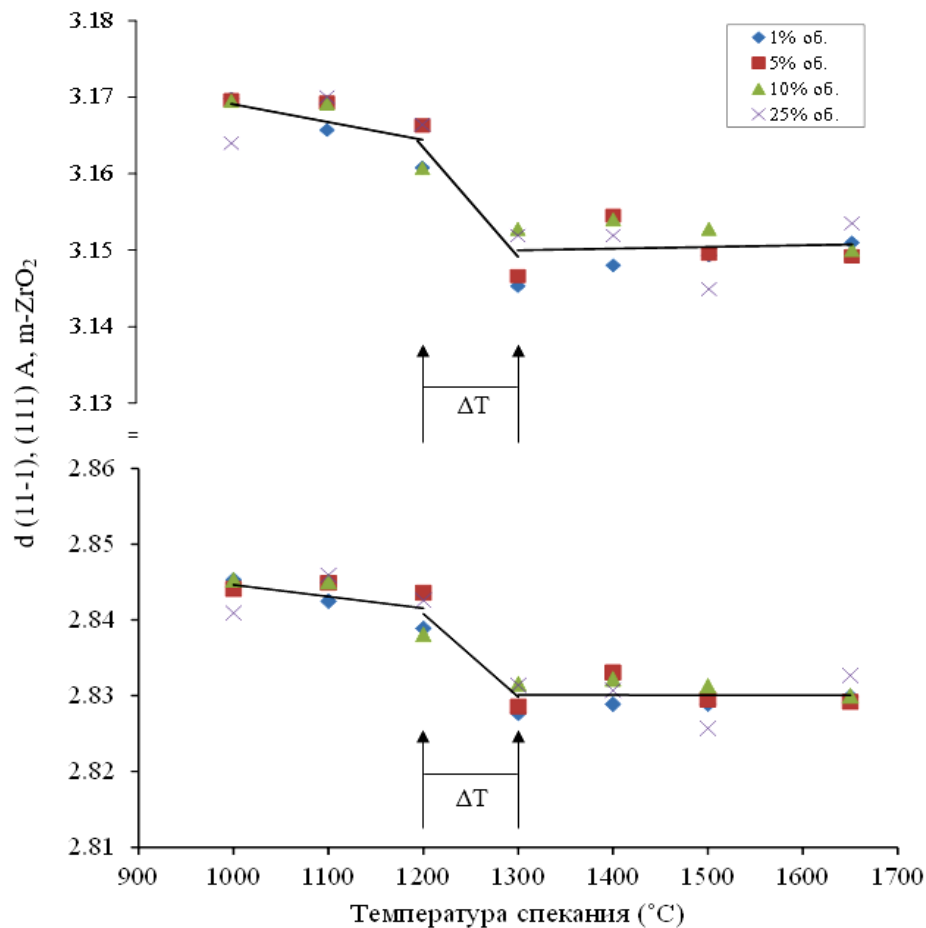


Рисунок 46. Изменение межплоскостного расстояния $d\{11-1\}$ и $d\{111\}$ моноклинного диоксида циркония от температуры спекания; ΔT – в диапазоне температуры за счёт интенсивного взаимодействия между компонентами композита

Изменение межплоскостное расстояния $d_{(A)}$ моноклинной фазы диоксида циркония $m\text{-ZrO}_2\{111\}$ при повышении температуры спекания с 1000 до 1650°C было стабильным и незначительно изменялось в диапазоне от 2,8257 до 2,8459Å. В образце ZrO_2 (3%MgO) – 25% CaSiO_3 , спеченном при температуре 1100°C, максимальное значение $d_{(A)}$ составляло 2,8459Å для $m\text{-ZrO}_2\{111\}$, а спеченном при температуре 1500°C, минимальное значение $d_{(A)}$ составляло 2,8257Å. Данные также приведены на Рисунке 46.

На Рисунке 46 видно, что происходит изменение межплоскостных расстояний $d_{(A)}$ от пиков $\{11-1\}$ и $\{111\}$ в фазах ZrO_2 , которые изменяют межплоскостной интервал $\{hkl\}$ решетки. В работе [139] подробно описано, что межплоскостные расстояния как в фазах ZrO_2 , так и в волластоните проявляют резкое изменение при температурах 1200-1300°C. Действительно, определение расстояний на дифрактограммах показали, что существует резкое изменение при различных температурах спекания в диапазоне от 1100 до 1300°C, в то время, когда происходит интенсивное взаимодействие между компонентами композиционного материала. Зависимость межплоскостного расстояния от плотности. Данные приведены на Рисунках 47 и 48. Наблюдается резкое изменение межплоскостных расстояний в фазах ZrO_2 при температуре 1200-1300°C. Это согласуется с интервалом изменения плотности.

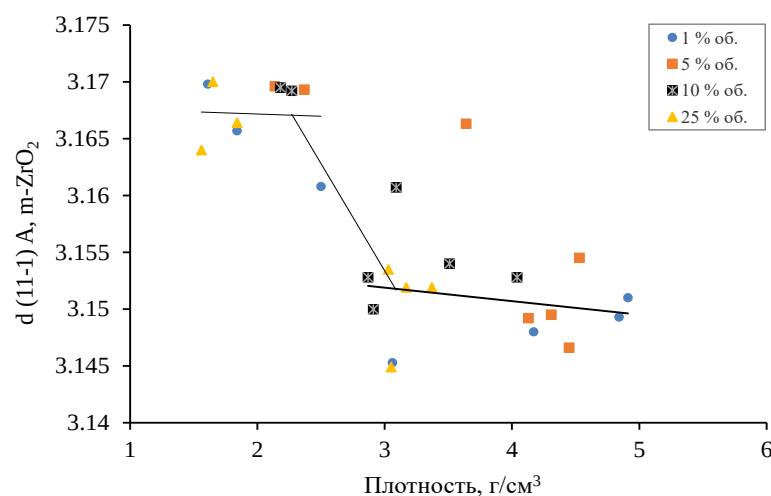


Рисунок 47. Изменение межплоскостного расстояния $d\{11-1\}$ моноклинного диоксида циркония от плотности

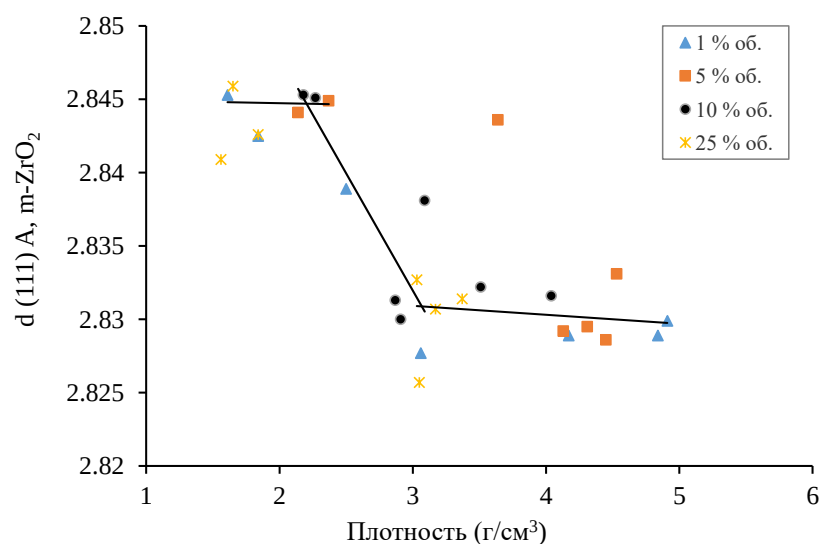


Рисунок 48. Изменение межплоскостного расстояния $d\{111\}$ моноклинного диоксида циркония от плотности

Изменение межплоскостного расстояния $d(A)$ моноклинной модификации волластонита $m\text{-CaSiO}_3\{-431\}$ при повышении температуры спекания с 1000 до 1650°C стабильно и незначительно изменялось в диапазоне от 1,9826 до 1,994Å. Данные приведены на Рисунке 49.

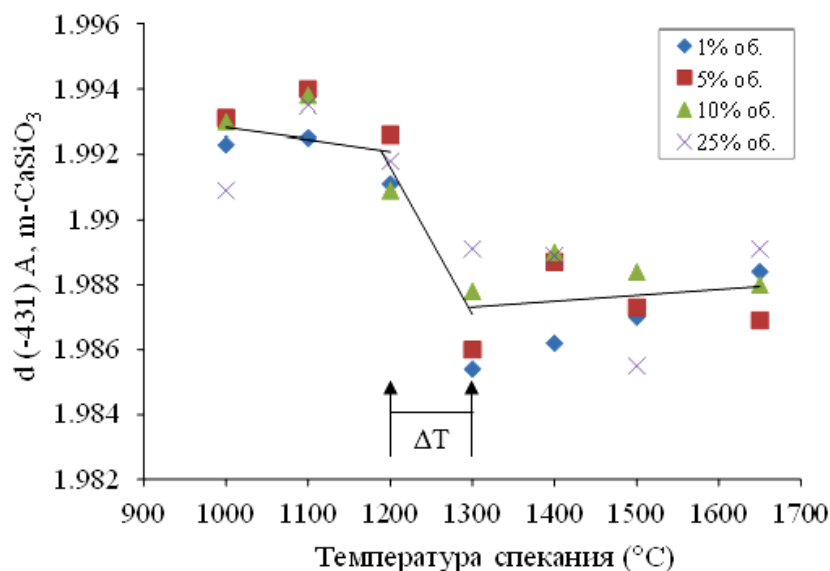


Рисунок 49. Изменение межплоскостного расстояния $d\{-431\}$ моноклинной модификации волластонита от температуры спекания; ΔT – в диапазоне температуры за счёт интенсивного взаимодействия между компонентами композита

На Рисунке 49 видно, что максимальное значение $d_{(A)}$ наблюдалось в образце ZrO_2 (3%MgO) – 5%CaSiO₃, спеченном при температуре 1100°C, и составляло 1,994Å; минимальное значение $d_{(A)}$ наблюдалось в образце ZrO_2 (3%MgO) – 1%CaSiO₃, спеченном при 1400°C, и составляло 1,9826Å. Межплоскостные расстояния как в фазах ZrO_2 , так и в волластоните проявляют резкое изменение при температурах 1200-1300°C, что определяется интенсивным взаимодействием между компонентами композиционного материала.

Изменение межплоскостного расстояния d триклинной модификации волластонита $t\text{-CaSiO}_3\{131\}$ при повышении температуры спекания с 1000 до 1650°C так же стабильно и незначительно изменялось в диапазоне от 2,0114 до 2,0579Å (Рисунок 50). Максимальное значение $d_{(A)}$ наблюдалось в образце ZrO_2 (3%MgO) – 5%CaSiO₃, спеченном при температуре 1100°C, и составляло 2,0579Å; минимальное значение $d_{(A)}$ наблюдалось в образце ZrO_2 (3%MgO) – 1%CaSiO₃, спеченном при 1400°C, и составляло 2,0114Å.

В случае с волластонитом, существуют две модификации: моноклинная и триклинная. Ниже приведена зависимость межплоскостного расстояния от температуры спекания. Из вышеизложенного видно изменение межплоскостных расстояний $\{-431\}$ и $\{131\}$ в фазах волластонита при температуре спекания 1100-1300°C. При данной температуре наблюдалось сжатие за счет межфазного взаимодействия, которое проявлялось в изменении структуры композитов, плотность возрастает с уменьшением среднего размера зерен спеченных материалов. Это также должно привести к изменениям параметров кристаллической структуры [139].

Зависимость межплоскостного расстояния от плотности (Рисунки 51 и 52). Видно, что при температуре 1200-1300°C, наблюдается резкое изменение межплоскостных расстояний в фазах диоксида циркония и волластонита. Это согласуется с интервалом изменения плотности.

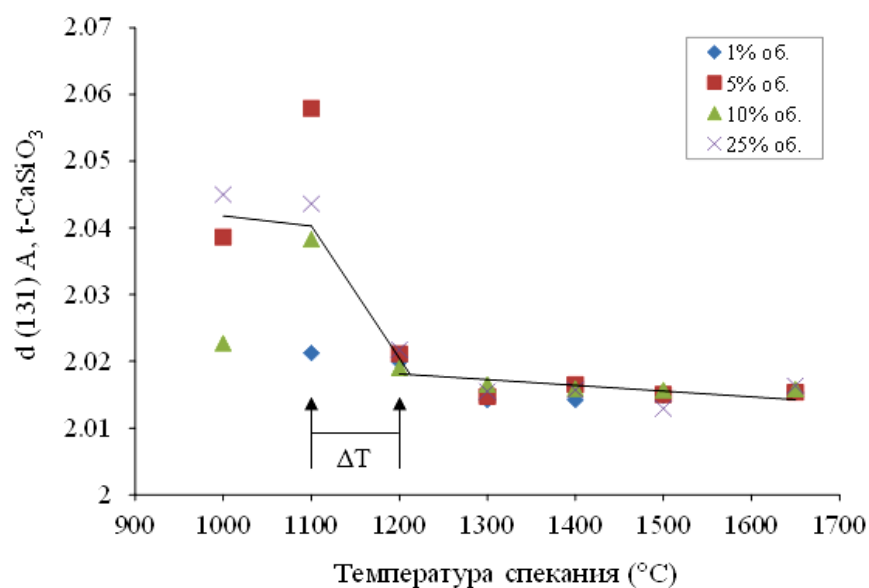


Рисунок 50. Зависимость межплоскостного расстояния $d\{131\}$ триклинной модификации волластонита от температуры спекания; ΔT – в диапазоне температуры за счёт интенсивного взаимодействия между компонентами композита

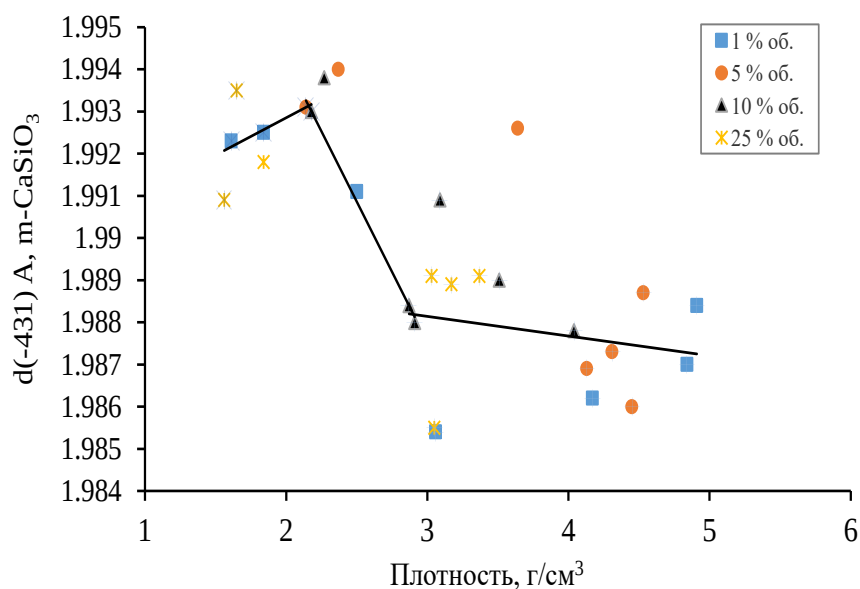


Рисунок 51. Зависимость межплоскостного расстояния $d\{-431\}$ моноклинной модификации волластонита от плотности

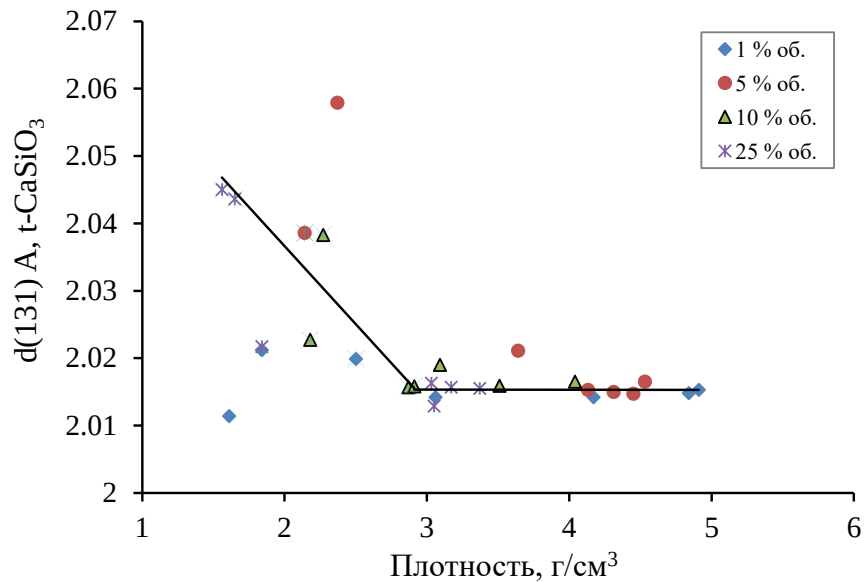


Рисунок 52. Зависимость межплоскостного расстояния $d \{131\}$ триклинной модификации волластонита от плотности

4.6. Выводы

Анализ результатов исследований изменения фазового состава, параметров тонкой кристаллической структуры образцов, спеченных диоксид циркония-волластонит композитов, показал, что:

1. Температура спекания и увеличение содержания волластонита влияют на изменение в формировании их структуры, сложного фазового состава, фазовые превращения, в системе $\text{ZrO}_2(3\%\text{MgO})\text{-CaSiO}_3$.
2. При изменении фазового состава $\text{ZrO}_2\text{-CaSiO}_3$ при различных температурах спекания в диапазоне от 1000-1650°C и с различным содержанием волластонита (1, 5, 10, 25% об.) в образцах присутствует пять фаз: тетрагональная, кубическая, моноклинная фазы диоксида циркония, а также моноклинная и триклинная формы волластонита.
3. При увеличении температуры спекания происходит превращение тетрагонального диоксида циркония в смесь трех фаз – кубическую, тетрагональную и моноклинную, причем моноклинная – основная фаза с содержанием до 94%.

4. Фазовый состав $\text{ZrO}_2\text{-CaSiO}_3$ при низкотемпературном спекании представляет собой смесь моноклинной модификации диоксида циркония и смесь моноклинного и триклинного волластонита.
5. Межплоскостные расстояния в фазах диоксида циркония и волластонита, резко изменяются при температуре 1200-1300°C, что определяется интенсивным взаимодействием между компонентами композиционного материала.
6. При увеличении температуры от 1100 до 1300°C наблюдается интенсивное межфазное взаимодействие между диоксидом циркония и волластонитом, что приводит к изменениям параметров его решетки в фазах: моноклинной, кубической и тетрагональной фазах диоксида циркония и моноклинной фазе волластонита.

ГЛАВА 5. ИССЛЕДОВАНИЕ ТОНКОЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ КОМПОЗИТОВ ZrO_2 (3% MgO) – CaSiO_3

5.1. Размеры циркониево-волластонитовых кристаллитов

в спеченных композитах

Для определения размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) и напряжения использованы следующие методы: метод графического построения зависимостей Вильямсона-Холла, метод Уоррена-Авербаха. Расчет среднего размера кристаллитов производился по формуле Селякова-Шеррера.

Рассчитана зависимость полуширины пиков максимальной интенсивности моноклинного диоксида циркония, моноклинной модификации волластонита и триклинной модификации волластонита от температуры спекания. Значение полуширины моноклинного диоксида циркония в пике $\{21-1\}$ при $40,655^\circ - 41,085^\circ 2\theta$, изменялось от 0,1712 до 0,3318, а полуширина пика $\{11-1\}$ моноклинного диоксида циркония при $28,13^\circ - 30,207^\circ 2\theta$, изменялась от 0,1397 до 0,2502. Значение полуширины пика $\{140\}$ моноклинной модификации волластонита при $50,657^\circ - 50,784^\circ 2\theta$ варьировалось от 0,2201 до 0,3545 и полуширина пика $\{-431\}$ моноклинной модификации волластонита при $45,446^\circ - 45,656^\circ 2\theta$ - от 0,2123 до 0,4642. Значение полуширины пика $\{-313\}$ триклинной модификации волластонита при $50,212^\circ - 50,303^\circ 2\theta$ - от 0,2345 до 0,3993 и полуширины пика $\{131\}$ триклинной модификации волластонита при $45,412^\circ - 44,96^\circ 2\theta$ - от 0,179 до 0,3592.

По полученным ширинам линий рассчитаны ОКР циркониево-волластонитовых композитов при различных температурах. Предварительный анализ данных показал, что размеры кристаллитов (ОКР) диоксида циркония и волластонита при различных температурах и концентрациях волластонита в исходной смеси варьируются в фазах: $t\text{-ZrO}_2$ пика $\{111\}$, $c\text{-ZrO}_2$ $\{111\}$, $m\text{-ZrO}_2$ пики $\{111\}$, $\{11-1\}$, $\{21-1\}$, а также m -

CaSiO₃ пики {140}, {-431} и m-CaSiO₃ пики {-313}, {131}, данные приведены в Таблицах 17-18.

Таблица 17 – Размеры кристаллитов (ОКР) диоксида циркония при различных температурах и концентрациях волластонита в исходной смеси

Температура °C	Содержание, % об.		ОКР (нм)				
	ZrO ₂ (3%MgO)	CaSiO ₃	t-ZrO ₂ {111}	c-ZrO ₂ {111}	m-ZrO ₂ {11-1}	m-ZrO ₂ {111}	m-ZrO ₂ {21-1}
1000	99	1	36	–	65	67	52
1100			39	–	61	59	47
1200			33	–	50	49	45
1300			–	19	37	36	30
1400			–	22	41	39	32
1500			–	38	42	40	34
1650			–	32	48	44	35
1000	95	5	–	–	31	57	39
1100			–	–	54	50	38
1200			26	–	43	45	37
1300			–	–	36	32	28
1400			–	–	45	47	35
1500			–	31	46	45	34
1650			–	–	47	45	35
1000	90	10	32	–	54	56	50
1100			77	–	53	51	40
1200			40	–	50	47	37
1300			–	–	50	49	39
1400			–	–	51	49	39
1500			–	–	50	48	40
1650			–	–	46	46	40
1000	75	25	38	–	62	60	55
1100			43	–	53	50	46
1200			60	–	54	50	46
1300			58	–	51	45	42
1400			–	–	48	45	40
1500			–	–	48	45	37
1650			–	–	48	46	37

Таблица 18 – Размеры кристаллитов (ОКР) волластонита при различных температурах и концентрациях волластонита в исходной смеси

Температура °C	Содержание, % об.		ОКР (нм)			
	ZrO ₂ (3%MgO)	CaSiO ₃	m-CaSiO ₃ {140}	m-CaSiO ₃ {-431}	t-CaSiO ₃ {-313}	t-CaSiO ₃ {131}
1000	99	1	28	39	29	53
1100			28	39	29	45
1200			29	30	29	40
1300			28	21	27	32
1400			28	24	30	30
1500			34	24	31	32
1650			26	26	37	37
1000	95	5	32	33	32	42
1100			37	33	32	43
1200			32	26	33	40
1300			31	27	32	27
1400			38	28	37	39
1500			36	28	35	35
1650			42	28	37	33
1000	90	10	42	40	34	39
1100			43	30	35	40
1200			43	32	38	41
1300			44	27	40	39
1400			43	29	38	43
1500			38	32	39	38
1650			42	28	38	36
1000	75	25	41	45	35	52
1100			42	26	40	43
1200			44	25	39	47
1300			42	43	39	43
1400			43	24	39	42
1500			43	29	40	36
1650			40	26	42	34

В Таблицах 17 – 18 представлено изменение размеров кристаллитов композитов «диоксид циркония - волластонит» при различных температурах спекания в диапазоне от 1000-1650°C и с различным содержанием волластонита 1-25 (объем.% CaSiO₃).

Анализ данных показал, что размеры кристаллитов тетрагонального циркония (t-ZrO₂) в пике {111} колебалась от 26 до 77 нм, следует отметить, что размер кристаллитов увеличивался при температуре 1000-1300°C. Размеры кристаллитов кубического циркония (c-ZrO₂) в пике {111} варьировались от 19 до 38 нм. Видно, что размер кристаллов кубического циркония зависит от температуры спекания. Размер кристаллитов моноклинного диоксида циркония (m-ZrO₂) был выше при более низкой температуре 1000°C. При этом размеры кристаллитов m-ZrO₂ в пике {111} варьировались от 32 до 67 нм, m-ZrO₂ в пике {11-1} варьировался от 31 до 65 нм, и m-ZrO₂ в пике {21-1} варьировались от 28 до 55 нм, при температуре спекания от 1000 до 1650°C.

Таким образом, следует отметить, что существует интенсивное взаимодействие между компонентами композиционного материала, что приводит к изменению размера кристаллитов диоксида циркония. Видно, что при температуре 1100-1300°C, наблюдается резкое изменение размеров кристаллитов в фазах диоксида циркония. Это согласуется с интервалом изменения межплоскостного расстояния $d_{\{11-1\}}$ и $d_{\{111\}}$ моноклинного диоксида циркония и зависит от температуры спекания.

Изменение размеров кристаллитов моноклинной модификации волластонита (m-CaSiO₃) в пике {140} составляло от 26 до 44 нм, в пике {-431} варьировалось от 21 до 45 нм, и триклинной модификации волластонита (t-CaSiO₃) в пике {-313} варьировалось от 27 до 42 нм, а также в пике {131} варьировалось от 27 до 53 нм, при различных температурах и концентрациях волластонита.

Размер кристаллитов в фазах волластонита также уменьшается с ростом температуры спекания; такое аномальное поведение связано с

взаимодействием между цирконием и волластонитом. При этом уменьшается также и дисперсия по размерам зерен, что свидетельствует о формировании более однородной структуры с ростом содержания CaSiO_3 .

Показано, что размеры кристаллитов оксида циркония и волластонита уменьшаются при увеличении температуры спекания от 1100 до 1300°C. По-видимому, межфазное взаимодействие, проявляющееся в смене структурного состояния диоксида циркония, должно приводить к изменениям размеров его кристаллитов, параметров кристаллической структуры, фаз и параметров решетки в спеченных образцах [139]. С ростом температуры спекания уменьшаются размеры кристаллитов.

5.2. Изменение размеров кристаллитов в спеченных композитах с разным содержанием волластонита

Изменение размеров кристаллитов композитов диоксид циркония – волластонит с различным содержанием волластонита 1-25 (объем.% CaSiO_3), спеченных при температурах от 1000 до 1650°C, представлено в Таблицах 17-18.

На Рисунке 53 показано изменение размеров кристаллитов фаз в композитах (1 объем.% CaSiO_3) при различных температурах спекания.

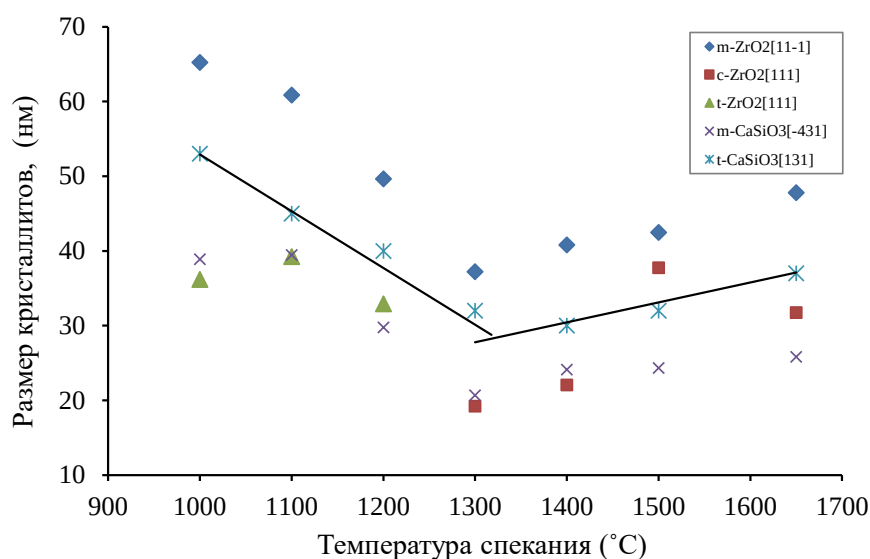


Рисунок 53. Изменение размеров фаз кристаллитов в композитах ZrO_2 (3% MgO) – 1% CaSiO_3 при различных температурах спекания

Размер кристаллитов моноклинного диоксида циркония $m\text{-ZrO}_2\{11\text{-}1\}$ составлял от 37 до 65 нм, кубического циркония $c\text{-ZrO}_2\{111\}$ – от 33 до 39 нм при температуре от 1300 до 1650°C, тетрагонального циркония $t\text{-ZrO}_2\{111\}$ – от 21 до 40 нм при температуре от 1000 до 1200°C. Размер кристаллитов моноклинного волластонита $m\text{-CaSiO}_3\{-431\}$ составлял от 21 до 40 нм, а размер кристаллитов триклинного волластонита $t\text{-CaSiO}_3\{131\}$ – от 30 до 53 нм.

На Рисунке 54 представлены графики изменения размеров кристаллитов фаз в композитах (5 объем.% CaSiO_3) при различных температурах спекания. Видно, что размер кристаллитов моноклинного диоксида циркония $m\text{-ZrO}_2\{11\text{-}1\}$ составлял от 36 до 60 нм, размер кристаллитов кубического циркония $c\text{-ZrO}_2\{111\}$ составлял 31 нм при температуре 1500°C, размер кристаллитов тетрагонального циркония $t\text{-ZrO}_2\{111\}$ составлял 26 нм при температуре 1200°C. Размер кристаллитов моноклинного волластонита $m\text{-CaSiO}_3\{-431\}$ составлял от 26 до 33 нм, а размер кристаллитов триклинного волластонита $t\text{-CaSiO}_3\{131\}$ – от 27 до 43 нм.

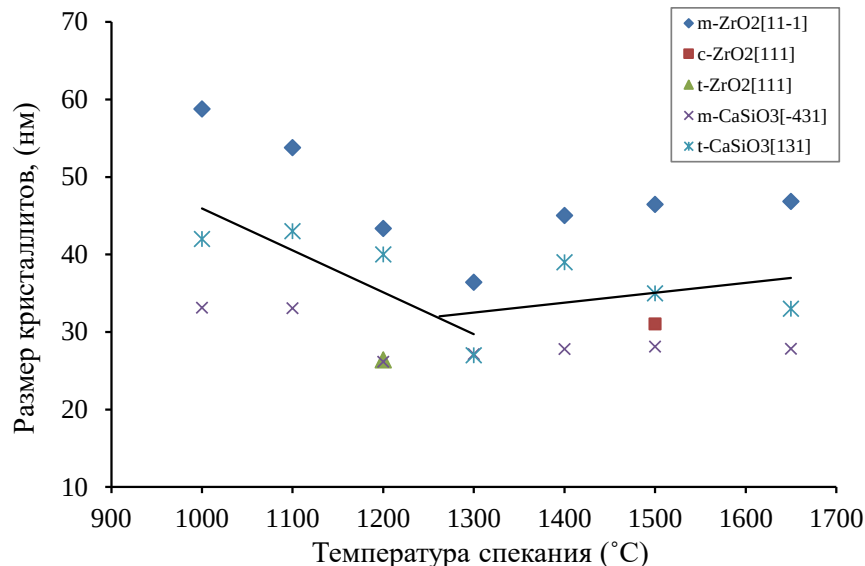


Рисунок 54. Изменение размеров фаз кристаллитов в композитах ZrO_2 (3% MgO) – 5% CaSiO_3 при различных температурах спекания

Согласно данным рентгеновского анализа, на Рисунках 53 и 54 показан фазовый состав всех образцов во всем температурном диапазоне спекания, который представлен низкотемпературной моноклинной модификацией диоксида циркония и смесью моноклинного и триклинного волластонита. Линия тренда показывает изменения в размере всех фаз кристаллитов в композитах (1 и 5 объем.% CaSiO_3).

Первая линия тренда, показывает, что размер кристаллической композита непрерывно уменьшается при увеличении температуры спекания от 1100 до 1300°C. По-видимому, межфазное взаимодействие, проявляющееся в смене структурного состояния диоксида циркония, должно приводить к изменениям размеров его кристаллитов. Параметры кристаллической структуры фаз и параметры решетки в спеченных образцах уменьшаются с ростом температуры спекания. Такое аномальное поведение обусловлено именно межфазным взаимодействием между диоксидом циркония и волластонитом.

На второй линии тренда видно, что после достижения температуры 1300°C, происходит некоторое разуплотнение образцов, т.е. процесс уплотнения заканчивается с увеличением температуры спекания от 1300 до 1650°C. В результате, размер кристаллических композитов увеличивается более медленно.

На Рисунке 55 представлено изменение размеров кристаллитов фаз в композитах (10 объем.% CaSiO_3) при различных температурах спекания. Видно, что размер кристаллитов моноклинного диоксида циркония $m\text{-ZrO}_2\{11-1\}$ составлял от 46 до 54 нм, тетрагонального циркония $t\text{-ZrO}_2\{111\}$ составлял от 32 до 77 нм при температуре от 1000 до 1200°C. Размер кристаллитов моноклинного волластонита $m\text{-CaSiO}_3\{-431\}$ варьировался от 27 до 40 нм, а размер кристаллитов триклинного волластонита $t\text{-CaSiO}_3\{131\}$ – от 36 до 41 нм.

На Рисунке 56 представлено изменение размеров кристаллитов фаз в композитах (25 объем.% CaSiO_3) при различных температурах спекания.

Видно, что размер кристаллитов моноклинного диоксида циркония $m\text{-ZrO}_2\{11\text{-}1\}$ составлял от 48 до 62 нм, размер кристаллитов тетрагонального циркония $t\text{-ZrO}_2\{111\}$ составлял от 19 до 60 нм, при температуре от 1000 до 1300°C и 1500°C. Размер кристаллитов моноклинного волластонита $m\text{-CaSiO}_3\{-431\}$ составлял от 24 до 45 нм, а размер кристаллитов триклинного волластонита $t\text{-CaSiO}_3\{131\}$ – от 34 до 52 нм.

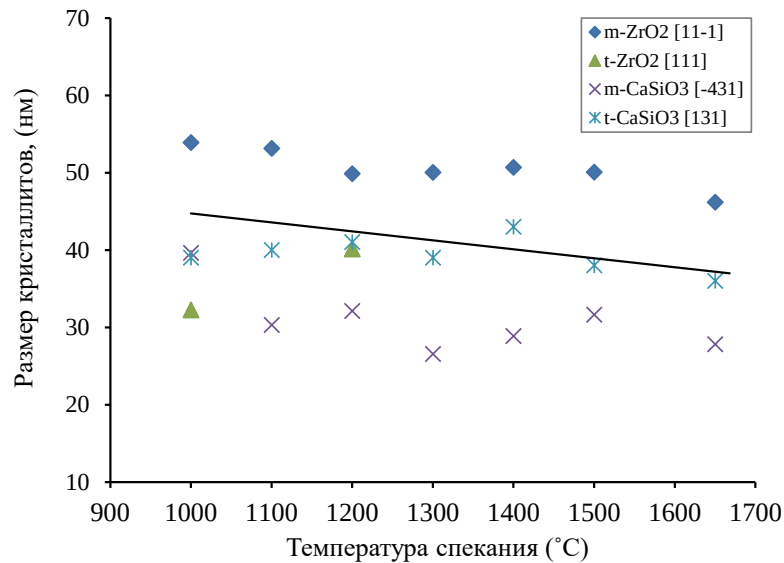


Рисунок 55. Изменение размеров кристаллитов фаз в композитах ZrO_2 (3% MgO) – 10% CaSiO_3 при различных температурах спекания

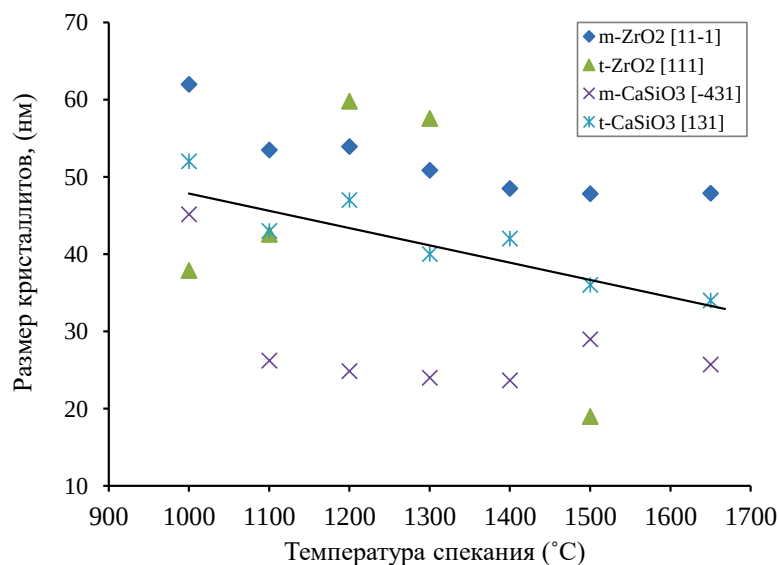


Рисунок 56. Изменение размеров кристаллитов фаз в композитах ZrO_2 (3% MgO) – 25% CaSiO_3 при различных температурах спекания

Из линии тренда образцов, в которых объемное содержание CaSiO_3 составляло 10 и 25 (объем.%), видно, что с увеличением содержания волластонита размер кристаллитов композитов уменьшается. Происходило увеличение количества CaSiO_3 в большом объеме 10-25% после достижения температуры спекания от 1000 до 1650°C. При этом есть незначительные изменения в размере кристаллитов композитов, которые медленно уменьшаются. Зависимость размеров кристаллитов от температуры спекания имеет сложный характер, связанный с изменением структуры композитов, что ведет к уменьшению разброса размеров, где плотность значительно увеличивается, а пористость материалов уменьшается и влияет на уменьшение размеров ОКР спеченного материала. Это свидетельствует об образовании однородной структуры композитов.

5.3. Размеры кристаллитов фаз

5.3.1. Размеры кристаллитов (ОКР) диоксида циркония

Размеры кристаллитов (ОКР) диоксида циркония при различных температурах и концентрациях волластонита 1 - 25 (объем.% CaSiO_3), спеченных при температурах от 1000 до 1650°C. Соответствующие данные приведены в Таблице 17 и на Рисунках 57-60.

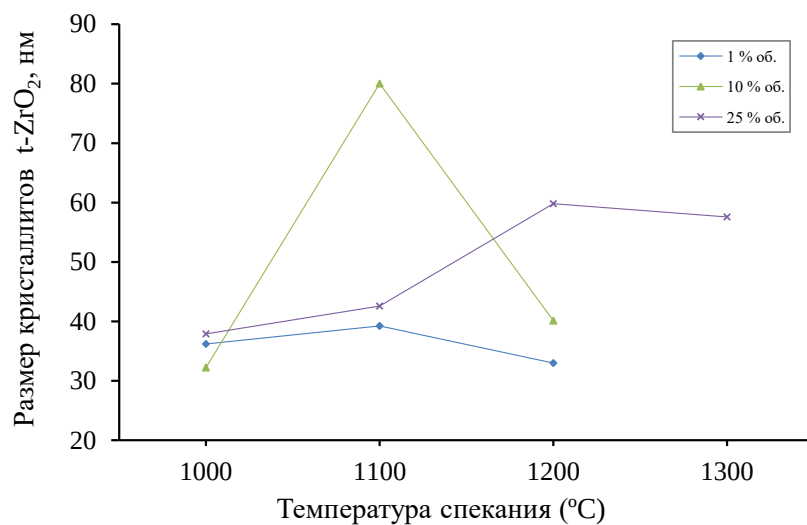


Рисунок 57. Изменение размеров кристаллитов тетрагональной фазы оксида циркония, определенного по линиям {111} при изменении температуры спекания и содержания волластонита

Из Таблицы 17 и на Рисунке 57 видно, что размеры кристаллитов тетрагонального диоксида циркония $t\text{-ZrO}_2\{111\}$, которые составляли от 19 до 77 нм. Видно, что в образцах, в которых объемное содержание CaSiO_3 составляло 1 и 10 (объем.%), размер кристаллитов $t\text{-ZrO}_2\{111\}$ увеличивался при температурах от 1000 до 1200°C; в образцах с объемным содержанием CaSiO_3 5 (объем.%) размер кристаллитов $t\text{-ZrO}_2\{111\}$ увеличивался при температуре 1200°C; и в образцах, в которых объемное содержание CaSiO_3 составляло 25 (объем.%), размер кристаллитов $t\text{-ZrO}_2\{111\}$ увеличивался при температурах от 1000 до 1500°C.

Размер кристаллитов кубического диоксида циркония $c\text{-ZrO}_2\{111\}$ приведены в Таблице 17 и на Рисунке 58. При повышении температуры обработки с 1300 до 1650°C размер кристаллитов кубического диоксида циркония $c\text{-ZrO}_2\{111\}$, в образцах в которых объемное содержание CaSiO_3 составляло 1 (объем.%), варьируется от 20 до 38 нм.

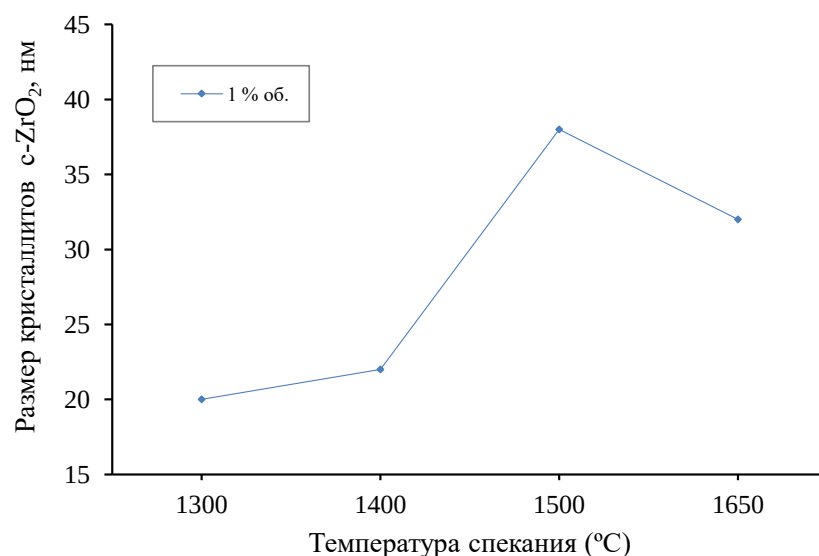


Рисунок 58. Изменение размеров кристаллитов кубической фазы оксида циркония, определенного по линиям $\{111\}$ при изменении температуры спекания

Исследование показало, что размер кристаллитов моноклинного диоксида циркония $m\text{-ZrO}_2\{111\}$ и $m\text{-ZrO}_2\{11-1\}$ уменьшается при

повышении температуры спекания. Максимальный размер кристаллитов (67 нм) моноклинной фазы $m\text{-ZrO}_2\{111\}$ наблюдался в образцах, спекенных при температуре 1000°C, в которых объемное содержание CaSiO_3 составляло 1 (объем.%). При температурах от 1100 до 1300°C наблюдалась тенденция к уменьшению размера кристаллитов в образцах, в которых объемное содержание CaSiO_3 составляло 1 и 5 (объем.%), а при увеличении температуры спекания в пределах от 1400 до 1650°C, размер кристаллитов увеличивался. В образцах, в которых объемное содержание CaSiO_3 составляло 10 (объем.%), кристаллиты, как правило, обладали меньшими размерами при повышении температуры спекания в диапазоне от 1200 до 1300°C. Образцы, в которых объемное содержание CaSiO_3 составляло 1 и 25 (объем.%), имели меньшие по размеру кристаллиты при повышении температуры спекания. Данные приведены в Таблице 17 и на Рисунке 59.

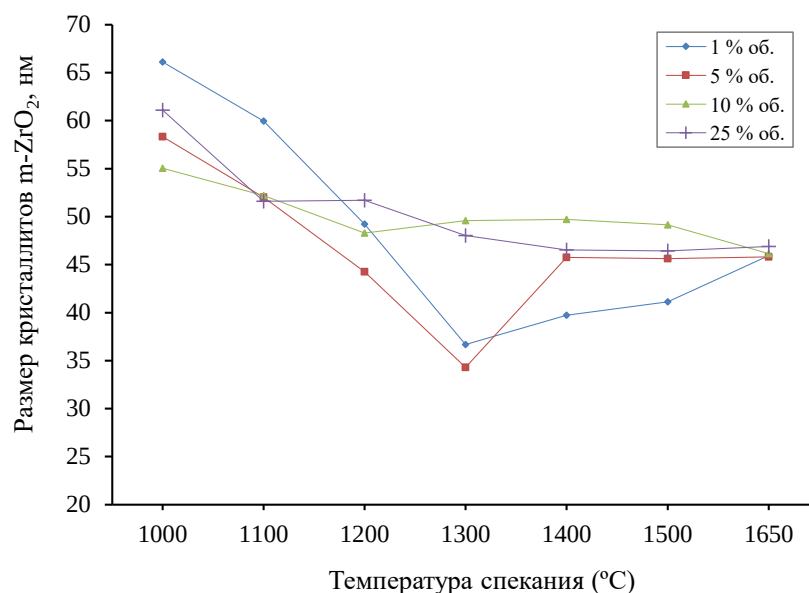


Рисунок 59. Изменение размеров кристаллитов (нм) моноклинной фазы диоксида циркония, определенного по линиям $\{111\}$ и $\{11-1\}$, при изменении температуры спекания

Размер кристаллитов моноклинного диоксида циркония $m\text{-ZrO}_2\{11-1\}$ после спекания образцов с содержанием CaSiO_3 1, 5, 10 и 25 (объем. %) при температурах от 1000 до 1650°C был выше при более низких температурах.

Размер кристаллитов моноклинного $m\text{-ZrO}_2\{11-1\}$ изменялся от 36 до 65 нм, при температуре спекания 1000°C . Композиты с содержанием волокон 1 и 5 (объем. %) имели кристаллиты наименьшего размера. Установлено, что при температуре спекания от 1000 до 1300°C , размер кристаллов, как правило, меньше, чем при температуре спекания в диапазоне 1400 до 1650°C .

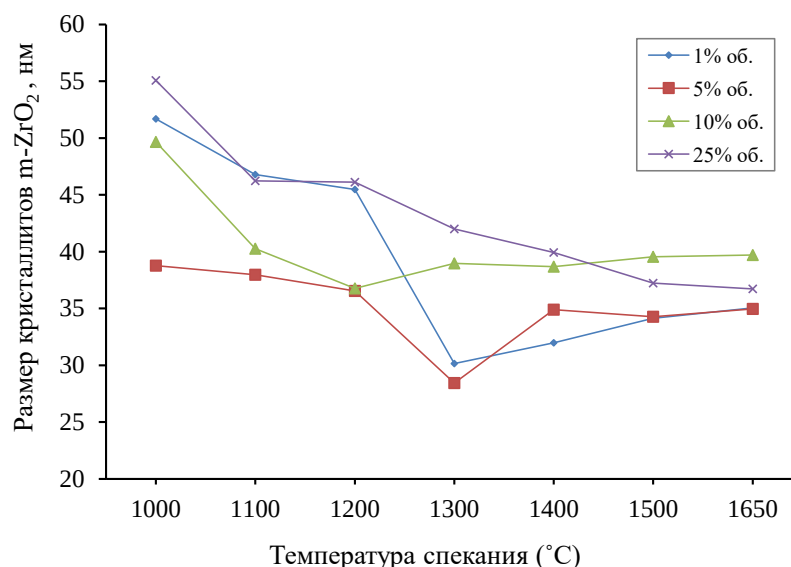


Рисунок 60. Изменение размеров кристаллитов (нм) моноклинной фазы диоксида циркония, определенного по линиям $\{21-1\}$ при изменении температуры спекания

Полученные данные в Таблице 17 и на Рисунке 60 показывают, что размер кристаллитов моноклинного диоксида циркония $m\text{-ZrO}_2\{21-1\}$ больше при более низких температурах спекания. Максимальный размер кристаллитов (55 нм) моноклинной фазы ZrO_2 наблюдался в образцах, спеченных при температуре 1000°C с объемным содержанием CaSiO_3 25 (объем.%). При температурах от 1200 до 1300°C наблюдалась тенденция к уменьшению размера кристаллитов в образцах, в которых объемное содержание CaSiO_3 составляло 1 и 5 (объем.%), а при увеличении температуры спекания в пределах от 1400 до 1650°C размер кристаллитов увеличивался. Образцы, в которых объемное содержание CaSiO_3 составляло

10 и 25 (объем.%), имели меньшие по размеру кристаллиты при повышении температуры спекания.

В работах [137, 139] выявлено, что увеличение содержания CaSiO_3 в керамике и повышение температуры спекания приводит к появлению сложного фазового состава и уменьшению размеров кристаллитов в системе «диоксид циркония - волластонит», причем плотность спеченных материалов возрастает с уменьшением ОКР спеченных материалов.

5.3.2. Размеры кристаллитов (ОКР) волластонита

Исследовались размеры кристаллитов (ОКР) волластонита при различных температурах и концентрациях волластонита 1-25 (объем.% CaSiO_3) образцов, спеченных при температурах от 1000 до 1650°C. Соответствующие данные приведены в Таблице 18 и на Рисунках 61-64.

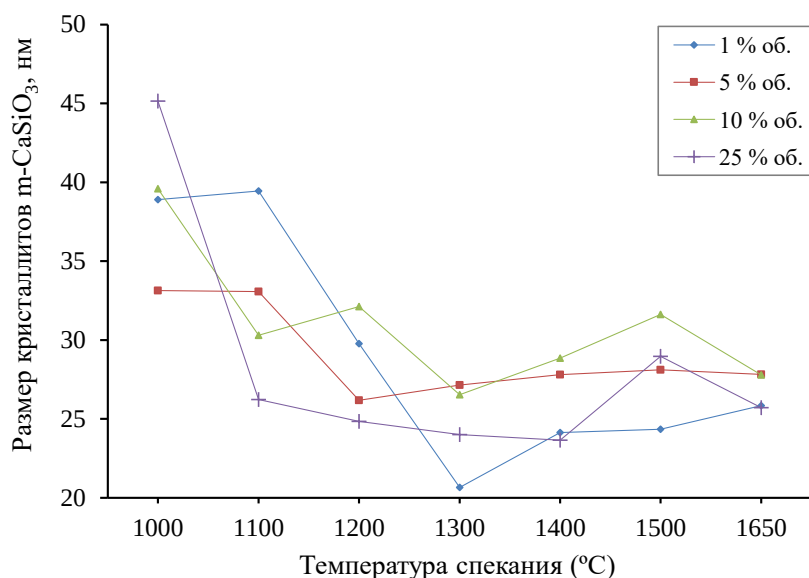


Рисунок 61. Зависимость размеров кристаллитов моноклинной модификации волластонита, определенного по линиям $\{-431\}$, от температуры спекания

На Рисунке 61 видно, что размер кристаллитов моноклинной модификации волластонита $m\text{-CaSiO}_3\{-431\}$ в образцах с содержанием 1-25 объем.% CaSiO_3 при температурах спекания от 1000 до 1650°C, составлял от 21 до 45 нм. При температурах от 1100 до 1300°C, видно, что размер

кристаллитов моноклинной модификации волластонита по линиям $\{-431\}$ значительно уменьшается. Однако при повышении температуры спекания от 1400 до 1650°C размер кристаллитов увеличивается.

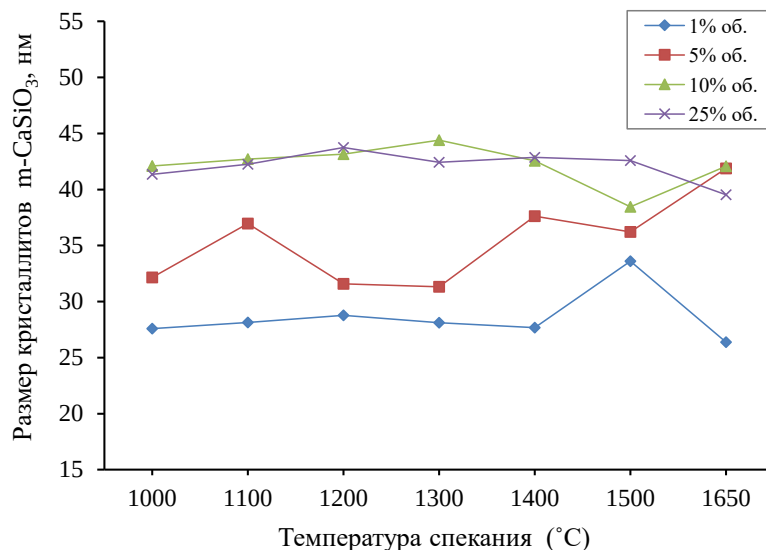


Рисунок 62. Зависимость размеров кристаллитов моноклинной модификации волластонита, определенного по линиям $\{140\}$, от температуры спекания

Из Таблицы 18 и на Рисунке 62 видно, что размер кристаллитов моноклинной модификации волластонита $m\text{-CaSiO}_3\{140\}$ составлял от 26 до 44 нм. Размер кристаллитов $m\text{-CaSiO}_3\{140\}$ при температуре 1300°C, с объемным содержанием волокон 10 (объем.%), был, как правило, больше, а для образцов состава с 25 (объем.%) волластонита был, как правило, меньше. Установлено, что размер кристаллитов всех фаз при увеличении температуры обработки с 1500 до 1650°C уменьшался в образцах с объемным содержанием волокон 1 и 25 (объем.%).

Размер кристаллитов триклинного волластонита $t\text{-CaSiO}_3\{-313\}$ представлен на Рисунке 63, который иллюстрирует изменение размеров кристаллитов от 27 до 42 нм. Установлено, что при увеличении температуры спекания от 1300 до 1650°C, размер кристаллитов увеличивается в образцах с объемным содержанием волокон 1, 5, и 25 (объем.%), а в образцах с содержанием волластонита 10 (объем.%) существенной динамики роста кристаллитов не наблюдается.

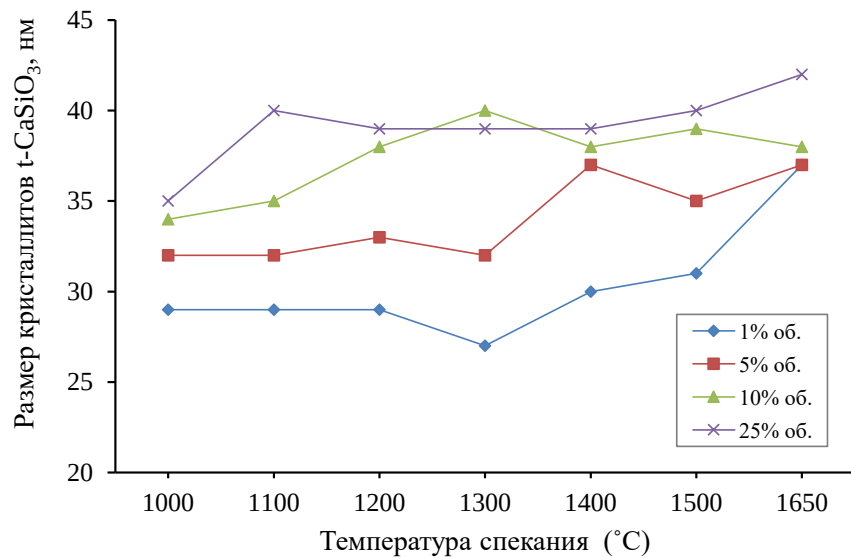


Рисунок 63. Зависимость размеров кристаллитов триклинной фазы волластонита, определенного по линиям $\{-313\}$ от температуры спекания и его содержания в исходной смеси

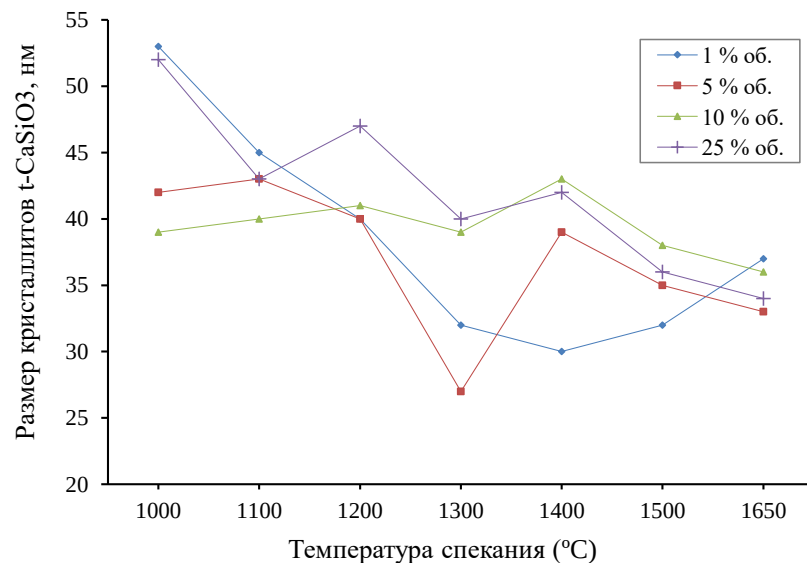


Рисунок 64. Зависимость размеров кристаллитов триклинной фазы волластонита, определенного по линиям $\{131\}$ от температуры спекания и его содержания в исходной смеси

В Таблице 18 и на Рисунке 64 показано, что размер кристаллитов триклинного волластонита $t\text{-CaSiO}_3\{131\}$ был больше, чем размер кристаллитов моноклинного волластонита и составлял от 27 до 53 нм. Размер кристаллитов ($t\text{-CaSiO}_3$) с объемным содержанием волокон 1 и 25 (объем.%)

при температуре 1000°C был, как правило, больше, и составлял 52-53 нм, а при увеличении температуры обработки с 1100 до 1650°C размер кристаллитов уменьшался в образцах с объемным содержанием волокон 1 и 25 (объем.%).

Из вышеизложенного видно, что при увеличении температуры спекания с 1100 до 1300°C размеры кристаллитов моноклинного диоксида циркония $m\text{-ZrO}_2\{111\}$, $m\text{-ZrO}_2\{11-1\}$ и $m\text{-ZrO}_2\{21-1\}$, а также размеры кристаллитов моноклинного волластонита $m\text{-CaSiO}_3\{-431\}$ и триклинного волластонита $t\text{-CaSiO}_3\{131\}$ резко уменьшаются в то время, когда происходит интенсивное взаимодействие компонентов композиционного материала.

Показано, что при температуре спекания от 1100 до 1300°C наблюдаются интенсивные межфазные взаимодействия в композиционных материалах, что влияет на изменение структурного состояния диоксида циркония-волластонита.

5.4. Изменения микродеформации и размеров кристаллитов в спеченных композитах

Для исследования микродеформации кристаллитов использован метод Брэгга. Предложенный способ применён, чтобы дать оценку количеству дефектов решетки в исследуемом материале с использованием дифракции рентгеновских лучей и соотнести результаты с макроскопическими свойствами образцов. Механическая чувствительность является важной характеристикой для материалов и взрывчатых веществ, которая возникает в процессе кристаллизации. Более того, корреляция микродеформации и механической чувствительности дает представление, как дефекты решетки могут влиять на макроскопические свойства материалов. Микроискажения и микродеформация решетки были определены по полной ширине на половине высоты и интегральной интенсивности брэгговского отражения.

Анализом физического уширения рентгеновских рефлексов определена микродеформация кристаллической решётки керамики системы «диоксид

циркония – волластонит». Исходные данные приведены в Таблице 19 и на Рисунках 65 - 67.

Таблица 19 – Изменение микродеформации кристаллической решётки керамики системы «диоксид циркония - волластонит»

Температура (°C)	Содержание, % об.		микродеформация (ε^2) ^{1/2}					
	ZrO ₂ (3%MgO)	CaSiO ₃	m-ZrO ₂		m-CaSiO ₃		t-CaSiO ₃	
			{21-1}	{11-1}	{140}	{-431}	{313}	{131}
1000	99	1	0,0085	0,0097	0,0130	0,0103	0,0125	0,0076
1100			0,0095	0,0104	0,0128	0,0101	0,0126	0,0091
1200			0,0097	0,0127	0,0125	0,0134	0,0126	0,0101
1300			0,0146	0,0169	0,0128	0,0192	0,0135	0,0126
1400			0,0138	0,0155	0,0130	0,0165	0,0119	0,0134
1500			0,0130	0,0148	0,0107	0,0163	0,0119	0,0125
1650			0,0126	0,0132	0,0136	0,0154	0,0099	0,0109
1000	95	5	0,0114	0,0192	0,0112	0,0120	0,0112	0,0096
1100			0,0117	0,0118	0,0097	0,0121	0,0115	0,0094
1200			0,0121	0,0146	0,0114	0,0152	0,0110	0,0101
1300			0,0155	0,0173	0,0115	0,0146	0,0113	0,0151
1400			0,0127	0,0140	0,0096	0,0143	0,0099	0,0104
1500			0,0130	0,0136	0,0099	0,0141	0,0104	0,0117
1650			0,0126	0,0135	0,0086	0,0143	0,0099	0,0124
1000	90	10	0,0089	0,0118	0,0086	0,0101	0,0107	0,0103
1100			0,0110	0,0119	0,0084	0,0132	0,0104	0,0101
1200			0,0120	0,0127	0,0084	0,0124	0,0094	0,0098
1300			0,0113	0,0126	0,0081	0,0150	0,0091	0,0103
1400			0,0114	0,0125	0,0085	0,0138	0,0095	0,0094
1500			0,0112	0,0126	0,0094	0,0126	0,0092	0,0107
1650			0,0111	0,0137	0,0086	0,0143	0,0094	0,0112
1000	75	25	0,0080	0,0102	0,0087	0,0088	0,0103	0,0078
1100			0,0096	0,0119	0,0085	0,0152	0,0091	0,0094
1200			0,0096	0,0116	0,0082	0,0161	0,0093	0,0086
1300			0,0105	0,0124	0,0085	0,0093	0,0093	0,0095
1400			0,0111	0,0130	0,0084	0,0168	0,0092	0,0096
1500			0,0119	0,0132	0,0084	0,0137	0,0091	0,0111
1650			0,0120	0,0132	0,0091	0,0155	0,0087	0,0117

В Таблице 19 показано изменение микродеформации $(\varepsilon^2)^{1/2}$ моноклинного диоксида циркония и моноклинной, триклинной модификации волластонита в спеченных композитах. Микродеформации, рассчитанные по дифракционному максимуму пиков {21-1}, {11-1} моноклинного диоксида циркония, а также в пиках {140}, {-431} моноклинной модификации волластонита, и в пиках {-313}, {131} триклинной модификации волластонита.

Относительные изменения микродеформации кристаллической решётки $(\varepsilon^2)^{1/2}$ моноклинного диоксида циркония (m-ZrO₂) в пике {21-1} варьировались от 0,012 до 0,0155. Необходимо отметить, что при температурах от 1200 до 1300°C, микродеформация m-ZrO₂{21-1} значительно увеличилась в образцах, в которых объемное содержание CaSiO₃ составляло 1 и 5 и составляла до 0,0155.

Исследовались изменения микродеформации кристаллической решётки $(\varepsilon^2)^{1/2}$ моноклинного диоксида циркония (m-ZrO₂) в пике {11-1}. Видно, что изменение микродеформации $(\varepsilon^2)^{1/2}$ составляли от 0,0132 до 0,0192. С повышением температуры спекания от 1100-1300°C происходит увеличение микродеформации кристаллической решетки m-ZrO₂ {11-1}. Однако при увеличении температуры спекания от 1400 до 1650°C, наблюдается непрерывное уменьшение микродеформации кристаллической решётки керамики. При особенно больших концентрациях волластонита (10 и 25 объем.%) при повышении температуры спекания с 1000 до 1650°C, наблюдается незначительное повышение микродеформации кристаллической решётки.

Действительно, можно увидеть, что изменения микродеформации кристаллической решётки $(\varepsilon^2)^{1/2}$ моноклинного диоксида циркония (m-ZrO₂) в пиках {21-1} и {11-1} увеличился с увеличением температуры спекания от 1000 до 1300°C. Микродеформации кристаллической решетки m-ZrO₂ значительно увеличились в композитах с содержанием волокна от 1 до 5

(объем.%). По-видимому, межфазное взаимодействие, проявляющееся в изменении структурного состояния диоксида циркония, приводит к изменению микродеформации кристаллической решётки композита.

Анализ полученных данных показал, что изменения микродеформации кристаллической решётки $(\varepsilon^2)^{1/2}$ моноклинной модификации волластонита ($m\text{-CaSiO}_3$) в пике $\{140\}$, изменяется от 0,0115 до 0,0136. Следует отметить, что в образце с объемным содержанием CaSiO_3 1 (объем.%) при температуре 1300°C , микродеформации кристаллической решётки резко уменьшаются. Изменяется микродеформации кристаллической решётки $m\text{-CaSiO}_3$ в пике $\{-431\}$, имелись от 0,0088 до 0,0192. Показано, что при повышении температуры спекания с 1000 до 1650°C , с различным содержанием волластонита (1-25 объем.%) наблюдается повышение микродеформации кристаллической решётки. Было обнаружено, что с увеличением температуры спекания от 1200 до 1300°C микродеформации кристаллической решётки в образце, в котором объемное содержание CaSiO_3 составляло 1 (объем.%) резко увеличились до 0,0192. В то время как в образце с объемным содержанием CaSiO_3 25 (объем.%) напротив, микродеформации кристаллической решётки резко уменьшаются до 0,0093.

Изменения микродеформации кристаллической решётки $(\varepsilon^2)^{1/2}$ триклинной модификации волластонита $m\text{-CaSiO}_3$ в пике $\{-313\}$. Показано, что при увеличении температуры спекания от 1000 до 1650°C , с содержанием волокна 1 - 25 (объем.%) микродеформации уменьшаются от 0,0135 до 0,0087.

Изменение микродеформации кристаллической решётки $(\varepsilon^2)^{1/2}$ триклинной модификации волластонита $m\text{-CaSiO}_3$ в пике $\{131\}$ с содержанием волокна 1 - 25 (объем.%) при различных температурах спекания. Видно, что микродеформация увеличилась с 0,0151 до 0,0076. При повышении температуры спекания от 1200 до 1300°C , с содержанием волокон 5 (объем.%), происходит резкое увеличение микродеформации кристаллической решётки до 0,0151.

Установлено, что при температуре спекания от 1100 до 1300°C наблюдается интенсивное межфазное взаимодействие в композиционных материалах между диоксидом циркония и волластонитом, что приводит к изменению размера кристаллитов и микродеформации кристаллической решётки композита. Показано, что значения микродеформаций кристаллической решётки в зависимости от температуры спекания и количества волокон волластонита в композитной смеси приведены в Таблице 19.

Зависимость микродеформации $(\epsilon^2)^{1/2}$ моноклинного диоксида циркония и моноклинной, триклинной модификации волластонита от размера кристаллитов (ОКР) в спеченных композитах, как показано на Рисунках 65 - 67 соответственно.

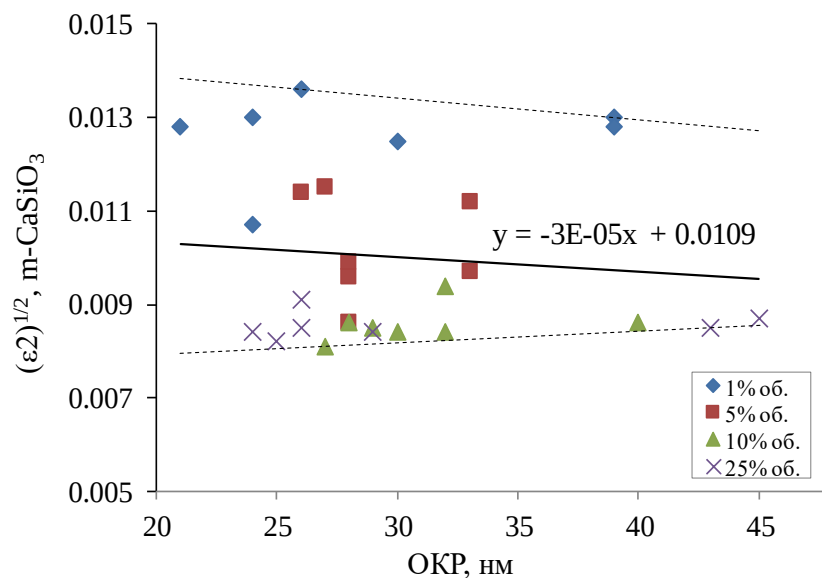


Рисунок 65. Изменение микродеформации $(\epsilon^2)^{1/2}$ в зависимости от размеров кристаллитов (ОКР) моноклинной модификации волластонита в спеченных композитах (микродеформация рассчитывалась по дифракционному максимуму {140}, а размер кристаллитов (ОКР) - пика {-431} моноклинной модификации CaSiO₃)

На Рисунке 65 приведены графики зависимости микродеформации $(\epsilon^2)^{1/2}$ моноклинной модификации волластонита - пика {140} от размера

кристаллитов (ОКР) - пика $\{-431\}$ моноклинной модификации волластонита в спеченных композитах. Показано, как изменяются микродеформации кристаллической решётки моноклинной модификации волластонита - пика $\{140\}$, изменяются от 0,0115 до 0,0136, а размеры кристаллитов (ОКР) - пика $\{-431\}$ моноклинной модификации волластонита изменяются в диапазоне от 21 до 45 нм. Видно, что линия тренда уменьшается под небольшим углом, как показано в уравнении на графике ($y = -3E-05x + 0,0109$). Показано, что изменение микродеформации $(\varepsilon^2)^{1/2}$ моноклинной модификации волластонита не зависит от размера кристаллитов (ОКР) моноклинной модификации волластонита $\{140\}$.

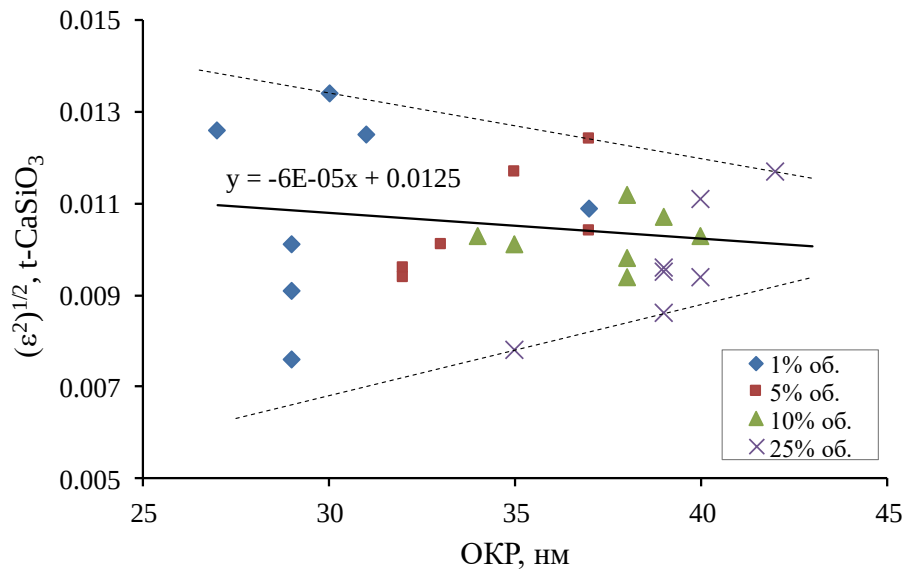


Рисунок 66. Изменение микродеформации $(\varepsilon^2)^{1/2}$ триклинной модификации волластонита - пика $\{-313\}$ и размеров кристаллитов (ОКР) триклинной модификации волластонита - пика $\{131\}$ в спеченных композитах

На Рисунке 66 приведены графики зависимости микродеформации $(\varepsilon^2)^{1/2}$ триклинной модификации волластонита - пика $\{-313\}$ от размера кристаллитов (ОКР) - пика $\{131\}$ триклинной модификации волластонита в спеченных композитах. Показано, как изменяются микродеформации кристаллической решётки триклинной модификации волластонита - пика $\{-313\}$, микродеформации увеличились от 0,0135 до 0,0087, а изменение

размеров кристаллитов (ОКР) - пика {131} триклинной модификации волластонита составляло от 27 до 53 нм. Видно, что линия тренда снижается под немного другим углом, как показано в уравнении на графике $y = -6E-05x + 0,0125$. Показано, что изменение микродеформации $(\varepsilon^2)^{1/2}$ триклинной модификации волластонита не зависит от размера кристаллитов (ОКР) триклинной модификации волластонита.

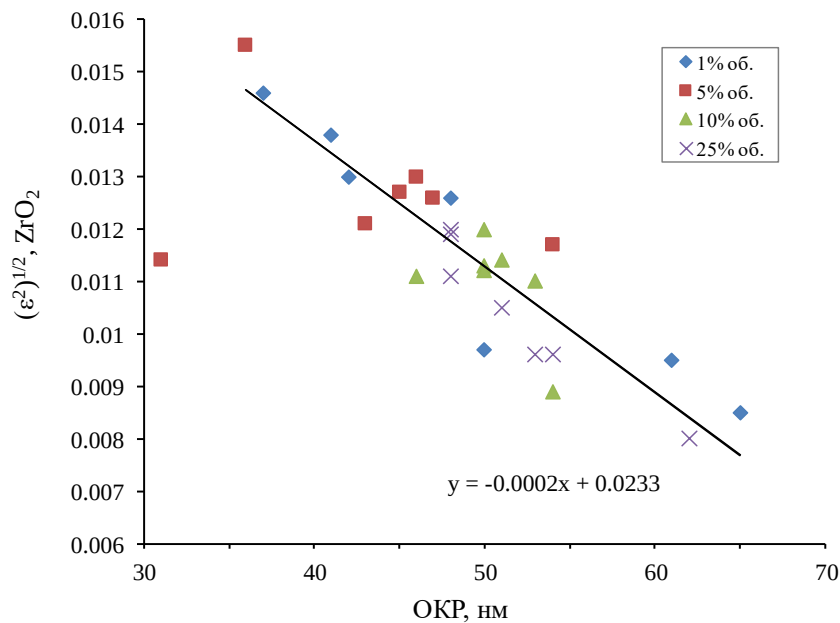


Рисунок 67. Зависимость микродеформации $(\varepsilon^2)^{1/2}$ от размеров кристаллитов (ОКР) моноклинного диоксида циркония в спеченных композитах (микродеформация рассчитывалась по дифракционному максимуму {21-1}, а размер кристаллитов ОКР - пика {11-1} моноклинной модификации ZrO_2)

На Рисунке 67 приведены графики зависимости микродеформации $(\varepsilon^2)^{1/2}$ моноклинного диоксида циркония ($m\text{-ZrO}_2$) - пика {21-1} от размера кристаллитов (ОКР) - пика {11-1} моноклинного диоксида циркония ($m\text{-ZrO}_2$) в спеченных композитах. Показано, как изменяются микродеформации кристаллической решётки моноклинного диоксида циркония ($m\text{-ZrO}_2$) - пика {21-1}, которые варьировались от 0,012 до 0,0155, а размеры кристаллитов (ОКР) - пика {11-1} моноклинного диоксида циркония ($m\text{-ZrO}_2$) изменялись от 36 до 65 нм. Видно, что линия тренда снижается под более крутым углом,

как показано в уравнении на графике $y = -0,0002x + 0,0233$. Показано, что уменьшение размера кристаллитов приводит к заметному увеличению микродеформации кристаллической решетки.

Установлено, что изменение микродеформации $(\varepsilon^2)^{1/2}$ моноклинного диоксида циркония зависит от размера кристаллитов (ОКР) моноклинного диоксида циркония.

Показано наличие дефектов решетки в материалах с макроскопическими свойствами. Видно, что при изменении размеров кристаллитов оксида циркония изменяется микродеформация кристаллической решетки ZrO_2 , в то время как микродеформация решетки $CaSiO_3$ не зависит от размера кристаллитов [127, 140].

5.5. Выводы

Анализ результатов исследований по изучению тонкой кристаллической структуры при различных температурах спекания, а также изменения размеров фаз кристаллитов, микродеформации и размеров кристаллитов в спеченных композитах диоксид циркония – волластонит показал, что:

1. Температура спекания и увеличение содержания волластонита влияют на изменение структуры, параметры решетки входящих в композиционный материал фаз, уменьшение размеров кристаллитов материала в системе $ZrO_2(3\%MgO)-CaSiO_3$.
2. При повышении температуры от 1100 до 1300°C наблюдается интенсивное межфазное взаимодействие в композиционных материалах между диоксидом циркония и волластонитом, которое должно приводить к изменениям размеров его кристаллитов, параметров кристаллической структуры фаз и параметров решетки.
3. Уменьшение размеров кристаллитов оксида циркония приводит к изменению микродеформации, в то время как микродеформация решетки волластонита не зависит от размера кристаллитов.

ГЛАВА 6. МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЕЧЁННЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ

В настоящей главе представлены результаты экспериментальных измерений механических свойств композиционных материалов ZrO_2 (3%MgO) – CaSiO_3 . Проведены измерения прочности на сжатие и изгиб (методом трехточечного изгиба), измерение прочности на сжатие, эффективного модуля упругости и прочности на изгиб после спекания при различных температурах с использованием испытательной установки «Instron –1185», а также измерение твердости методом Виккерса (HV).

6.1. Механические свойства композитов

6.1.1. Прочность на сжатие

Для измерения прочности образцов использовалась универсальная испытательная машина «Instron–1185». Считается, что основным механизмом повышения прочности циркониевой керамики является трансформационное превращение тетрагональной фазы в моноклинную под воздействием приложенных механических напряжений [133]. Исследование механических свойств керамики ZrO_2 (3%MgO) – CaSO_3 проводилось на образцах цилиндрической формы со скоростью нагружения 0,20 мм/мин. Данные приведены в Таблице 20 и на рисунке 68.

Таблица 20 – Предел прочности при сжатии в зависимости от температуры спекания циркониево-волластонитовых композитов

Температура (°C)	Прочность на сжатие σ_m (МПа)			
	Содержание CaSiO_3			
	1% об.	5% об.	10% об.	25% об.
1100	3	14	17	8
1200	7	38	89	5
1300	21	261	209	26
1400	72	186	30	20
1500	171	148	23	8
1650	270	124	37	32

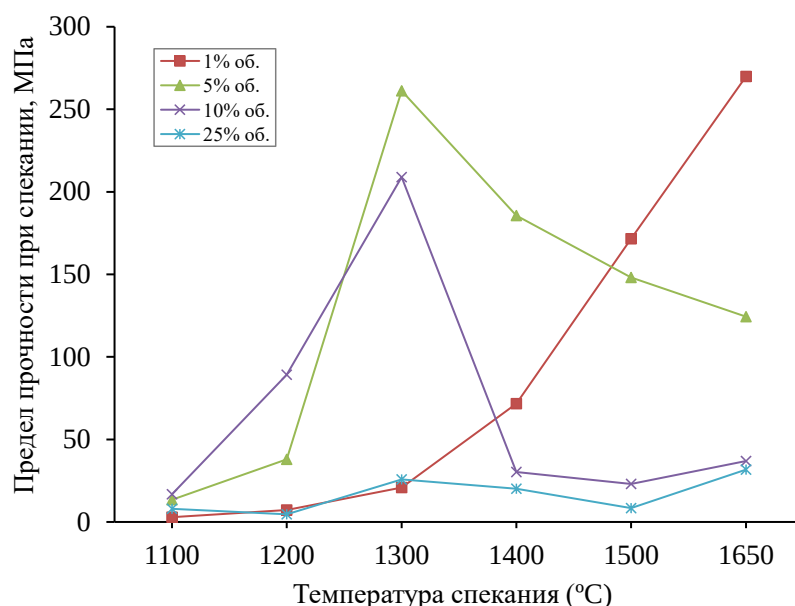


Рисунок 68. Зависимость предела прочности при сжатии от температуры спекания в композитах с различным содержанием волластонита

Образцы, спеченные при температуре 1650°C, в которых содержание CaSiO_3 составляло 1 (объем.%), выдерживали максимальную прочность на сжатие, равную 270 МПа, а образцы, спеченные при температуре 1300°C, в которых содержание CaSiO_3 составляло 5 (объем.%), выдерживали максимальное напряжение 260 МПа. Относительная деформация ($\Delta\epsilon_m$) изменялась от 0,01 до 0,1%. Значения $\Delta\epsilon_m$, % в зависимости от температуры спекания и количества волокон волластонита в композиционной смеси приведены в Таблице 21 и на Рисунке 69.

Таблица 21 – Относительная деформация ($\Delta\epsilon_m$) и температуры спекания композитов диоксид циркония – волластонит при спекании

Температура (°C)	Деформация ($\Delta\epsilon_m$)			
	Содержание CaSiO_3			
	1% об.	5% об.	10% об.	25% об.
1100	0,05	0,03	0,02	0,08
1200	0,10	0,02	0,05	0,01
1300	0,03	0,03	0,04	0,02
1400	0,04	0,03	0,01	0,01
1500	0,03	0,03	0,01	0,02
1650	0,03	0,04	0,01	0,05

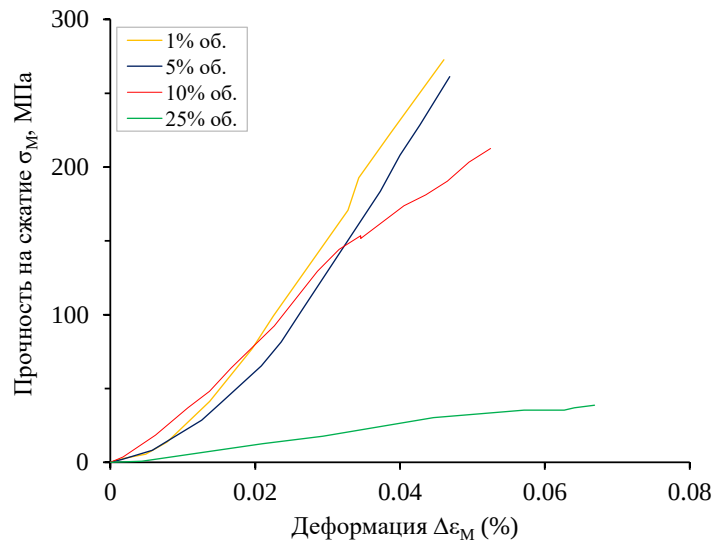


Рисунок 69. Связь между напряжением (σ_M) и деформацией (ϵ_M) диоксида циркония – волластонита

При проведении анализа прочности керамики при разных температурах спекания и разном содержании CaSiO_3 исследовалась плотность, пористость, фазовый состав спеченных материалов, что подробно описано в статье [141]. Выделены три группы. Первая группа: образцы с малым содержанием 1 (объем.% CaSiO_3). Выявлено, что при увеличении температуры спекания плотность материала увеличивалась. Фазовый состав композитов — это смесь моноклинной и кубической модификации диоксида циркония и смесь моноклинной и триклинной фазы волластонита. Моноклинный диоксид циркония — это основная фаза (76 - 85%). Кубическая модификация диоксида циркония возникала при температуре спекания 1300 - 1650°C, в диапазоне 9 - 11%. По этой причине, показано, что состав фазы кубического диоксида циркония улучшает прочность и ухудшает пористость микроструктуры, что является критичным для улучшения механических свойств материала.

Вторая группа: образцы промежуточного уровня с содержанием 5 и 10 (объем.% CaSiO_3). Выявлено, что прочность композитов значительно повысилась при температуре спекания 1200 - 1300°C. Было обнаружено, что прочность композитов значительно выросла при температуре спекания 1200 - 1300°C. Фазовый состав композитов - это смесь моноклинной модификации

диоксида циркония и смесь моноклинной и триклинной фазы волластонита, и моноклинная модификация диоксида циркония является основной фазой композитов (93%). Зависимость плотности увеличилась, а пористость материала значительно уменьшилась, что повлияло на увеличение прочности материалов, как показано на Рисунке 70. Однако, дальнейшее повышение температуры выше 1300°C никак не влияло на изменение плотности и фазового состава, не вызывая таким образом изменения прочности материала. Показано, что плотность оказывает влияние на прочность композитов в образцах, содержащих 5 и 10 (объем.% CaSiO_3).

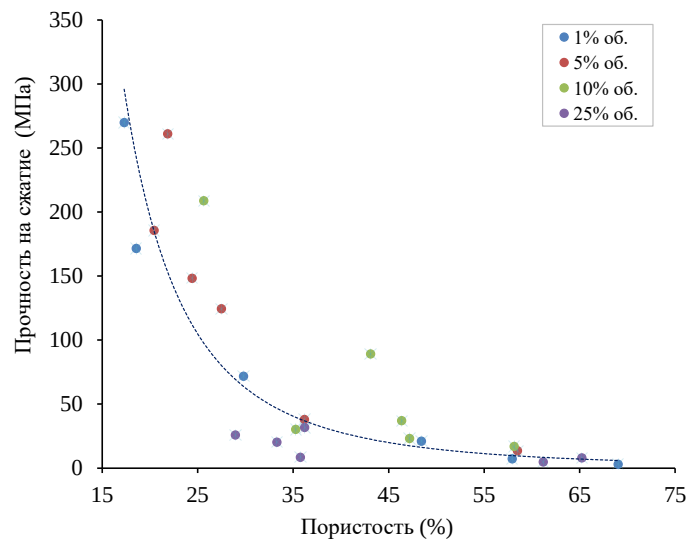


Рисунок 70. Зависимость прочности на сжатие от пористости

Третья группа: образцы с большим содержанием 25 (объем.% CaSiO_3), где наблюдается изменение плотности (пористости) керамики при всех температурах спекания и повышение содержания моноклинной и триклинной модификации волластонита, что обуславливает снижение механических свойств.

На Рисунке 71 видно, что добавление CaSiO_3 приводит к ослаблению (потере прочности), что связано с увеличением содержания CaSiO_3 . Обнаружено, добавление CaSiO_3 ведет к резкому уменьшению размеров зерен, что приводит к уменьшению дисперсии по размерам и обеспечивает образование однородной структуры с увеличенным содержанием CaSiO_3 .

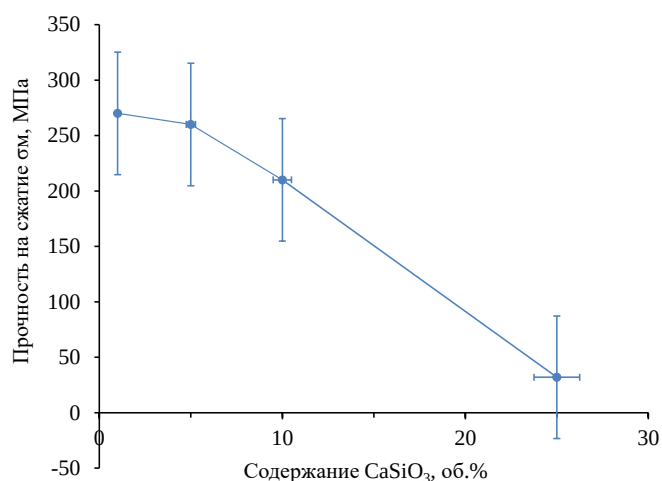


Рисунок 71. Зависимость прочности на сжатие от содержания CaSiO_3 (об.%)

Видно, что прочность керамических композитов ZrO_2 (3% MgO)- CaSiO_3 сопровождалась уменьшением доли тетрагональной фазы из-за изменения тетрагонально-моноклинной фазы при высокой температуре. Размеры кристаллитов (ОКР) и размеры зерен спеченного образца уменьшались с увеличением температуры спекания.

6.1.2. Модуль упругости на сжатие

Были проведены экспериментальные исследования. Определён модуль упругости при сжатии композитов цирконии-волластонит при разных значениях температуры спекания в диапазоне 1000-1650°C и с различным содержанием 1, 5, 10 и 25 (объем.% CaSiO_3). Данные представлены в Таблице 22 и на Рисунке 72.

Таблица 22 – Модуль Юнга циркониево-волластонитового материала в зависимости от температуры спекания от 1300 до 1650°C

Температура (°C)	Модуль Юнга (МПа)			
	Содержание CaSiO_3			
	1% об.	5% об.	10% об.	25% об.
1100	65	560	690	155
1200	105	2620	2545	1250
1300	650	14895	9290	1860
1400	1900	10595	3620	1375
1500	6235	7235	3645	600
1650	16050	5305	3720	730

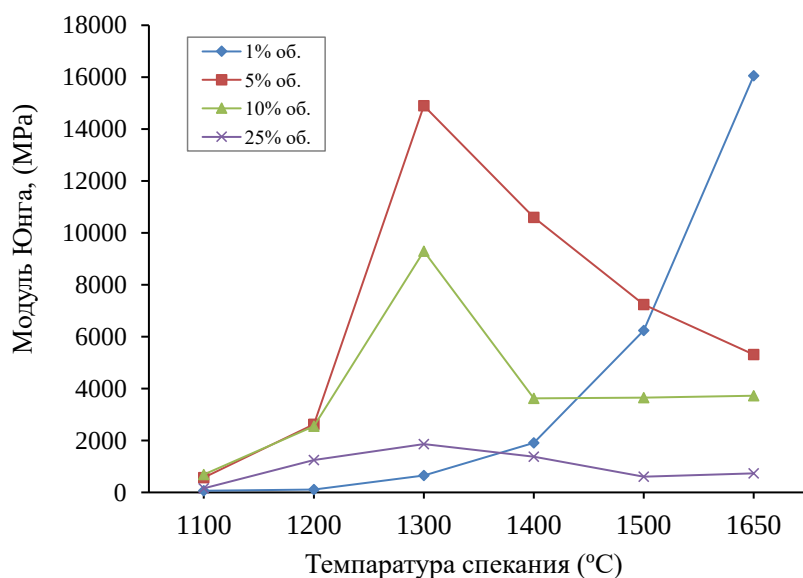


Рисунок 72. Зависимость эффективного модуля упругости материалов от температуры спекания и различного содержания волластонита

Максимальная прочность 270 МПа на сжатие и модуль упругости достигается при 1650°C в образцах, содержащих 1 (объем.% CaSiO_3) и в образцах содержащих 5 (объем.% CaSiO_3) при 1300°C.

Показано, что увеличение содержания волокон CaSiO_3 , и температура спекания являются главными факторами, определяющими сложную структуру и механические свойства керамики. Было показано, что эффективный модуль упругости при сжатии керамических композитов увеличился, а количество тетрагональной фазы значительно уменьшилось из-за изменения тетрагонально-моноклинной фазы при высокой температуре. Было показано, что межфазное взаимодействие проявляется в изменении структуры и механических свойств двуокиси циркония.

6.1.3. Твердость по Виккерсу

Измерения твердости проводили вдавливанием прецизионного алмазного наконечника в полированную поверхность образца определенной нагрузкой, а затем измерением размера отпечатка. Было проведено экспериментальное исследование. Твердость измеряли методом Виккерса при нагрузке 100 Н.

Исследование твердости по Виккерсу циркониево-волластонитовых композитов подробно описано в статье [127, 140]. В Таблице 23 и на Рисунке 73 представлены данные измерений твердости спеченных композитов. Все зависимости имеют вид кривых с максимумом при 1400-1500°C., который совпадает с температурой окончания межфазного взаимодействия. Таким образом, показано, что максимальная плотность и твердость композита $ZrO_2(3\%MgO) - CaSiO_3$ достигается при температуре спекания 1400-1500°C, при этом происходит превращение тетрагонального диоксида циркония в смесь трех фаз - кубической, тетрагональной, моноклинной. Моноклинная является основной фазой с содержанием до 90%.

Показано, что максимальная твердость материала достигается при 1% об. волластонита при спекании при 1500°C и равна 670 ± 7 МПа. Однако необходимо изучение микроструктурных параметров и их связи с твердостью. Поэтому проводятся исследования структурных характеристик композита «диоксид циркония - волластонит» и установление их связи с механическими характеристиками.

Таблица 23 – Твердость по Виккерсу циркониево-волластонитовых композитов

Температура (°C)	HV, (МПа)							
	Содержание $CaSiO_3$							
	1% об.		5% об.		10% об.		25% об.	
1300	300	±2	495	±74	303	±40	287	±16
1400	506	±4	483	±36	342	±20	531	±34
1500	670	±7	539	±32	373	±22	561	±80
1650	531	±27	375	±48	386	±40	309	±22

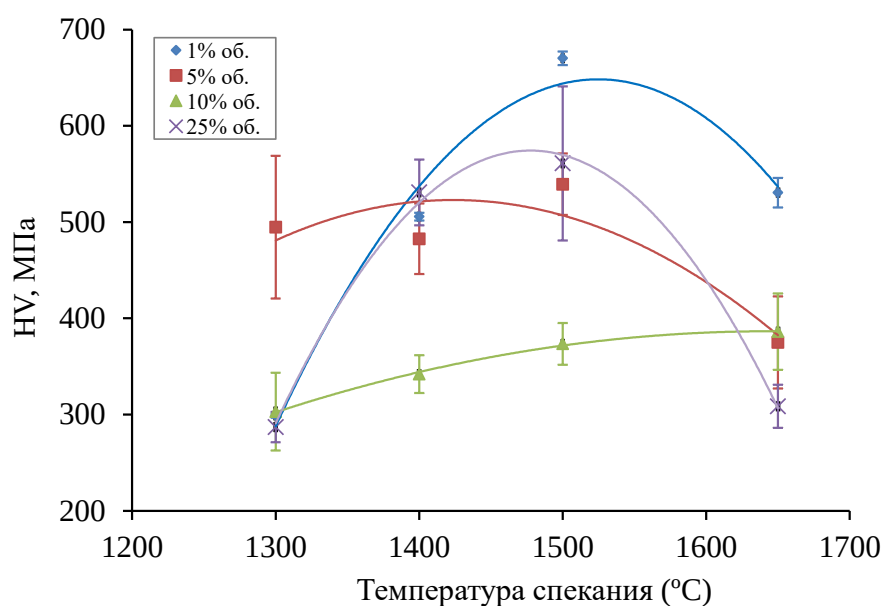


Рисунок 73. Твердость по Виккерсу композитов, спечённых при различных температурах и различном содержании волластонита

На Рисунке 74 представлены зависимости размеров зерна в спеченных образцах от содержания волластонита. Видно, что добавление CaSiO_3 приводит к заметному уменьшению их размеров, причем уменьшается также и дисперсия по размерам зерен. Это свидетельствует о формировании более однородной структуры с ростом содержания CaSiO_3 [127].

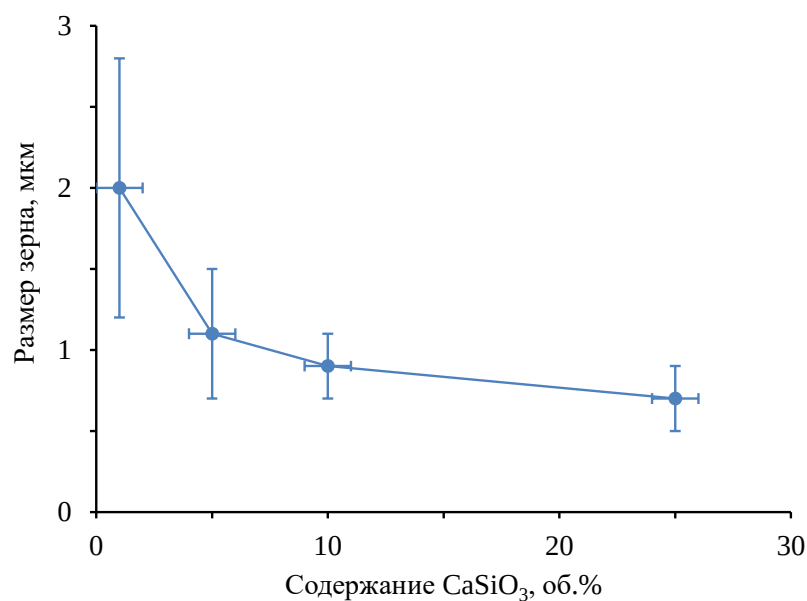


Рисунок 74. Зависимость размеров зерна спеченных композитов от содержания волластонита в исходной смеси

Анализ рентгенограмм, полученных от спеченных образцов, показал, что диоксид циркония после спекания находится преимущественно в моноклинной фазе, а волластонит представляет смесь моноклинной и триклинной фаз. При этом их содержание почти не изменяется с ростом температуры. Данные представлены на Рисунке 75. Поэтому следует ожидать, что именно моноклинная фаза будет определять микроструктурные параметры спеченного материала.

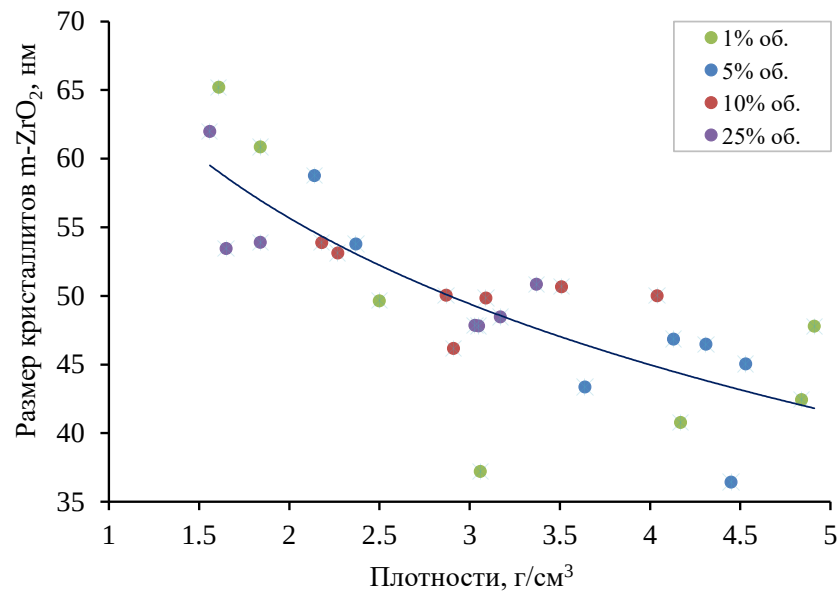


Рисунок 75. Зависимость размеров кристаллитов, определенных по рентгеновским данным от плотности спеченных композитов $\text{ZrO}_2(\text{MgO})\text{-CaSiO}_3$

На Рисунке 75 представлена зависимость среднего размера кристаллитов моноклинной фазы диоксида циркония от плотности спеченного композита для всех составов. Видно, что увеличение плотности приводит к заметному уменьшению размеров кристаллитов, по-видимому, вследствие их дробления за счет внутренних микронапряжений [127, 140].

Как показано ранее, твердость спеченных образцов имеет максимум при температурах спекания 1450 - 1500°C. С другой стороны, при этих температурах наблюдается разуплотнение вследствие межфазного взаимодействия, проявляющегося в смене структурного состояния диоксида

циркония, причем с ростом плотности уменьшается средний размер зерен спеченного материала. Поэтому необходимо проанализировать зависимость твердости от размеров зерна, она представлена на Рисунке 76. Видно, что в целом рост размеров зерна приводит к существенному, в два раза, увеличению твердости. Это аномальное изменение твердости свидетельствует о том, что на нее в первую очередь оказывает влияние плотность образцов (рисунок 77), вследствие формирования более однородной структуры с ростом содержания CaSiO_3 [127].

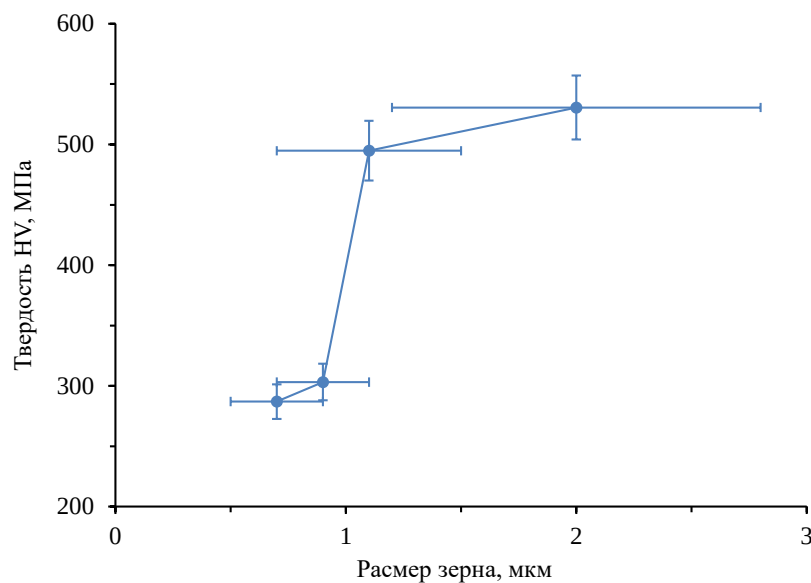


Рисунок 76. Зависимость твердости от размеров зерна и дисперсия размеров спеченных композитов

Определенные изменения среднего размера кристаллитов, полученные по уширению рентгеновских линий, позволяют проанализировать связь микроструктурных параметров с изменениями твердости (Рисунок 77). Как видно из рисунка, все измеренные значения твердости распределились по двум «трендам», причем наклоны аппроксимирующих прямых для каждого одинаковы. Эти две серии точек принадлежат образцам с различной пористостью, полученным при разных температурах спекания, что свидетельствует также о том, что твердость на микроуровне также определяется плотностью спеченного материала.

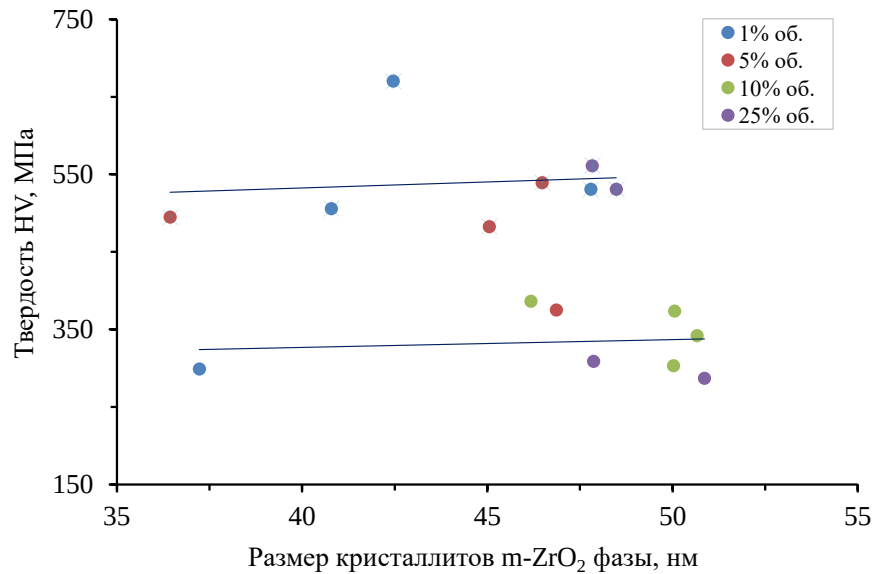


Рисунок 77 – Зависимость твердости от размеров кристаллитов, определенных по рентгеновским данным

Таким образом, показано, что твердость спеченных композитов $\text{ZrO}_2(\text{MgO})\text{-CaSiO}_3$ определяется не размерами структурных элементов на макро- и микроуровнях, а их плотностью (пористостью) [127]. Показано, что добавление CaSiO_3 приводит к заметному уменьшению размеров зерен, причем уменьшается также и дисперсия по размерам зерен, что свидетельствует о формировании более однородной структуры с ростом содержания CaSiO_3 .

6.1.4. Предел прочности при изгибе

Было проведено экспериментальное исследование. Прочность на изгиб имела следующие значения до 58 ± 10 и 53 ± 6 МПа. (Рисунок 78). Измерения проводились для двух композитов: первый исследовался при температуре спекания 1650°C с содержанием волластонита 1 (объем.%); второй образец с содержанием волластонита 5 (объем.%) исследовался при температуре спекания 1300°C . Сравнительный анализ показал, что образец с содержанием волластонита 1 (объем.%) при температуре 1650°C имеет более высокие прочностные характеристики.

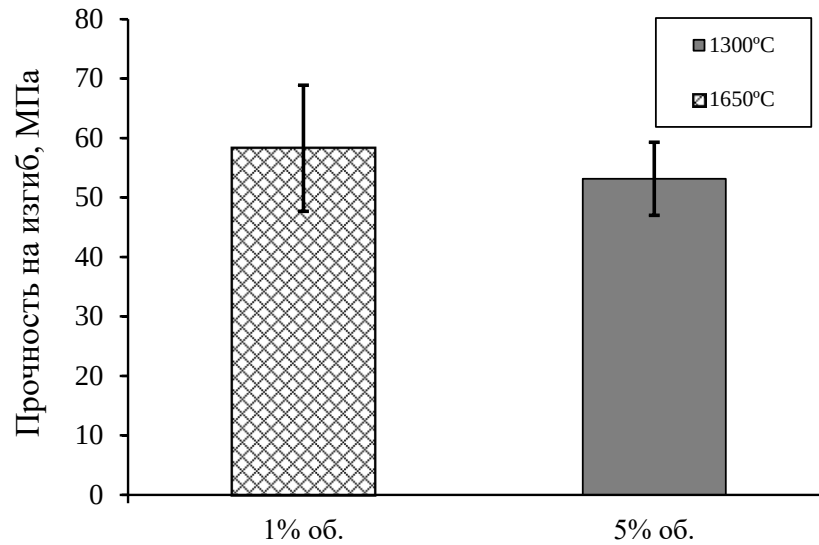


Рисунок 78. Прочность при трехточечном изгибе для композитов с 1 (объем.% CaSiO_3); 1650°C и 5 (объем.% CaSiO_3); 1300°C

6.2. Сравнение механических свойств композитов с содержанием волокон 1 и 5 (объем.% CaSiO_3), спеченных при температурах 1650°C и 1300°C

Как видно из предыдущих разделов, наиболее интересным с точки зрения механических свойств, представляют композиты, содержащие 1 и 5% CaSiO_3 . Поэтому были проведены более подробные исследования. Эти составы являются оптимальными как с точки зрения содержания волластонита, так и с точки зрения температуры их спекания, в связи с чем получены максимальные механические характеристики.

В Таблице 24 приведены свойства композитов оптимального состава и температуры спекания. Показано, что межфазное взаимодействие, проявляющееся в смене структурного состояния диоксида циркония, является основным фактором, который определяет механические свойства материала, а именно, сочетание твердости, прочности при изгибе и сжатии, модуля упругости.

Таблица 24 – Результаты исследования механических свойств
композиционной керамики диоксид циркония – волластонит

Свойства		Ед.изм.	1 % об. CaSiO ₃ , 1650°C	5 % об. CaSiO ₃ , 1300°C
Плотность (ρ_v)		г/см ³	4,9	4,5
Пористость		%	17	22
Средний размер зерна		мкм	2	1
Фазовый состав (%)	$m - ZrO_2$	%	83	93
	$c - ZrO_2$	%	11	-
	$m - CaSiO_3$	%	3	4
	$t - CaSiO_3$	%	3	3
Размер кристаллитов	$m - ZrO_2 \{1\bar{1}1\}$	нм	48	36
	$c - ZrO_2 \{111\}$	нм	32	-
	$m - CaSiO_3 \{4\bar{3}1\}$	нм	26	27
	$t - CaSiO_3 \{131\}$	нм	37	27
Микродеформации	$m - ZrO_2 \{1\bar{1}1\}$	$(\epsilon^2)^{1/2}$	0,0132	0,0173
	$m - CaSiO_3 \{4\bar{3}1\}$	$(\epsilon^2)^{1/2}$	0,0154	0,0146
Прочность на сжатие (σ_m)		МПа	270	261
Прочность на изгиб		МПа	58 ±10	53 ±6
Деформация ($\Delta\epsilon_m$)		%	0,03	0,02
Модуль Юнга		МПа	16050	14895
Твердость HV		МПа	530 ±27	495 ±74

В Таблице 24 приведено сравнение механических свойств композита с 1% содержанием волластонита, спеченного при температуре 1650°C. Он имеет следующие характеристики: плотность спекания 4,9 г/см³, пористость 17%; размер зерна составлял 2 мкм.; прочность на 3-х точечный изгиб составляла до 58 ±10, значение твердости HV 530 ±27 и прочность на сжатие (σ_m) - до 270 Мпа, деформация ($\Delta\epsilon_m$) составляет до 0,03% %, а модуль Юнга (E) 16050 МПа.

Композит с содержанием 5% CaSiO_3 , спеченный при температуре 1300°C , имеет следующие характеристики: плотность спекания $4,5 \text{ г/см}^3$, пористость 20%, размер зерна составлял 1 мкм, прочность на 3-х точечный изгиб составляла $53 \pm 6 \text{ МПа}$, значение твердости $\text{HV } 495 \pm 74 \text{ МПа}$, прочность на сжатие (σ_m) - до 260 МПа, деформация ($\Delta \epsilon_m$) составляла до 0,03%, а модуль Юнга (E) 14893 МПа. Максимальная прочность на изгиб получена для образца состава ZrO_2 (3% MgO) – 1% CaSiO_3 , спеченного при 1650°C и составила $58 \pm 10 \text{ МПа}$, а максимальная прочность для образца состава ZrO_2 (3% MgO) – 5% CaSiO_3 , спеченного при 1300°C составила $53 \pm 6 \text{ МПа}$, как показано на Рисунке 78.

Как результат, прочность керамического композита сопровождается уменьшением доли высокотемпературной тетрагональной фазы ZrO_2 за счет уменьшения критического размера зерна и наличия сжимающих напряжений вследствие тетрагонально-моноклинного фазового превращения. Показано также, что межфазное взаимодействие, проявляющееся в смене структурного состояния диоксида циркония, является основным фактором, который определяет комплексный характер формирования структуры и механических свойств композитов на основе диоксида циркония и волластонита, а именно, сочетание твердости, прочности при изгибе и сжатии, модуля упругости, а также размера зерен, пористости, содержания и распределения фаз.

6.3. Выводы

Анализ результатов исследований, механических свойств композиционных материалов ZrO_2 (3% MgO) – CaSiO_3 , показал, что:

1. На формирование механических свойств: прочности и твердости, оказывают влияние два основных фактора: одновременное изменение плотности и фазового состава композита, приводящее к появлению максимума при изменении температуры спекания.

2. Максимальная прочность композиционных материалов 270 МПа достигается при 1650°C в образцах, содержащих 1% об. CaSiO_3 и в образцах, содержащих 5% об., спеченных при 1300°C.
3. Прочность керамических композитов ZrO_2 (3%MgO)- CaSiO_3 сопровождалась уменьшением доли тетрагональной фазы из-за изменения тетрагонально-моноклинной фазы при высокой температуре.
4. Максимальная твердость композиционных материалов достигается при 1% об. волластонита при спекании при 1500°C и равна 670 ± 7 МПа.
5. Эффективный модуль упругости при сжатии керамических композитов увеличился, а количество тетрагональной фазы значительно уменьшилось из-за изменения тетрагонально-моноклинной фазы при высокой температуре.
6. Межфазное взаимодействие, проявляющееся в смене структурного состояния диоксида циркония, является основным фактором, который определяет механические свойства материала, а именно, сочетание твердости, прочности при изгибе и сжатии, модуля упругости.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные в настоящей работе исследования показали, что композиты на основе диоксида циркония и волластонита имеют много потенциально полезных свойств, как новые керамические материалы с улучшенными свойствами. Возможности практического применения результатов исследований – это новые возможности для изготовления керамических изделий в аэрокосмической, автомобильной промышленности, электротехнике, электронике, металлургической и биомедицинской инженерии и других областях. В случае создания пористых материалов на основе диоксида циркония, пористость может сыграть роль эффективного «релаксатора» концентраторов напряжений, возникающих в ходе механической нагрузки. Изученная структура и основные свойства композита «диоксид циркония-волластонит» в широком интервале содержания волластонита и температуры спекания позволяет рекомендовать его для использования в различных областях.

По полученным результатам сформулированы следующие выводы:

1. Установлено, что процесс роста зерен в данной системе определяется поверхностной диффузией и температурой спекания, которые являются основными факторами, определяющими сложную структуру и механические свойства материала. Оценена энергия активации спекания, равная 50 кДж/моль.
2. Показано, что при изменении температуры спекания от 1100 до 1300°C наблюдается интенсивное межфазное взаимодействие в композиционных материалах между диоксидом циркония и волластонитом, определяющее комплексный характер формирования их структуры и механических свойств материала.
3. Показано, что фазовый состав ZrO_2 -CaSiO₃ при низкотемпературном спекании представляет собой смесь моноклинной модификации

диоксида циркония и смесь моноклинного и триклинного волластонита, при этом при увеличении температуры спекания происходит превращение тетрагонального диоксида циркония в смесь трех фаз: кубическую, тетрагональную и моноклинную, причем содержание моноклинной (основной) фазы составляет до 94%.

4. Анализом физического уширения рентгеновских рефлексов определена микродеформация кристаллической решётки керамики системы $\text{ZrO}_2(3\%\text{MgO})\text{-CaSiO}_3$ в зависимости от размера кристаллитов оксида циркония. Обнаружено, что уменьшение размеров кристаллитов оксида циркония приводит к микродеформации.
5. Показано, что максимальная твердость обеспечивается спеканием при температуре 1500°C и равна 670 ± 7 МПа, а максимальная прочность на сжатие равная 270 МПа достигается при 1650°C в образцах, содержащих 1% об. CaSiO_3 и в образцах, содержащих 5% об., спеченных при 1300°C .
6. Показано, что твердость спеченных композитов $\text{ZrO}_2(3\%\text{MgO})\text{-CaSiO}_3$ определяется не размерами структурных элементов на макро-и микроуровнях, а их плотностью (пористостью). Добавление CaSiO_3 ведет к резкому уменьшению размеров зерна и уменьшению дисперсии по размерам, что обеспечивает образование более однородной структуры.
7. Показано, что механические свойства композитов на основе $\text{ZrO}_2(3\%\text{MgO})\text{-CaSiO}_3$, оказывают влияние два основных фактора: совместное увеличение их плотности, и фазового состава композита, что приводит к появлению максимальной прочности на сжатие и твердости керамики при изменении температуры спекания.
8. Определено влияние температуры спекания и увеличения содержания волластонита на изменение в формировании их структуры, сложного фазового состава и механических свойств керамического материала в системе $\text{ZrO}_2(3\%\text{MgO})\text{-CaSiO}_3$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Калинович Д. Ф., Кузнецова Л. И., Денисенко Э. Т. Диоксид циркония: свойства и применение // Порошковая металлургия. 1987. №1. С.98-102.
2. Константинова Т.Е., Даниленко И.А., Токий В.В., Глазунова В.А. Получение нанодисперсных порошков диоксида циркония от новации к инновации // Наука и инновации. 2005. Т. 1, № 3. С. 78-87.
3. Savchenko N.L. Sublina T.Yu. and Kulkov S.N. Influence of annealing on the phase composition of vacuum-sintered material ZrO_2 -3 (mole)% Y_2O_3 // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. 1995. Т. 34, № s. С. 3-4.
4. Wang J.A., Valenzuela M.A., Salmones J., Vazquez A., Garcia-Ruiz A., Bokhimi X., Comparative study of nanocrystalline zirconia prepared by precipitation and solgel methods // Catalysis Today. 2001. № 68. С. 21-30.
5. Liu X.Y., Ding C.X., Chou P.K., Biomaterials. 2004. Т. 25, С. 1755.
6. Zhang FM, Chang J, Lin KL, Lu JX, Preparation, mechanical properties and in vitro degradability of wollastonite/tricalcium phosphate macroporous scaffolds from nanocomposite powders // J. Mater. Sci. Mater. Med. 2008. Т. 19. С. 167-173.
7. Garvie R.C, Hannink R.H, Pascoe R.T. Ceramic steel // Nature. 1975. Т. 258, С. 703-704.
8. Evans, A.G., Cannon, R.M. Toughening of brittle solids by martensitic transformations. Acta. Met. 1986. Т. 34, С. 761.
9. Aksay I.A. and Pask J.A. Stable and metastable equilibrium in the system $SiO_2 - Al_2O_3$ // J. Am. Ceram. Soc. 1975. Т. 58, №11-12, С. 507-512.
10. Garvie R.C, Nicholson P.S. Structure and thermo dynamical properties of partially Stabilized zirconia in the $CaO-ZrO_2$ system // J. Amer. Ceram. Soc. 1972. № 55, С. 152-157.
11. Betz U., Sturm A., Loeffler J.F., Wagner W., Wiedenmann A., Hahn H., Low-temperature isothermal sintering and microstructural characterization of

nanocrystalline zirconia ceramics using small angle neutron scattering // Nanostructured Materials. 1999. T. 12, C. 689-692.

12. Claussen N. Microstructural design of zirconia-toughened ceramics (ZTC). In: Claussen N, Ruhle M, Heuer AH (ed.) Advances in ceramics. Science and Technology of Zirconia II. Columbus // J. Am. Ceram. Soc. 1984. №12, C. 325-351.
13. Jessica A. Krogstad, Maren Lepple, Yan Gao, Don M. Lipkin, Carlos G. Levi, Effect of Yttria Content on the Zirconia Unit Cell Parameters // J. Am. Ceram. Soc. 2011. T. 94, №12. C. 4548-4555.
14. Pabst W., Gregorova E., Christoph. Particle shape and suspension rheology of short-fiber systems // J. European Ceram. Soc. 2006. T. 26, № 1-2. C. 149-160.
15. Pabst W., Gregorova E, A new percolation-threshold relation for the porosity dependence of thermal conductivity // J. Ceramics International. 2006. T. 32, C. 89–91.
16. Rieth P.H, Reed J.S, Naumann A.W. Fabrication and flexural strength of ultra-fine grained Yttria - stabilized zirconia // J. Am. Ceram. Soc. 1976. T. 55, № 8. C. 717.
17. De Aza P.N., Luklinska Z.B., Anseau M.R. et al. Bioactivity of pseudo wollastonite in human saliva // J. Dent. 1999. T. 27, № 2. C. 107–113.
18. Lihua Longa, Faming Zhang, Lei Chen, et al. Preparation and properties of $\text{CaSiO}_3/\text{ZrO}_2$ (3Y) nanocomposites // J. Euro Ceram Soc. 2008. T.28, C. 2883–2887.
19. Ruff, O. and Keim, R. Reaction products of different types of carbon with fluorine. I. Carbon tetrafluoride (tetrafluoro methane) // Z. Anorg. Allgem. Chem. 1930. T. 192, C. 249-256.
20. Gupta TK, Bechtold JH, Kuznickie RC, Cadoff LH, Rossing BR. Stabilization of tetragonal phase in polycrystalline zirconia // J. Mater. Sci. 1978. T. 13, C.1464.

21. Garvie R.C, Nicholson P.S. Phase analysis in Zirconium systems // J. Am. Ceram. Soc. 1972. T. 55, № 6. C. 303-305.
22. Chevalier J. What future for zirconia as a biomaterial // J. Biomaterials. 2006. T. 27, C. 535-543.
23. Raigrodski AJ. Contemporary all-ceramic fixed partial dentures: a review // J. Dent Clin North Am. 2004. T. 48, C. 531-544.
24. Drennan J, Steele BCH. Zirconia and hafnia // In Encyclopedia of materials science and engineering. 1986. C. 5542-5545.
25. Robert B. Heimann, Classic and Advanced Ceramics. 2010. C. 208.
26. Lin Y-J, Angellini P, Mecartney ML. Microstructural and chemical Influences of silicate grain-boundary phases in yttria-stabilized zirconia. // J. Amer. Ceram. Soc. 1990. T. 73, C. 2728-2735.
27. Ariko K. Evaluation of the marginal fitness of tetragonal zirconia polycrystal all ceramic restorations // J. Kokubyo Gakkai Zasshi. 2003. T. 70, C. 114-123.
28. Grain C. F. Phase Relations in the ZrO_2 - MgO System // J. Am. Ceram. Soc. 1967. T.50, № 6. C. 288-290.
29. Gregori, G.; Burger, W.; Sergo, V. Piezo-spectroscopic analysis of the residual stress in zirconia-toughened alumina ceramics: the influence of the tetragonal to monoclinic transformation // Materials Science and Engineering. 1999. T. A271, C. 401-406.
30. Süleyman T., Bülent A., and Mustafa K. Microstructural and Mechanical Properties of Er_2O_3 - ZrO_2 Ceramics with Different Er_2O_3 Contents // High Temp. Mater. Proc. 2012. T.31, C. 701–706.
31. Toraya H., Yoshimura M., and Somiya S., Calibration curve for quantitative analysis of the monoclinic-tetragonal ZrO_2 system by X-ray diffraction // J. Am. Ceram., Soc. 1984. T. 67, № 6. C. 119-121.
32. De Aza, A.H.; Chevalier, J.; Fantozzi, G. et al., Crack growth resistance of alumina, zirconia and zirconia toughened alumina ceramics for joint prostheses. 2002. C. 937-945.

33. Karihaloo, B.L. Contributions of t-m phase transformation to the toughening of ZTA // J. Am. Ceram. Soc. 1991. T. 74, C. 1703-1706.
34. Becher, P.F.; Alexander, K.B.; Warmick, W. Influence of ZrO_2 grain size and content on the transformation response in the Al_2O_3 - ZrO_2 (12% mol CeO_2) system // J. Am. Ceram. Soc. 1993. T. 76, C. 657-663.
35. Kingsley J.J, Patil K.C, Self-propagating combustion synthesis of tetragonal zirconia – alumina powders // J. Ceram Trans. 1990. T. 12, C. 217-224.
36. Gravie R.C. The occurrence of metastable tetragonal zirconia as a crystalline effect // J. Phys Chem. 1965. T. 69, C. 1238-1243.
37. Arul Dhas N., Patil K.C. Combustion synthesis and properties of zirconia–alumina powders // J. Ceram Int. 1994. T. 20, C. 57-66.
38. Kingsley JJ, Patil KC. Self-propagating combustion synthesis of tetragonal zirconia–alumina powders // Ceram Trans. 1990. T. 12, C. 217- 224.
39. Aruna S.T, Patil K.C. Combustion synthesis and properties of nanostructured Ceria-Zirconia solid solutions // J. Nanostructure Mater. 1998. T. 10, № 6. C. 955-964.
40. Muthuraman M, Patil KC, Studies on $\text{ZrO}_2\text{:TiO}_2$ system: Synthesis and properties of ZrTiO_4 and $\text{Zr}_5\text{Ti}_7\text{O}_{24}$ // Int. J. Self-propagating High-Temp Synth. 1997. T. 6, C. 83-90.
41. Arul Dhas N., Patil K.C, Combustion synthesis and properties of fine-particle rare earth metal zirconates, $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ // J. Mater Chem. 1993 T. 3, C. 1289-1294.
42. Heimann RB. Plasma-Spray Coating. VCH Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo, 1st edition 1996, Wiley-VCH 2nd edition 2008 (in preparation).
43. Birkby I. and Stevens R. Applications of zirconia ceramics // Key Eng. Mater. 1996. C.122–124.
44. Rush A.J, Beck A.T, Kovacs M, Hollon S.D. Comparative efficacy of cognitive therapy and pharmacotherapy in the treatment of depressed out-patients // Cog. Ther Res. 1977. T. 1, C. 17-37.

45. Spiridonov F.M., Popova L.N., and Popilskii R.Y. On the phase relations and the electrical conductivity in the system $\text{ZrO}_2 - \text{Sc}_2\text{O}_3$. // J. Solid State Chem. 1970. T. 2, № 3. C. 430 – 438.
46. Jacobson N.S., Copland, E.H., and Kaufman L. Thermodynamic database for the $\text{NdO}_{1.5}\text{-YbO}_{1.5}\text{-ScO}_{1.5}\text{-ZrO}_2$ system. NASA / TM – Center, 2001.
47. Van der Zwan J, Siskens C.A.M. The compaction and mechanical properties of some spray dried ceramic materials // Powder Technology. 1982. T. 33, № 1. C. 43-54.
48. Deer, Howie and Zussman. Rock Forming Minerals; Single Chain Silicates, Second Edition, London, The geological society, T. 2A, 1997.
49. Yamanaka B.T., Mori H. The Structure and Polytypes of $\alpha\text{-CaSiO}_3$ (Pseudowollastonite) // Acta Crystallogr. 1981. T. 37, C. 1010-1017.
50. Yamanaka S. and Hottari M. Exchange of interlayer hydrogen orthophosphate ions of zirconium bis (hydrogen orthophosphate) dihydrate with phenyl phosphonate ions // Inorg. Chem. 1981. T. 20. № 6. C.1929–1931.
51. Buerger M. J. Polymerhyism and phase transformations // Fortschr. Miner. 1961 T.-. № 1, C.9-24.
52. Warren B.E., and Biscoe J. The crystal structure of the monoclinic pyroxenes // Crystalline Materials. 1931. T. 80, № 1, -391c.
53. Henmi, C., Kawahara, A., Henmi, K., Kusachi, I., and Tak6uchi, Y. The 3T, 4T and 5T polytypes of wollastonite from Kushiro, Hiroshima Prefecture, Japan //American Mineralogist. 1983. T.68, C. 156-163.
54. Henmi, C.h., Kusachi, 1., Kawahara, A., Henmi, K.: 7T wollastonite from Fuka, Okayama Prefecture // J. Mineral. 1978. T. 9, № 3, C. 169 -181.
55. Greenberg, S. A. Calcium silicate hydrate (I) // J. Phys. Chem. 1954. T. 58, C. 362–367.
56. Белов Н.В., Мамедов Х.С. Кристаллическая структура волластонита // Докл. АН СССР. 1956. Т. 107. № 3. С. 463-466: табл.: ил.

57. Buerger M. J., Prewitt C. T. The crystal structures of wollastonite and pectolite // Nat. Acad. Sci. 1961. T. 47, C. 1884-1888.
58. Ohashi Y., Finger L.W., The role of octahedral cations in pyroxenoid crystal chemistry. I. bustamite, wollastonite, and the pectolite-schizolite-serandite series // Am. Mineral. 1978. T. 63, C. 274-288.
59. Hexiong Yang and Charles T. Prewitt. On the crystal structure of pseudo wollastonite (CaSiO_3) // Am. Mineral. 1999. T. 84, C. 929-932.
60. Tolliday J. Crystal structure of β wollastonite. // J. Nature. 1958. T. 182, C.1012-1013.
61. Trojer F. J. The two crystal structure determinations of CaSiO_3 in its wollastonite-2M (or parawollastonite) modification // J. Z. Kristallogr. 1968. T. 127, C. 291-308.
62. Henmi K., Matsuda T. Synthesis and properties of regularly interstratified $25\text{\AA}$ minerals // J. Clay Sci.1983. T. 6, C.51-66.
63. Henmi, C., Kusachi, I., Kawahara, A., and Henmi, K. 7T I wollastonite from Fuka, Okayama Prefecture // J. Mineralogical. 1978. T.9, C.169-181.
64. Aldebert R., Traverse J.P. Structure and ionic mobility of zirconia at high temperature // J.Am. Ceram. Soc. 1985. T. 68, C. 34-40.
65. Ackermann R.J., Garg S.P., and Rauth E.G., // J. Am. Ceram. Soc. 1977. T. 60, C. 341.
66. Warren B.E., Modell D.I. The structure of vesuvianite $\text{Ca}_{10}\text{Al}_{14}(\text{Mg,Fe})_2\text{Si}_9\text{O}_{34}(\text{OH})_4$ // Z Kristallogr. 1931. T. 78, C 422-432.
67. Peacock, M.A. On wollastonite and parawollastonite // Am. Jour. Sci. 1935. T. 30, C.495-529.
68. Barnick A.W., Mitt K. Wilh. Structural Investigation of Natural Wollastonite // Inst. Silicate research. 1936. T. 4, № 172. C.207-209.
69. Tolliday J. Crystal structure of β -wollastonite // Nature. 1958. T.182, C.1012-1013.
70. Jeffery J.W. and Heller L. Preliminary X-ray investigation of pseudo-wollastonite //Acta Cryst. 1953. T.6, C.807-808.

71. Felix J. Trojer. The crystal structure of parawollastonite // Journal of Solid. 1968. T. 127, C. 291-308.
72. Berry L.G., Brian Mason, Mineralogy: Concepts, descriptions determinations, 1967. C.162.
73. Andrews, R.W, Wollastonite. Natural Environment Research Council, Institute of Geological Sciences, Mineral Resources Division, H.M.S.O., London. 1970.
74. Hayashi S., Sugai M., Nakagawa Z., Takei T., Kawasaki K., Katsuyama T., Yasumori A., and Okada K. Preparation of CaSiO_3 whiskers from alkali halide fluxes // J. Euro. Ceram. Soc. 2000. T. 20, C. 1099-1103.
75. Snyder N. H. and Koenig J. H. Wollastonite bodies as low-loss dielectrics // J.Am. Ceram. Soc. 1952. T. 31, № 7. C. 246-247.
76. Yun Y.-H., Yun S.-D., Park H.-R., Lee Y.-K. & Youn Y.-N. Preparation of β -wollastonite glass-ceramics // J. Mater. Syn. Proce. 2002. T. 10, C. 205–209.
77. Tong J, Ma Y, Jiang M, Effects of the wollastonite fiber modification on the sliding wear behavior of the UHMWPE composites // Wear. 2003. T. 255, C. 734-741.
78. Low N.M.P, Beaudoin J.J, Mechanical properties and microstructure of high alumina Cement based binders reinforced with natural wollastonite micro-fibers // Cement Concrete Res. 1994. T. 24, C. 650-660.
79. Low N.M.P, Beaudoin J.J, Stability of Portland cement-based binders reinforced with Natural wollastonite micro-fibres // Cement Concrete Res. 1994. T. 24, C.874-884.
80. Vukovich M. Effect of wollastonite substitute in a semivitreous dinnerware body // J. Am. Ceram. Soc. 1956. T. 39, C. 323.
81. Hayashi S., Otsuka N., Akiyama K., Okada K., Yano T. Preparation of diopside fine powders by spray pyrolysis and its sinterability // J. Ceram. Soc. 1989. T. 97, C. 742.

82. Siriphannon P., Kameshima Y., Yasumori A., Okada K., Hayashi S. Comparative study of the formation of hydroxyapatite in simulated body fluid under static and flowing systems // J. Biomed. Mater. Res. 2002 T. 61, № 1. C. 175-85.
83. Aza De P.N., Luklinska Z.B., Anseau M.R., Guitian F., Aza De S., Transmission electron microscopy of the interface between bone and pseudowollastonite implant // J. Dent. 2001. T. 201, № 1. C.33.
84. Liu X.Y., Ding C.X. Study on structure and properties of plasma sprayed wollastonite coatings // J. Chin. Ceram. Soc. 2002. T. 30, № 1. C 20-25.
85. Lin K.L, Zhai W.Y, Ni S.Y, Chang J., Zeng Y., Qian W.J. Study of the mechanical property and in vitro biocompatibility of CaSiO_3 ceramics // J. Ceramics International. 2005. T. 31, C. 323–326.
86. Youtao X., Xuanyong L., Chuanxian D., Paul K. Chub. Bioconductivity and mechanical properties of plasma-sprayed dicalcium silicate/zirconia composite coating // Mater. Sci. Eng. 2005. T. 25, C.509–515.
87. Li H.Y, Chang J., Fabrication and characterization of bioactive wollastonite/PHBV composite scaffolds // Biomaterials. 2004. T. 25, C. 5473-5480.
88. Li H.Y, Chang J., Preparation and characterization of bioactive and biodegradable Wollastonite / poly (D, L-lactic acid) composite scaffolds // J. Mater. Sci. Mater. Med. 2004. T. 15, C. 1089 -1095.
89. Li H.Y, Chang J., In vitro degradation of porous degradable and bioactive PHBV/wollastonite composite scaffolds // Polym Degrad Stab. 2005. T. 87, C. 301-307.
90. Li H.Y, Chang J., Preparation, characterization and in vitro release of gentamicin from PHBV / wollastonite composite microspheres // J Control Release. 2005. T. 107, C. 463-473.
91. Ye L.Z, Chang J., Ning C.Q, Lin K.L, Fabrication of poly-(DL-lactic acid)/wollastonite composite films with surface modified $\beta\text{-CaSiO}_3$ particles // J. Biomaterial. 2008. T. 22, C.465-480.

92. Zhang F.M, Chang J, Lin K.L, Lu J.X. Preparation, mechanical properties and in vitro degradability of wollastonite/tricalcium phosphate macroporous scaffolds from nanocomposite powders // J. Mater. Sci. Mater. Med. 2008. T. 19, C. 167-173.
93. Fattah H. Wollastonite, New Aspects Promise Growth, Industrial Minerals. 1994. C. 21.
94. Chang C.K., Mao D.L., Wu J.S. Characteristics of crystals precipitated in K.C. Rieger // J. Am. Ceram. Soc. 1995. T. 74, № 6. C. 160-161.
95. Lihua Longa, Faming Zhang, Lei Chenb, Lidong Chena, Jiang Changb. Preparation and properties of β -CaSiO₃/ZrO₂ (3Y) nanocomposites // J. Euro Ceram Soc. 2008. T.28, C. 2883-2887.
96. Shigeo H., Kiyoshi O., and Nozomu O. Preparation of CaSiO₃ powders by coprecipitation method and their sinter ability // Japan. Ceram. Soc. 1991. T. 99, № 12. 1224-1227.
97. Chang C.K., Mao D.L., and Wu J.S. Characteristics of crystals precipitated in sintered apatite/wollastonite glass ceramics // Ceram. Int. 2000. T. 26, C. 779-785.
98. Snyder N. H. and Koenig J. H. Wollastonite bodies as low-loss dielectrics // Am. Ceram. Soc. Bull. 1952. T. 31, C.246-247.
99. Kingery, W. D. Introduction to Ceramics. John Wiley and Sons Inc., New York. 1976.
100. Hannink, R.H.J. Transformation toughening in zirconia-containing ceramics // J. Am. Ceram. Soc. 2000. T. 83, №3, C. 461- 487.
101. Кульков С.Н., Буякова С.П. Фазовый состав и особенности формирования структуры систем на основе стабилизированного диоксида циркония // Российские нанотехнологии. 2007. Т. 2, № 1-2. С.119-132.
102. Липсон Г., Стипл Г. Интерпретация порошковых рентгенограмм. // - М.: Мир,. 1972. С. 384.

103. Kaya C., Kaya F., Trusty P. A., Boccaccini A. R. and Marsoglu M. On the toughening mechanisms of SiC platelet-reinforced Al₂O₃/Y-TZP nano-ceramic matrix composites // Ceram. Intl. 1999. T. 25, C. 359.
104. Kumar P.M., Borse P., Rohatgi V.K., and Bhoraskar S.V. Synthesis and structural characterization of nano-crystalline aluminium oxide // Mater. Chem. and Phys. 1994. T. 36, C.354.
105. Rana R.P., Pratihari S.K., and Bhattacharyya S., Powder processing route and densification behavior of alumina – high zirconia composites using chloride precursors // J. Mat. Pro. Tech. 2007. T. 190, C. 350-357.
106. Barrick P., Lodha R., Pyare R., and Agarwal G. N. Zirconia - part II: a review of nanoparticle synthesis by sol-gel // Indo ceram. 2004. T. 41, C. 7.
107. Snyder R.L., Fiala J., Bunge H.J. Defects and microstructure analysis by diffraction, H.M. Rietveld, A profile refinement method for nuclear and magnetic structures, // J. App. Crys. 1969. T. 2, C. 65-711.
108. Young R.A., Wiles D.B. Application of the Rietveld methods for structure refinement with powder diffraction data // Advances in X-Ray Analysis. 1998. T.24, C. 1-23.
109. Young R.W., The Rietveld method, IUCr monograph on crystallography, oxford science publishing, 1993.
110. Toraya H. Array type universal profile function for powder pattern fitting // J. App. Crys. 1986. T. 19, C. 485-491.
111. Hill R.J., Howard C.J. Quantitative phase analysis from neutron powder diffraction data using the Rietveld method // J. App. Crys. 1987. T. 20, C. 467-474.
112. Bish D.L., Howard S.A., Quantitative phase analysis using the rietveld method // J. App. Crys. 1988. T. 21, C. 86-91.
113. ASTM Standard C 1198-91. Standard Test Method for Dynamic Young's Modulus, Shear Modulus, and Poisson's Ratio for Advanced Ceramics by Sonic Resonance. // Annual Book of ASTM Standards. 1993. T. 15 № 01, Philadelphia, PA.

114. ASTM Standard E 111-8. Standard Test Method for Young's Modulus, Tangent Modulus, and Chord Modulus. // Annual Book of ASTM Standards. 1987. T. 3 № 01, Philadelphia, PA.
115. ASTM Standard C 1161-90. Standard Test Method for Flexural Strength of Advanced Ceramics at Ambient Temperature. // Annual Book of ASTM Standards. 1993. T. 15 № 01, Philadelphia, PA.
116. ASTM: C1327-99, Standard test method for Vickers indentation hardness of advanced ceramics. 1999. C.1-8.
117. ASTM: C-1421-99, Standard test method for determination of fracture toughness of advanced ceramics at ambient temperature, 1999. C.1-32.
118. Suk-Joong L.Kang. Sintering; densification, grain growth, and microstructure. Elsevier's science & technology rights department in Oxford, UK, 2005.
119. Edelstein A.S., and Cammarata R.C. Nanomaterials: synthesis, properties and applications, Institute of Physics Publishing, 1996.
120. Richerson D.W. Modern Ceramic Engineering: Properties, Processing and Use in Design. 1992.
121. Bragg W.L. The structure of some crystals indicates their diffraction of x-rays // Proc. Roy. Soc. Lond. A. 1913. T. 89, C. 248-277.
122. Bragg W.H, Crystalline structures as reveal x-rays // Nature. 1914. T. 93, № 2318. C. 124-126.
123. Bragg W.H, X-rays and crystalline structure // Nature. 1914. T. 93, № 2332, C. 494-498.
124. Coble R. L. and Burke J. E. Sintering in ceramics in progress in ceramic science // J. E. Burke. 1963. T. 3, C. 197-251.
125. Кульков С.Н., Дуанзуппа Ч.Ч. Структура и свойства спеченной системы $ZrO_2(Y_2O_3) - CaSiO_3$. // Известия высших учебных заведений. Физика. 2011, №9/2. С. 79 - 81.
126. **Duangsupa C.**, Sergey N. Kulkov., Structure and mechanical properties of $ZrO_2 (MgO)-CaSiO_3$ composites // 7th International Forum on Strategic

Technology (IFOST 2012) Russia, Tomsk, September 18-21, 2012. С. 368-371.

127. Кульков С.Н., Дуанзупа Ч.Ч., Кульков С.С. Структура и свойства композитов $ZrO_2(MgO) - CaSiO_3$ // Изв. вузов. Физика. 2012. Т. 55, № 5/2. С.164-166.
128. **Chatchai D.**, Kulkov S., Panida S., Surat W. Activation energies for densification and microstructure of $ZrO_2(3\%MgO) - CaSiO_3$ system. // Polish Journal of Science. 2020. № 30-1 (30). С. 28-32.
129. Кофстад П. Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых окислах металлов.-М.: Мир, 1975. С. 396.
130. Андриевский Р.А., Спивак И.И. Прочность тугоплавких соединений и материалов на их основе. -Справ. изд. -Челябинск, Металлургия. Челябинское отделение, 1989. С. 368.
131. Bodisova K., Sajgalik P., Galusek D., Svancarek P. Two-stage sintering of alumina with sub micrometer grain size // J. Am. Ceram. Soc. 2006. Т. 90, С. 330.
132. Rajeswari K., Rajasekhar A. Reddy, Hareesh U. S., Saha B.P. and Johnson R. Micro structural control of stabilized zirconia ceramics (8YSZ) through modified conventional sintering methodologies // Science of Sintering. 2010. С. 4291-97.
133. Tatsuo Kumagai. Mechanism for Densification of yttria-stabilized tetragonal zirconia powder by electric current-activated/assisted sintering // Materials Transactions. 2011. Т. 52, №. 11. С. 2098-2105.
134. Satoru Ishihara, Koutarou Akashiro, Tsuneyuki Tanizawa, Norio Furushiro, Yukichi Umakoshi and Shigenori Hori. Superplastic deformation mechanisms of alumina zirconia two phase ceramics. materials transactions // JIM. 2000. Т. 41, № 3. С. 376-382.
135. Barkla C.G, Martyn G.H. An x-ray fringe system // Nature. 1913 Т. 90, № 2259. С. 647.

136. Knudsen F.P, Dependence of mechanical strength of brittle polycrystalline specimens on porosity and grain size // J. Am. Ceram. Soc. 1959. T. 42, C. 376-387.
137. **Chatchai D.**, Kulkov S., Suwatchai Ch., Panida S., Surat W. Influence of temperature on the properties and phase transformations in $\text{ZrO}_2(\text{MgO}) - \text{CaSiO}_3$ system. // Polish Journal of Science. 2020. № 32-1 (32). C. 45-51.
138. Канаки А.В. Структура и свойства порошков $\text{ZrO}_2\text{-MgO}$, синтезированных в плазме высокочастотного разряда, и керамики на их основе // Диссертация, Ин-т физики прочности и материаловедения СО РАН. 2015. С. 131-147.
139. **Chatchai D.**, Kulkov S., Panida S., Suwatchai Ch., Surat W. Effect of CaSiO_3 additions on the lattice constants and crystal structure of ZrO_2 (3%MgO) ceramics. // Polish Journal of Science. 2020. № 32-1 (32). C. 39-45.
140. **Duangsupa C.**, Kulkov S.N. Structure and properties of ZrO_2 (MgO) – CaSiO_3 ceramics composites. // Journal of Advanced Research in Dynamical and Control Systems. 2020. Vol. 12. № 4 Special Issue. C. 733-737.
141. **Chatchai D.**, Kulkov S., Surat W., Suwatchai Ch. Effects of sintering temperature on the densification and compressive strength properties of $\text{ZrO}_2(3\%\text{MgO}) - \text{CaSiO}_3$ composites. // Polish Journal of Science. 2020. № 30-1 (30). C. 33-37.