

УДК 621.666.762 (572.2) (04)

## ДИССИПАЦИЯ ЭНЕРГИИ ПРИ ТЕРМОЦИКЛИРОВАНИИ ЦИРКОНИЕВОЙ КЕРАМИКИ

*О.Н. Каныгина* – канд. физ.-мат. наук, доц.

Mechanisms of energy dissipation influencing heat resistance of zirconium ceramics are considered. The parameters for structures with high heat resistance are determined.

Поведение керамики из частично стабилизированного диоксида циркония во время термоциклирования обуславливается двумя основными процессами: раскрытием микротрещин и тетрагонально-моноклинными фазовыми превращениями. Взаимодействие этих процессов определяет конечную термостойкость. Отсутствие математического описания процесса разрушения объясняется сложным характером эволюции структуры и сменой механизмов диссипации энергии при термических напряжениях. В работе сделана попытка оценить условия формирования структуры, обладающей максимальной термической стойкостью. Цилиндрические образцы из частично стабилизированного диоксида циркония (ЧСДЦ) диаметром 10 и длиной 100 мм получали спеканием на воздухе при 1770 К, 2 ч. Поровое пространство моделировали путем введения добавок – корундовых МКС и частиц ПММА, образующих сферические поры размерами 100 мкм. Количество МКС варьировали в широком диапазоне – от 2 до 30%, а ПММА – от 2 до 10% (мас.). Термоциклирование образцов проводили путем нагрева со скоростью 0.5 К/с до 1470 К и последующего охлаждения в струе воздуха со скоростью 4К/с.

Во время термического удара происходит деградация начальной прочности твердого тела  $S_0 = (K_{1c}/Y) \cdot (a_0)^{1/2}$  и превращение ее в текущую [1]:

$$S_d \approx (K_{1c}/Y) a_0^{1/6} (2\pi/lw)^{1/3},$$

где  $l$  – размер трещины по длине,  $w$  – размер образца,  $Y$  – геометрический параметр,  $K_{1c}$  – критический коэффициент трещиностойкости,  $a_0$  – размер атома. Механизм разрушения определяется скоростью распространения трещин  $v = v_0 \exp(-\gamma/K_{1c})$ , где  $\gamma$  – активационный объем,  $v_0$  – предельная скорость роста трещины [2]. Значения  $K_{1c}$  для образцов циркониевой керамики составляют около  $1 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-1/2}$ . Кинетика процесса определяется величиной активационного объема. Чем больше  $\gamma$ , тем меньше скорость роста трещины. Активационный объем  $\gamma$  зависит от условий испытания ( $T$ ,  $\sigma$  и  $\tau$ ) и исходной структуры:  $\gamma = c_a \cdot q / \alpha \cdot E = q_{cp} \cdot V_a$ , где  $c_a$  – атомная теплоемкость,  $\alpha$  – КТЛР,  $E$  – модуль упругости,  $q = \sigma_{лок} / \sigma$  – коэффициент перенапряжения,  $V_a$  – объем атома [2,3]. Величина коэффициента перенапряжения  $q$  зависит от площади сечения оставшейся неразорванной части образца, изменения геометрии трещины, а также микроструктуры материала у вершины трещины.

Тетрагонально-моноклинное (Т-М) превращение происходит в температурном интервале около 200 К; количество моноклинной фазы  $M$  пропорционально времени нахождения материала в этом интервале:  $M = K \cdot t$ .  $K$  – кинетический параметр скорости процесса  $K = K_0 \exp(-w/RT)$ , где  $w$  – энергия активации превращения  $w = R \cdot [\ln(t_1/t_2)] / (1/T_1 - 1/T_2)$ . Здесь  $t_1$  и  $t_2$  соответствуют времени достижения одинакового фазового превращения в интервале температур  $T_1 - T_2$  ( $T_1 = 1400$ ,  $T_2 = 1200$  К). Тер-

моциклируемые образцы с 4% МКС находятся в указанном интервале температур в 1.2 дольше, чем образцы с 2% МКС, поскольку имеют большую пористость (34 и 16% соответственно) и меньшую теплопроводность. За первые 10 циклов в обеих партиях образцов в результате Т-М превращения количество моноклинной модификации увеличивается на 5%. Расчет показывает, что энергия активации превращения  $w \approx 5.4 \cdot 10^3$  Дж/моль  $\approx 0.85 \cdot 10^{-20}$  Дж/ат.

В работе [4] показано, что общая деформация образца примерно на порядок меньше, чем в локальных областях матрицы вблизи концентраторов напряжений. На образование одной зоны полиморфного превращения перед фронтом распространения трещины необходимо затратить работу  $A = 2\pi\gamma^2 \cdot w \cdot v$ , где  $\pi\gamma^2$  – объем зоны,  $w$  – работа превращения, отнесенная к атому,  $v$  – объемная доля дисперсных частиц, в которых прошло превращение. По данным ПЭМ, размеры этих зон не больше  $1-2 \times 3-5$  мкм<sup>2</sup>, значения  $A$  лежат в пределах  $(5-10) \cdot 10^{-10}$  Дж, а локальные напряжения, вызывающие мартенситное превращение, составляют десятки МПа.

Интенсивность превращения зависит от состояния структуры, формирующейся при спекании, и, в частности, от величины микронапряжений в кристаллической решетке. Микронапряжения  $\varepsilon = (\Delta d/d)_{\text{ср}}$ , оценивали по уширению интерференционных линий:  $\beta = (B^2 - b^2)^{1/2}$ , где  $B$  и  $b$  – соответственно полуширина линий для образца и эталона.  $\varepsilon = (B^2 - b^2)^{1/2} / 2R \operatorname{tg} \vartheta$ , где  $R$  – радиус гониометра ДРОН-3М (18 см),  $\vartheta = (30-35^\circ)$  – угол отражения,  $\lambda$  Fe [5]. Если принять, что все уширение линий связано только с микродеформацией, то запасенная энергия  $E \approx 1.5 \cdot 10^{-20}$  Дж/ат. Следовательно, ее должно хватить на мартенситное превращение.

Объемная доля моноклинной фазы слабо зависит от пористости (рис. 1 а); в образцах с ПММА ее в 2 раза больше. Твердые МКС затрудняют Т-М-превращение, что подтверждается анализом величины микроискажений (рис. 1 б). В образцах с ПММА они меньше в 2 раза и практически не зависят от пористости. В образцах с МКС микронапряжения растут линейно с увеличением содержания корунда.

При последующем термоциклировании остаточные микронапряжения способствуют Т-М-превращению. На рис. 1 в, г приведены кривые изменения содержания моноклинной фазы в процессе термоциклирования и скорости Т-М-превращения для образцов с МКС. В наиболее термостойких образцах (4 и 8% МКС) скорость Т-М-превращения постоянна. Процесс тетрагонально-моноклинного превращения снижает скорость распространения трещин, эффективно рассеивая энергию. В ЧСДЦ без добавок Т-М-превращение во время термоциклов не идет, что приводит к развитию магистральных трещин. В образцах с 10 и 20% МКС скорость приращения моноклинной фазы очень высока из-за высоких микронапряжений, действующих как спусковой крючок, и за 20 циклов количество ее достигает 70–80%, критического значения для прочности керамики из ЧСДЦ. В образцах с ПММА максимальной термостойкостью обладают самые пористые образцы, в которых медленно растет количество моноклинной фазы, а главным способом релаксации напряжений является выход трещин в сферические поры. Вклад фазового превращения в повышение вязкости разрушения тем значительней, чем больше объемная доля дисперсной фазы, претерпевшей фазовый переход, и удельная работа превращения.

Мартенситное превращение приводит к образованию микротрещин, средний размер которых составляет 0.1–0.2 мкм. В образцах, имеющих максимальную термостойкость (4–8% МКС), при термоциклировании происходит сложная эволюция структуры. При первых циклах вследствие фазового превращения в матрице между микросферами образуются участки с примерно одинаковой плотностью микротрещин. С увеличением количества термоциклов образуется бесконечный пористый кластер. Происходит смена доминирующего механизма рассеяния энергии – "затупление трещин" сферическими порами. Образцы без МКС или с 20% МКС разрушаются распространением магистральных трещин. В первом случае скорость движения трещин высока, разрушение происходит за 20 циклов. В образцах с 20% МКС скорость трещин снижается за счет потери энергии в многочисленных порах.

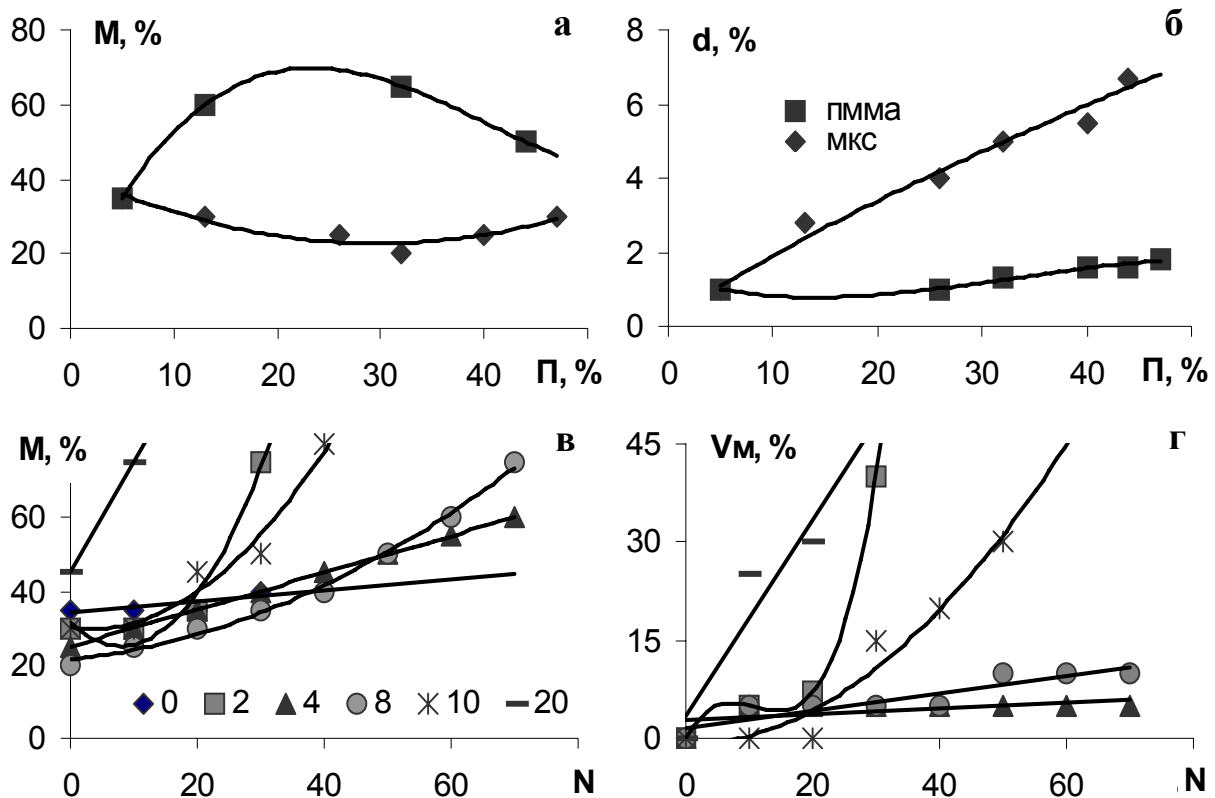


Рис. 1. Зависимость моноклинной фазы (а) и микронапряжений (б) от пористости для ЧСДЦ с МКС и ПММА; зависимость количества моноклинной фазы (в) и скорости ее приращения (г) от числа термоциклов при концентрации МКС от 0 до 20%.

В самых термостойких образцах (4–8% МКС) в первые 30–40 циклов формируется микротрещиноватая структура, обусловленная Т-М мартенситным превращением, а затем подросшие трещины затупляются сферическими порами. Скорость разрыва межзатупленных связей остается одинаково малой до полного разрушения. Основной вклад в увеличение активационного объема вносит Т-М-превращение; в вершинах микротрещин размерами 0.1–0.2 мкм образуются зоны моноклинной фазы. Величина зон превращения совпадает с размерами дилатонов, определенных в работе [6–8].

В образцах ЧСДЦ с ПММА основным механизмом релаксации термических напряжений является взаимодействие микротрещин с матричными и крупными сферическими порами. Невысокая эффективность полиморфных

превращений обусловлена отсутствием структурных элементов, способных создать необходимые локальные напряжения для этого. Термостойкость образцов этой партии обеспечивается высокой пористостью и быстрым образованием пористого бесконечного кластера, эффективно рассеивающего энергию во время термоциклирования.

Оптимальная структура, обеспечивающая высокую термостойкость, имеет следующие параметры: фазовый состав представлен тетрагональной и моноклинной модификациями диоксида циркония (в отношении 5:1) и корундом (4–8%); общая пористость составляет 25–35%. Керамика с такой структурой имеет довольно высокую начальную прочность.

**Литература**

1. Эванс А.Г., Лэнгдон И.Г. Конструкционная керамика. – М.: Металлург, 1980. – 256 с.
2. Регель В.Р., Слуцкер А.И. Кинетическая природа прочности // Физика сегодня и завтра. – Л.: Наука, 1973. – С. 90–176.
3. Ивсен В.А. Феноменология спекания и некоторые вопросы теории. – М.: Металлургия, 1986. – 236 с.
4. Физическая мезомеханика и компьютерное конструирование материалов / Под ред. В.Е. Панина. – Новосибирск: Наука, 1995. – Т. 2. – 317 с.
5. Русаков А.А. Рентгенография металлов. – М.: Металлургия, 1977. – 410 с.
6. Anil V., Matsumoto Roger L.K. Ferroelastic domain switching as a toughening mechanism in tetragonal zirconium oxide // J.Amer.Ceram.Soc. – 1986. – №10. – S. 224–226.
7. Журков С.Н. Дилатонный механизм прочности твердых тел // Физика прочности и пластичности. – Л.: Наука, 1986. – С. 5–10.
8. Петров В.А. Тепловые флуктуации как генератор зародышевых трещин. – Там же. – С. 11–17.