

- β -sialon from kaolinite and halloysite // J. Mater. Sci., 1994. V. 29. no. 10. p. 2611–2619.
4. Швейкин Г.П., Переляев В.А. Переработка минерального и техногенного сырья карботермическим восстановлением // Известия РАН. Серия химическая., 1997. №2. с. 223–245.
5. Анциферов В.Н., Гилев В.Г. Мембранно-пористые материалы из сиалона // Огнеупоры и техническая керамика. 2001. №2. с. 2–8.
6. Zheng J., Forslund B. Carbothermal preparation of β -SiAlON powder at elevated nitrogen pressures // Journal of European Ceramic Society, 1999. V. 19. p. 175–185.
7. Анциферов В.Н., Гилев В.Г., Беккер В.Я., Филимонова И.В. Исследование синтеза сиалона из каолина карботермическим восстановлением и одновременным азотированием // Огнеупоры и техническая керамика. 2000. №10. с. 6–12.
8. Daniel H. Filsinger, Daniel B. Bourrie. Silica to silicon: key carbothermic reactions and kinetics // J. Am. Ceram. Soc., 1990. V. 73. no. 6. p. 1726–1732.
9. Долгушев Н.В., Суворов С.А. Влияние характеристического размера фаз на твердофазные реакции: VII Международная конференция: Высокотемпературная химия силикатов и оксидов. — Санкт-Петербург, 1998. с. 40.
10. Долгушев Н.В., Суворов С.А. Низкоразмерное состояние вещества: свойства, описание, параметризация. — Санкт-Петербург: Издательство Санкт-Петербургского университета, 2001. — 190 с.

УДК 621.762.4

ОСОБЕННОСТИ РАЗРУШЕНИЯ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ КЕРАМИКИ ZrO_2

© В.И. Барбашов, Г.А. Гогоци, канд. физ.-мат. наук Г.Я. Акимов, В.М. Тимченко, Э.В. Чайка

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины

Методами микроиндентирования и изгиба образца с надрезом изучалось влияние нагрузки на индентор F и радиуса V -образного надреза r на коэффициент трещиностойкости K_{IC} керамики $ZrO_2 + 3 \text{ мол. \% } Y_2O_3$. Исследования проводили на материале, состоящем полностью из тетрагональной фазы (Т-фаза), и материале с содержанием Т-фазы в количестве 70–80%. Показано, что для обоих материалов рост F и уменьшение r приводит к снижению K_{IC} . Установлено, что большая чувствительность K_{IC} к изменению F и r наблюдается в образцах с большим содержанием Т-фазы. Обнаруженный эффект объясняется количеством содержащейся Т-фазы, склонной к мартенситному превращению, определяющему величину K_{IC} .

В последнее время заметно возрос интерес к исследованию физико-механических свойств керамических материалов. Причиной актуальности таких исследований является, во-первых, существенный рост объемов производства керамических изделий конструкционного и инструментального назначения и все более расширяющаяся область их применения, а во-вторых, использование в технологии получения керамики нанокристаллических порошков, что приводит к существенному росту не только физико-механических свойств материала, но и, что представляется особенно важным, повышению его стабильности. Последнее обстоятельство способствовало расширению объемов физических исследований, поскольку воспроизводимость механических свойств керамических материалов стала в значительной степени

регулируемым параметром, определяющим сферу их применения [1]. Доказательства этого утверждения можно найти в целом ряде работ, в которых было показано, что использование различных методик и лабораторного оборудования не повлекли за собой заметного разброса экспериментальных данных [2].

В настоящей работе объектом исследования физико-механических свойств служила керамика на основе ZrO_2 , легированного 3 мол. % Y_2O_3 , полученная спеканием нанокристаллических порошков фирмы «Tosoh» с размером кристаллитов менее 30 нм и порошка Вольногорского ГМК с кристаллитами менее 100 нм. Весь цикл изготовления образцов осуществлялся с использованием холодного изостатического прессования и специального режима спекания. Образцы для исследований имели стандартные размеры $3 \times 4 \times 40 \text{ мм}^3$.



Г.Я. Акимов

Методом рентгеновского фазового анализа было установлено, что образцы фирмы «Tosoh» находились в тетрагональной (Т) фазе, в то время как в порошках Вольногогорского ГМК содержание тетрагональной фазы составляло лишь 70–80%, а остальной материал был в моноклинной (М) и кубической (К) фазах.

Методом микроиндентирования и изгибными испытаниями (3- и 4-опорный изгиб образца с надрезом) изучена зависимость коэффициента трещиностойкости K_{IC} от величины внешнего усилия на индентор F и диаметра V-образного надреза d . Индентирование осуществлялось стандартной алмазной пирамидкой Виккерса при значениях F , равных 40–300 МПа. Последующие измерения диагонали отпечатка $2a$ и длины радиальной трещины с позволили с помощью соотношения (1) определить K_{IC} [3]:

$$K_{IC} = 0,018 \left(\frac{E}{H_V} \right)^{0.5} \frac{F}{c^{1.5}}, \quad (1)$$

где: E — модуль упругости, H_V — твердость по Виккерсу.

Изгибные эксперименты по измерению K_{IC} осуществлялись по методике SEVNB, суть которой состоит в нанесении на поверхности образца V-образного надреза глубиной b , равной 0,8–1,6 мм [4]. Заключительным этапом формирования надреза явился процесс шлифовки шаблоном (обычно ис-

пользовались лезвие бритвы), который позволял создать заданный радиус кривизны профиля надреза d . Полученные значения варьировались в интервале 3–200 мкм. В случае трехопорного изгиба величина K_{IC} определялась по формуле [2]:

$$K_{IC} = \frac{3 F_{\max} S_0}{2 B W^{1.5}} \times d^{0.5} g(\alpha), \quad (2)$$

где W — толщина образца, $F_{\max}$ — разрушающая нагрузка, S_0 — расстояние между опорами при испытании,

$$\alpha = \frac{b}{W} = 0,45 \pm 0,55,$$

$$g(\alpha) = \frac{1,99 - \alpha(1 - \alpha)(2,15 - 3,93\alpha + 2,7a^2)}{(1 - 2\alpha)(1 - \alpha)^{1.5}}.$$

Для 4-опорного изгиба соответствующие выражения имеют вид:

$$K_{IC} = \frac{F_{\max}}{B W^{0.5}} \frac{S_0 - S_1}{w} \quad (3)$$

где S_1 — расстояние между нагружающими опорами.

$$\alpha = \frac{b}{W} = 0,2 \pm 0,3,$$

$$y(\alpha) = 1,9887 - 1,326\alpha - \frac{(3,49 - 0,68\alpha + 1,35\alpha^2)(1 - \alpha)\alpha}{(1 + \alpha)^2}.$$

На рис. 1 представлена зависимость K_{IC} для исследуемой керамики от величины нагрузки на индентор. Видно, что для обоих типов керамики рост усилия на индентор до 300 МПа приводит к уменьшению значения K_{IC} в 2,5–3 раза. Полученный результат свидетельствует о качественно иной зависимости $K_{IC}(F)$, наблюдаемой ранее в других высокопрочных поликристаллах, монокристаллах и стеклах [5, 6], для которых $K_{IC} = \text{const}$ в широкой области изменения F .

На рис. 2 приведены зависимости K_{IC} от величины радиуса V-образного надреза, полученные из испытаний на изгиб (отметим, что методы 4- и 3-опорных изгибов дают одинаковые результаты). Как видно на рисунке, указанные зависимости хорошо аппроксимируются линейной функцией в координатах $K_{IC} = f(\sqrt{r})$. Следует отметить большую чувствительность коэффициента трещиностойкости к диаметру надреза для однофазной керамики. Известно [7], что в теории зарождения и роста трещин используются два критерия — силовой и энергетический. Силовой критерий предполагает выполнение следующего условия: локальное напряжение в устье трещины σ , должно превосходить напряжение теоретической прочности. Характеристикой энергетического критерия является поверхностная энергия γ .

В механике разрушения критерием локального разрушения выступает коэффициент интенсивности напряжения K_{IC} , являющийся па-

Рис. 1. Зависимость коэффициента трещиностойкости K_{IC} от величины приложенного к индентору усилия F :
1 — керамика, содержащая 100% Т-фазы;
2 — керамика, содержащая 70–80% Т-фазы

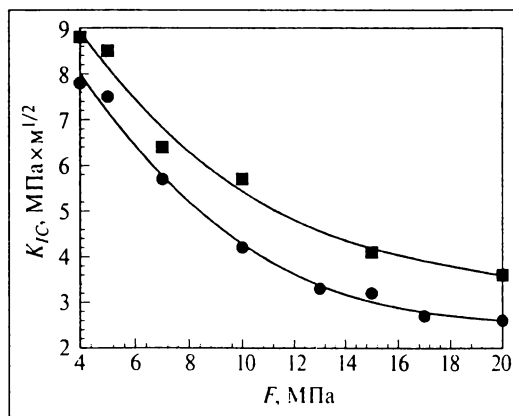
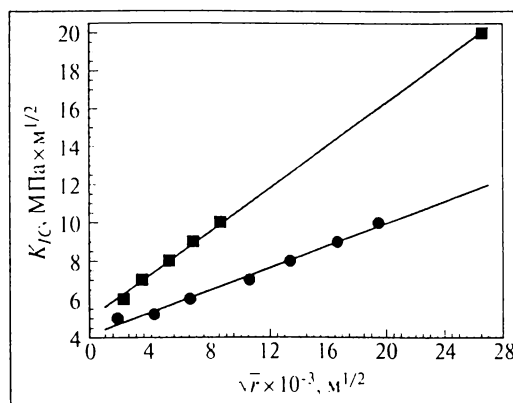


Рис. 2. Зависимость коэффициента трещиностойкости K_{IC} от величины радиуса r V-образного надреза:
1 — керамика, содержащая 100% Т-фазы;
2 — керамика, содержащая 70–80% Т-фазы



раметром прочностных свойств материала. Величина максимального напряжения в вершине трещины определяется соотношением

$$\sigma_{\max} \approx \sigma \sqrt{\frac{c}{r}} \approx \frac{K}{\sqrt{r}}, \quad (4)$$

где c — длина трещины, σ — внешнее напряжение, r — радиус кривизны кончика трещины.

Распространение трещины будет происходить при условии

$$K \geq K_{\text{кр}} \equiv \sigma_0 \sqrt{r}, \quad (5)$$

где $\sigma_0 = 0,1E$ — напряжение теоретической прочности.

Моделирование V-образным надрезом профиля трещины позволяет установить зависимость между радиусом закругления (при неизменной глубине надреза) и вязкостью разрушения K_{IC} , определяемой для случая нормального воздействия внешнего напряжения на края трещины.

Анализируя полученные зависимости, можно сделать вывод, что методика испытаний на изгиб позволяет получить качественно совпадающие с теорией зависимости $K_{IC} = f(r)$. Этот результат свидетельствует об отсутствии или незначительном влиянии релаксационных процессов как по краям трещины (отсутствие пластической деформации), так и в ее устье. Разная чувствительность для различных партий образцов обусловлена, по-видимому, различным фазовым составом. Известно, что воздействие механических напряжений активирует проявление механизма трансформационного упрочнения. Для кристаллов частично стабилизированного диоксида циркония (ЧСДЦ) это связано с активизацией перехода из тетрагональной в моноклинную фазу. Наиболее интенсивно этот процесс будет происходить в устье трещины — месте наибольшей концентрации внешних напряжений. В рамках этой модели большая чувствительность будет наблюдаться в образцах, имеющих больший процент тетрагональной фазы, что и наблюдается в эксперименте.

Обращает на себя внимание еще одна особенность приведенных зависимостей $K_{IC} = f(r)$ (рис. 2). При экстраполяции $r \rightarrow 0$ значения K_{IC} для обоих материалов примерно одинаковы и равны $4,7 \pm 0,5 \text{ МПа}\sqrt{\text{м}}^{1/2}$. Этот результат также находит свое объяснение в рамках используемой модели: при значениях r , меньших диаметра кристаллитов, роль концентрации тетрагональной фазы как упрочняющего фактора минимальна.

Качественное соответствие полученных результатов с теоретической моделью, используемой в механике разрушения (5), свидетельствует о том, что процессы зарождения и роста уже имеющихся на поверхности образца трещин существенно затруднены. Этот вывод следует из того очевидного факта, что в

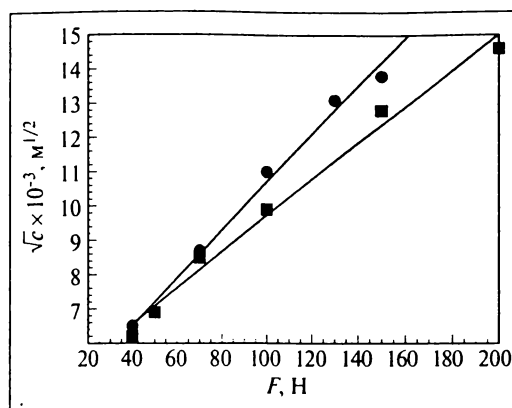


Рис. 3. Зависимость длины трещины от величины приложенного к индентору усилия F :
1 — керамика, содержащая 100% Т-фазы;
2 — керамика, содержащая 70–80% Т-фазы

керамических материалах радиус кончика трещины примерно равен α -межатомному расстоянию. А в отсутствие пластической деформации этот параметр должен оставаться неизменным. Следовательно, в экспериментах не должна была наблюдаться зависимость коэффициента вязкости разрушения от радиуса закругления V-образного надреза, поскольку во всех случаях $r \gg a$. Блокирование процессов зарождения и распространения микротрещин может происходить в керамике из ЧСДЦ только механизмом трансформационного упрочнения. В вершинах микротрещин под действием механических напряжений происходит переход тетрагональной фазы в моноклинную фазу, имеющую больший объем, что существенно изменяет условия роста трещины. По этой же причине затруднен процесс зарождения трещин на изогнутой поверхности образца, что доказано прямыми экспериментами [8].

Другим важным результатом настоящих исследований является установление факта зависимости коэффициента вязкости разрушения K_{IC} от величины усилия, приложенного к алмазному индентору. На рис. 3 представлена зависимость длины трещины от усилия F , которая в координатах $c = f(F^2)$ хорошо аппроксимируется прямыми линиями.

Аналогичный характер зависимости длины трещины от приложенной нагрузки следует из модели устойчивого развития трещины [7]:

$$c = \frac{P^2}{2\pi E \gamma}, \quad (6)$$

где P — две сосредоточенные растягивающие нагрузки, прикладываемые к краям трещины.

При достижении критического значения величины нагрузки происходит рост трещины. При этом трещина развивается постепенно, а ее длина будет пропорциональна квадрату нагрузки, что и наблюдается в эксперименте (см. рис. 3).

Противоречащая модельным представлениям зависимость коэффициента вязкости разрушения K_{IC} , являющегося парамет-

ром материала, от величины усилия, прикладываемого к индентору, дает основание сделать вывод о проблематичности использования метода микроиндентирования для изучения K_{IC} ЧСДЦ.

Наблюдаемая аномальная зависимость распространения трещин наблюдается и при исследовании их геометрии. Известно, что в ЧСДЦ «радиальные» трещины располагаются по глубине внедрения алмазного индентора. Столь значительные отличия в механизме трещинообразования в диоксиде циркония по сравнению с другими материалами объясняются только в рамках механизма, предполагающего активацию фазового перехода не только в устье трещины (Т–М переход), но и в зоне, находящейся непосредственно под индентором. Создаваемая величина квазигидростатического дав-

ления составляет ~10 ГПа, что превышает давление полиморфного перехода из моноклинной в ромбическую фазу (4 ГПа). Поскольку образцы находились преимущественно в тетрагональной фазе, то можно предположить, что в зоне под индентором возможно проявление Т–К фазового перехода, сопровождаемого также некоторым уменьшением объема.

В заключение необходимо отметить, что метод микроиндентирования с определенными допущениями может быть использован при исследовании прочностных свойств керамики из ЧСДЦ при условии выполнения экспериментов при $F = \text{const}$. Но даже в этом случае полученные данные будут носить скорее качественный характер. Возможность использования этого метода должна быть обоснована дальнейшими экспериментами.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Гусев А.И. // УФН Т. 168. №1. С. 55 (1998).
2. Гогощи Г.А. // Огнеупоры и техническая керамика 1998, №1, С. 7.
3. Miyoshi T. et al., // Trans. Jap. Soc. Mech. Eng. V. 51A. P. 2489 (1989).
4. Nishida T., Hanaki Y., Pezzotti G. // J. Amer. Ceram. Soc. V. 77. N 2. P. 606 (1994).
5. Anstis G.R., Chantikul P., Lawn B.R., Marshall D.B. // J. Amer. Ceram. Soc. V. 64. N 9. P. 333 (1981).
6. Пятахин Л.И., Валько А.Г., Папилов И.И. Определение вязкости разрушения методом индентирования: Обзор. — М.: ЦНИИатоминформ, 1987.
7. Владимиров В.И. Физическая природа разрушения металлов. — М.: Металлургия, 1984.
8. Marshall D.B. James M.R. // J. Amer. Ceram. Soc. V. 63. N 3. P. 215 (1986).

УДК 537.311.3:546.883

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В СИСТЕМЕ $\text{MgO}-\text{La}_3\text{TaO}_7$ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

© Канд. хим. наук А.П. Пивоварова, д-р техн. наук В.И. Страхов

Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(Технический университет)



А.П. Пивоварова

По результатам рентгенофазового и ИК-спектроскопического анализов построена диаграмма состояния системы $\text{MgO}-\text{La}_3\text{TaO}_7$ при температурах выше 1200°C. Установлено образование соединения $\text{LaMg}_{2/3}\text{Ta}_{1/3}\text{O}_3$ со структурой перовскита, с параметром кубической элементарной ячейки $a = 7,998 \pm 0,005 \text{ \AA}$. Соединение плавится конгруэнтно при температуре 1900°C.

Тройная система $\text{MgO}-\text{La}_2\text{O}_3-\text{Ta}_2\text{O}_5$ представляет интерес с точки зрения получения новых керамических материалов с ценными техническими свойствами, так как известно, что танталаты щелочноземельных и РЗЭ, а также соответствующие оксиды обладают высокой тугоплавкостью, повышенной

химической и радиационной стойкостью, низкими диэлектрическими потерями, являются хорошими изоляторами. Однако сложные танталаты щелочноземельных и РЗЭ изучены недостаточно, а данные по фазообразованию в системе $\text{MgO}-\text{La}_2\text{O}_3-\text{Ta}_2\text{O}_5$ в литературе полностью отсутствуют.