

05;12

Негуковское поведение пористого диоксида циркония при активной деформации сжатием

© С.Н. Кульков, В.И. Масловский, С.П. Буякова, Д.С. Никитин

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,
634021 Томск, Россия

(Поступило в Редакцию 18 мая 2001 г.)

Исследовано деформационное поведение керамики на основе частично стабилизированного диоксида циркония $ZrO_2(Y_2O_3)$ с разной морфологией порового пространства. Обнаружен эффект механической неустойчивости сформированных в процессе синтеза керамики стержневых и пластинчатых структур, что наряду с чисто упругим поведением керамики и процессом накопления микроповреждений при активной деформации сжатием обеспечивает существенную деформацию пористой структуры без разрушения материала и соответственно более широкий спектр применения пористых керамических материалов.

1. Введение

К пористым материалам в последнее время обращено повышенное внимание исследователей. Это объясняется широким спектром областей применения материалов с развитой структурой пор (рабочие элементы фильтров для очистки и разделения жидкостей и газов, носители катализаторов, теплоизоляционные конструкции и т. д.) [1,2]. Высокие химическая и коррозионная стойкость неметаллических соединений — керамик ставят их в приоритетное положение в сравнении с металлами и высокомолекулярными соединениями при разработке пористых конструкций, функционирующих в химически агрессивных средах и при повышенных температурах. Инертность большинства видов керамик к биологической среде позволяет успешно использовать их и для изготовления пористых конструкций, имплантируемых в организм (эндопротезы костной ткани, носители дозированной подачи лекарственных препаратов).

Синтез пористых материалов с необходимым комплексом свойств требует детального исследования закономерностей формирования физико-механических характеристик в зависимости от особенностей структуры. В большей степени это касается керамических материалов, поскольку наличие пористости приводит, как правило, к катастрофическому снижению механической прочности вследствие ограниченной возможности релаксации концентратов напряжений при их нагружении, так как в керамиках практически отсутствует возможность для движения дислокаций. При этом значительный интерес представляют данные о механизмах макродеформирования керамики с разной морфологией поровой структуры.

Изучение механического поведения пористых керамических материалов представляет интерес и с чисто научной точки зрения вследствие гетерофазного состояния материала, поскольку в зависимости от разных практических задач распределение пористости по размерам и ее интегральная величина могут вырваться в очень широких пределах.

Одним из перспективных материалов для изготовления пористых конструкций является диоксид циркония, характеризующийся высокой прочностью и вязкостью разрушения, коррозионной стойкостью, стойкостью к химически активным средам, отсутствием обменных реакций со структурами организма. Данная керамика, содержащая контролируемое количество пор, может сохранять прочностные характеристики, определяемые трансформационным упрочнением [4].

Настоящая работа посвящена исследованию влияния пористости различной морфологии на механическое поведение керамики на основе частично стабилизированного диоксида циркония при активной деформации сжатием.

Методика эксперимента

В качестве объекта исследований использовались образцы керамики с пористостью от 10 до 60% на основе ZrO_2 частично стабилизированного 3% mol Y_2O_3 со средним размером пор, соизмеримым с размером зерна и со средним размером пор, значительно (на несколько порядков) превышающим размер зерна. Образцы изготавливались методом порошковой металлургии путем прессования и последующего спекания ультрадисперсного порошка керамики в интервале температур 1200–1600°C, чем обеспечивалась различная конечная пористость образцов со средним размером пор, соизмеримым со средним размером зерна. Для получения более крупных пор в порошок добавлялись легко выгорающие частицы порообразования (канифоли, парафина).

Испытания образцов на сжатие осуществлялись на испытательной машине «INSTRON-1185» с постоянной скоростью нагружения $3 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. При этом фиксировались кривые нагружения, по которым определяли предел прочности и относительную деформацию материала.

Результаты эксперимента и обсуждение

На рис. 1 представлены диаграммы напряжение–деформация керамики с разной пористостью со средним размером пор, соизмеримы с размером зерна и со средним размером пор, значительно превышающим средний размер зерна. Видно, что увеличение объема пространства, занимаемого порами в структуре керамики, приводит к появлению множественных микроповреждений в процессе деформирования, причем тем большим, чем больше величина пористости. Этот процесс проявляется на диаграммах нагружения в виде резких падений напряжения вследствие микрорастрескивания, при этом микротрещины останавливаются на порах и материал восстанавливает способность к упругому деформированию. Область появления микрорастрескивания с увеличением пористости смещается в область больших деформаций и становится более протяженной. Диаграммы деформирования керамики с пористостью более 20% имеют прогиб вниз, что совершенно не характерно для кривых нагружения спеченных материалов.

Из рисунка видно, что наклоны кривых $\sigma = f(\varepsilon)$ на стадии активного нагружения до появления микрорастрескивания изменяются в зависимости от величины пористости. При этом характерной особенностью этих кривых является наличие участков с разным наклоном, который изменяется в зависимости от вида пористости и размера пор. Такие зависимости могут быть описаны степенной функцией вида $Y = bX^k$, причем как для процесса, связанного с деформацией, так и для процесса, связанного с прессованием пористого тела, проявление которого можно ожидать в данной системе. В этом

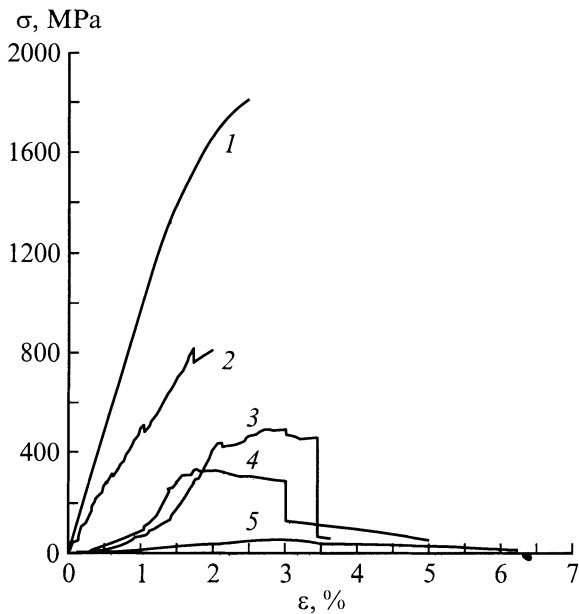


Рис. 1. Диаграммы деформирования керамики. 1, 2, 5 — пористость соизмерима с размером зерна; 3, 4 — значительно превышающая размер зерна. Объем пространства в керамике, занимаемого порами: 1 — 10, 2 — 15, 3 — 23, 4 — 29, 5 — 60%.

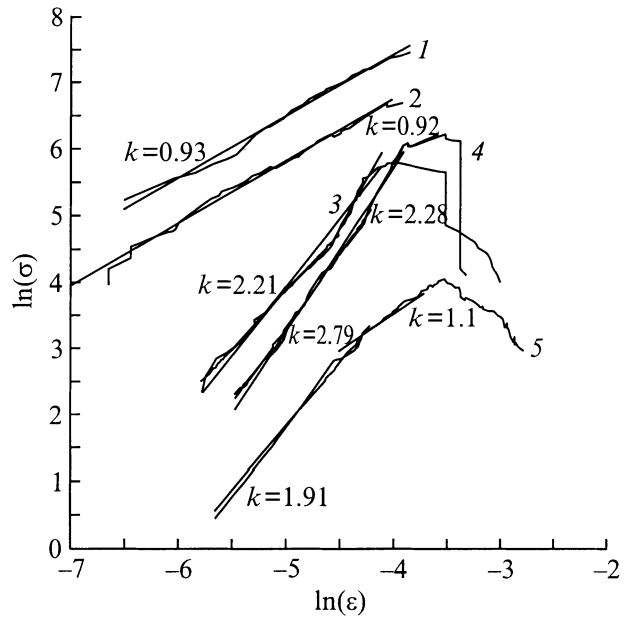


Рис. 2. Диаграммы деформирования в логарифмических координатах. Обозначения те же, что и на рис. 1.

случае величина показателя степени k определяется тем, какой из процессов — прессование или пластическое формоизменение — является определяющим в данном материале. Для чисто упругого деформирования $k = 1$, для пластической деформации $k < 1$, а для процесса прессования $k > 1$.

На рис. 2 приведены зависимости $\sigma = f(\varepsilon)$ в логарифмических координатах. Видно, что диаграммы керамики с пористостью более 20% преобразуются в несколько прямолинейных участков и соответственно имеют несколько величин k , причем чем больше пористость, тем большее число линейных участков может быть выделено.

На рис. 3 приведены измеренные по наклонам прямолинейных участков все показатели степени k уравнения деформирования при сжатии керамики со средним размером пор, соизмеримым со средним размером зерна от величины пористости. Видно, что экспериментальные значения k хорошо ложатся на три прямые, при этом существует критическое значение пористости, при котором характер деформирования пористого тела принципиально изменяется — появляется второй показатель степенной функции со значением, существенно большим, чем в исходном состоянии. Скорее всего, это связано с изменением характера распределения пор — от изолированных пор к непрерывной структуре пор. При этом материал фактически разделяется на две подсистемы, по-разному деформирующиеся под действием внешнего нагружения.

Для материалов с крупной пористостью характерен иной вид зависимости k от пористости: чем меньше ее величина, тем в среднем больше показатель степенной функции, экспоненциально уменьшающийся с ростом пористости (рис. 4). При этом, хотя и из-за случайности процесса микроразрушения подобных материалов

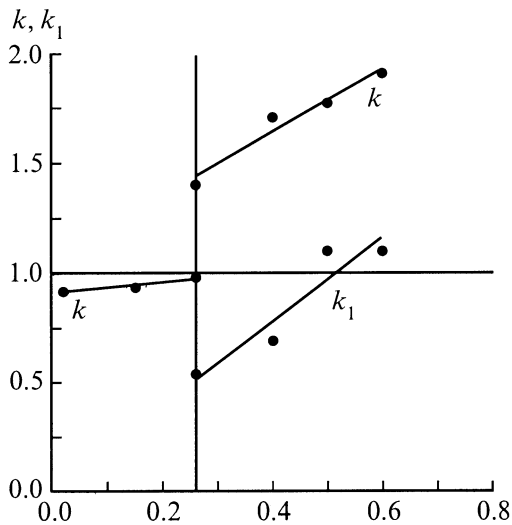


Рис. 3. Зависимость показателя степени уравнивания деформирования от объема пространства, занимаемого порами, для керамики, в которой диаметры зерна и пор примерно одинаковы.

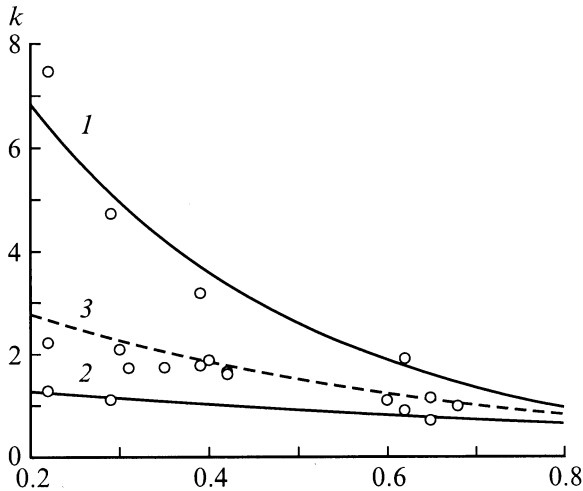


Рис. 4. Зависимость показателя степени уравнивания деформирования от объема пространства, занимаемого порами, для керамики, в которой диаметр зерна существенно больше диаметра пор. $Y = 13 \exp(-3.2 \cdot X)$ (1), $1.5 \exp(-1.04 \cdot X)$ (2), $4 \exp(-1.97 \cdot X)$ (3).

измеренные значения k распределены довольно хаотично в координатах k -пористость, в целом они не выходят за аппроксимирующие экспоненциальные кривые.

Анализ поверхностей деформированных образцов показал, что до появления макроастрескиваний на поверхности нет никаких следов перемещения локальных объемов материала, связанного с процессом прессования. Более того, на этой стадии кривые деформирования являются обратимыми по деформации, т.е. процесс деформирования чисто упругий. Это подтверждают прямые металлографические исследования материалов. На

рис. 5 приведено изображение структуры керамики, полученное при наложении снимков структуры материала до нагружения сжатием и после снятия нагрузки при достижении относительной деформации 1.5%. Видно, что наблюдается полное совмещение изображений.

Таким образом, поскольку экспериментально перемещения объемов материала в пространство пор обнаружено не было, то следует считать, что процесс прессования отсутствует и имеет место только упругая деформация — упругое взаимодействие элементарных объемов в пористой структуре. Однако наличие столь высоких значений k от 1.4 до 7.8 при деформировании без следов остаточной деформации является совершенно неожиданным.

Приведенные выше результаты характеризуют отклик образца, представляющего собой деформируемую систему, образованную в результате технологического процесса прессования — спекание, состоящую из большого числа частиц случайной формы, в той или иной степени связанных с соседями, на одноосное нагружение. Наличие конструктивных особенностей в этой системе порождает и характер зависимости $\sigma(\varepsilon)$, фиксируемой в процессе эксперимента и существенно отличающейся от соответствующих изотропному упругому материалу. Эти особенности предполагают для исследования поведения образца анализ возможных механизмов деформации элементов конструкции, образующих испытываемый керамический образец.

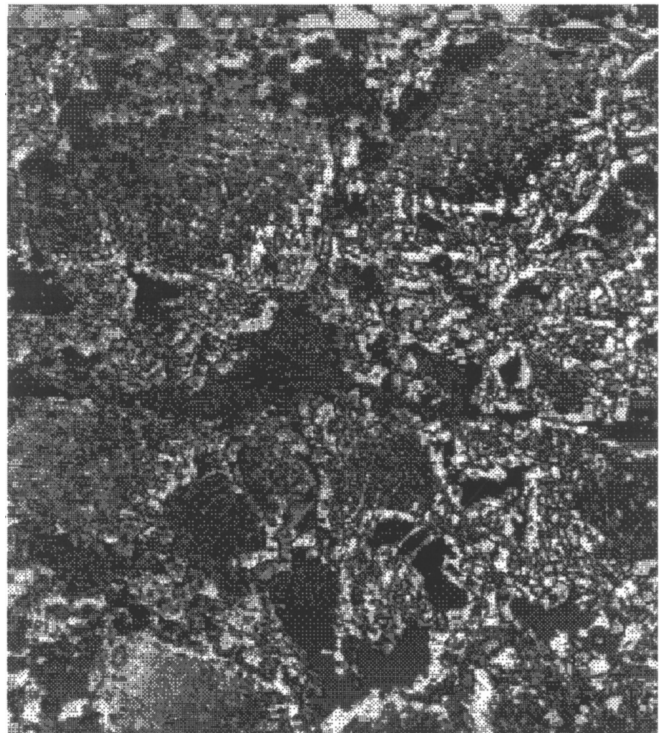


Рис. 5. Изображение структуры керамики $ZrO_2 (Y_2O_3)$ с пористостью 30%, полученное при совмещении снимка структуры образца до нагружения сжатием и после снятия нагрузки достижением относительной деформации 1.5%.

Для пористой циркониевой керамики на начальном этапе деформирования образца выполняется

$$\frac{d\sigma}{d\varepsilon} < E \quad \text{и} \quad \frac{d^2\sigma}{d\varepsilon^2} > 0, \quad (1)$$

что говорит о реализации в структурах образца существенно нелинейных механизмов формирования деформационного отклика на прилагаемую нагрузку. К ним, в частности, можно отнести механизм, опирающийся на известное решение задачи Герца о контакте двух однородных тел [5,6]. Распространяя решение задачи [5] на случай соприкосновения тел произвольной формы, будем иметь, переходя к условным напряжениям,

$$\sigma \approx AE\varepsilon^{3/2}, \quad (2)$$

где A — константа, зависящая от плотности упаковки контактирующих зерен и соотношения их размеров.

Для систем зерен, имеющих линейную или пластинчатую структуру или ослабленные связи с соседями вдоль линий и плоскостей, возможен бифуркационный переход в смежное состояние равновесия, сопровождающееся обратимым изгибом, исчезающим при устранении причин, его вызвавших. Такие структуры, допускающие модельное представление в виде стержня возможны в высокопористых керамиках с ограниченной поверхностью контакта зерен. В силу малых размеров самих зерен и незначительных размеров площади контакта, образовавшихся при спекании, возникающие после потери устойчивости, изгибные напряжения не превосходят предела прочности материала керамики (практически бездефектного в пределах зерна диоксида циркония). Для оценки деформационного отклика таких структур после потери устойчивости (в докритическом состоянии этот отклик описывается законом Гука) рассмотрим известную задачу об эластике Эйлера [7]. Не повторяя исходных положений указанной работы, отметим, что угол поворота, искривляемого при потере устойчивости шарнирно опертого стержня определяется из соотношения

$$\Phi = \int_0^{\pi/2} \frac{d\varphi}{\sqrt{1 - m^2 \sin^2 \varphi}} = \frac{kl}{2};$$

$$\left(\begin{array}{l} \sin \frac{\Theta_0}{2} = m \\ k = \sqrt{\frac{P}{EJ}} \end{array} \right), \quad (3)$$

где P — величина действующей на стержень силы; E — модуль сдвига материала; J — момент инерции поперечного сечения длиной l .

Рассмотрим случай малых m (т.е. незначительных превышений силой критического значения) и разлагая подынтегральную функцию в ряд с учетом членов до m^4 включительно, получим

$$(1 - m^2 \sin^2 \varphi)^{-1/2} \approx 1 + \frac{m^2}{4} + \frac{9}{64} m^4 - \frac{m^2}{4} \cos 2\varphi - \frac{3}{16} m^4 \cos 2\varphi + \frac{3}{64} m^4 \cos 4\varphi \quad (4)$$

и соответственно уравнение для m

$$\left(1 + \frac{m^2}{4} + \frac{9}{64} m^4 \right) \pi = kl, \quad (5)$$

имеющее решение

$$m^2 \approx 4 \left(\frac{kl - \pi}{\pi} \right). \quad (6)$$

Учитывая, что перемещение подвижного торца стержня [7] в два раза больше перемещения его середины, получим для относительной деформации стержня в закритической области

$$\Delta\varepsilon = 1 - \frac{2}{kl}(2\varepsilon - \Phi), \quad \text{где} \quad \varepsilon = \int_0^{\pi/2} \sqrt{1 - m^2} \sin \varphi d\varphi. \quad (7)$$

Разлагая подынтегральную функцию в ряд и проводя необходимые преобразования, получим

$$\frac{\Delta\bar{P}}{P_1} = \frac{\Delta\varepsilon}{2}, \quad \text{где} \quad \Delta P = P - P_1, \quad P_1 = \frac{\pi^2 EJ}{l^2} \quad (8)$$

или

$$\frac{\Delta P}{S} = \Delta\sigma = \frac{P_1}{2S} \Delta\varepsilon = \frac{\sigma_1}{2} \Delta\varepsilon, \quad (9)$$

где под $\Delta\varepsilon$ понимается дополнительная деформация, обусловленная закритическим изгибом; S — площадь сечения стержня.

Если (8) записать в виде

$$\Delta\sigma = E \frac{\varepsilon_1}{2} \Delta\varepsilon, \quad (10)$$

то видно, что при потере устойчивости деформации, обусловленные превышением нагрузки над критической, линейно зависят от приращения напряжений, но будут иметь порядок, в $(2/\varepsilon_1)$ раз больший, чем деформация в соответствии с законом Гука.

Оценим возможность обратимого процесса упругой потери устойчивости возникающих в керамике "стержневых" структур с позиций их прочностных характеристик. Используя известные приближения технической теории стержней, запишем выражение для максимальных напряжений, возникающих в стержне при его закритическом изгибе,

$$\sigma = \frac{P}{S} \pm \frac{M_{\max}}{W} = \frac{P}{S} \pm \frac{PY_{\max}}{W}. \quad (11)$$

Здесь P — действующая сила, S — площадь поперечного сечения стержня, M — изгибающий момент, W — момент сопротивления, Y_{\max} — максимальное поперечное отклонение стержня. Используя полученные выше соотношения и выражение для Y_{\max} из [7], получим условие прочности при сжатии

$$\pm \frac{P^*}{F} \left(1 \pm \frac{2\sqrt{2}l}{\pi} \frac{E}{W} \sqrt{\Delta\bar{P}} \right) \leq \sigma_b. \quad (12)$$

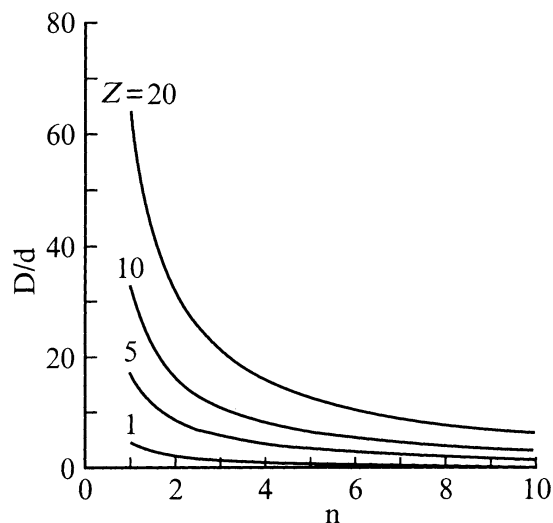


Рис. 6. Области значений D/d , в которых проявляется механическая неустойчивость в зависимости от числа частиц в печенке n для критической деформации $\Delta\varepsilon = 1\%$.

Примем

$$\sigma_b = \frac{\sigma_{th}}{Z} = \frac{E}{\pi^2 Z}, \quad (13)$$

тогда, рассматривая стержень, состоящий из n частиц диаметром D , спекшихся по площадкам диаметром d , получим условие прочности

$$\pm \frac{\pi^4}{16} \left(V^2 \pm \frac{16\sqrt{2}}{\pi} V\sqrt{P} \right) \leq \frac{1}{Z}, \quad (14)$$

где

$$V = \frac{d}{nD}.$$

В этом случае, например, для критической деформации $\Delta\varepsilon = 1\%$ можно определить соответствующие области значений d/d , в которых материал деформируется без разрушения, но с потерей устойчивости, и область значений D/d , где происходит его разрушение. Семейство таких кривых, делящих плоскость $D/d - n$ на указанные выше области для разных значений Z , представлено на рис. 6, где область значений $D/d - n$, при которых материал не разрушается, находится выше кривых, а область, где материал разрушается, — ниже.

Таким образом, в соответствии с этими оценками даже при потере устойчивости малозвенных ($n = 2, 3, 4, \dots$) стержневых структур при достаточно малых D/d возможна их значительная макродеформация как структурных элементов, осуществляемая в упругой области, что и наблюдается экспериментально.

Список литературы

- [1] Пористая конструкционная керамика / Под ред. Красулина Ю.Л. М.: Metallургия, 1980. 99 с.
- [2] Анциферов В.Н., Пещеренко С.Н. // Физическая мезомеханика. 1999. № 8. С. 66–73.
- [3] Evans A.G., Cannon R.M. // Acta Metall. 1986. Vol. 34. N 5. P. 761–800.
- [4] Буякова С.П., Хан Вей, Мельников А.Г., Кульков С.Н. // Письма в ЖТФ. 1999. Т. 25. Вып. 17. С. 44–48.
- [5] Ландау Л.Д., Лифшиц К.М. Теория упругости. М.: Наука, 1987. 247 с.
- [6] Амен-Заде Ю.А. Теория упругости. М.: Высшая школа, 1971. 288 с.
- [7] Работнов Ю.Н. Механика деформируемого твердого тела. М.: Наука, 1979. 744 с.