



ИМТ МАТЕРИАЛОВ И ТЕХНОЛОГИЙ

Керамические материалы на основе диоксида циркония

А.О. Жигачев, к.ф.-м.н.
Ю.И. Головин, д.ф.-м.н., профессор
А.В. Умрихин, к.ф.-м.н.
В.В. Коренков, к.ф.-м.н., доцент
А.И. Тюрин, к.ф.-м.н., доцент
В.В. Родаев, к.ф.-м.н.
Т.А. Дьячек

Под общей редакцией
заслуженного деятеля науки РФ,
профессора Ю.И. Головина

ТЕХНОСФЕРА
Москва
2018

УДК 666.3
ББК 30.3
К-36

**К-36 Керамические материалы на основе диоксида циркония
/ Жигачев А.О., Головин Ю.И., Умрихин А.В., Коренков В.В.,
Тюрин А.И., Родаев В.В., Дьячек Т.А.
Под общей редакцией Ю.И. Головина.
Москва: ТЕХНОСФЕРА, 2018. – 358 с. ISBN 978-5-94836-529-9**

Использование бадделеита особенно важно в рамках программы импортозамещения и повышения конкурентоспособности отечественной продукции.

В книге обобщены данные по возможному химическому составу, кристаллической и микро-структуре, а также свойствам керамических материалов на основе диоксида циркония. Рассмотрены наиболее развитые технологии получения этих керамик и композитов на их основе. Особое внимание уделено состоянию и перспективам практического применения циркониевых керамик в Российской Федерации. Монография состоит из четырех частей, каждая из которых освещает определенную область вопросов, связанных с керамическими материалами. Проведено детальное сравнение достоинств и недостатков керамики на основе диоксида циркония с существующими аналогами. Авторами приведен ряд оригинальных результатов по синтезу и исследованию физико-механических свойств наноструктурных инженерных циркониевых керамик на основе отечественного сырья – природного минерала бадделеита, который в 6–7 раз дешевле традиционного циркониевого сырья (синтетического диоксида циркония), закупаемого сейчас за рубежом.

Книга написана коллективом авторов, имеющих опыт в области создания, исследования и реализации материалов и изделий на основе как химически чистого диоксида циркония, так и природного бадделеита с примесями. Рабочая группа включает в себя специалистов-материаловедов и технологов, представляющих две компании – НИИ «Нанотехнологии и наноматериалы» Тамбовского государственного университета имени Г.Р. Державина и совместное российско-американское предприятие ООО «Циркоа-РУС» – подразделение компании Zircos Inc., которая вот уже в течение 65 лет разрабатывает и изготавливает изделия на основе диоксида циркония и на данный момент является лидером в производстве широкого спектра продуктов для различных отраслей индустрии. Миссия ООО «Циркоа-РУС» состоит в поставке циркониевой керамики высокого класса, которая позволит российской промышленности расширить границы существующих технологий.

Книга будет интересна широкому кругу читателей: от студентов естественно-научных специальностей до инженеров, технологов и медицинских работников, связанных с практическим применением циркониевой керамики.

Разработка методов синтеза, получение и подготовка оригинальных керамических образцов на основе бадделеита выполнены **при поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 16-19-10405)**. Отработка методик исследования и определение физико-механических характеристик осуществлены **при поддержке гранта Министерства образования и науки Российской Федерации (проект № 16.2100.2017/ПЧ)**.

УДК 666.3
ББК 30.3

© 2018, Жигачев А.О., Головин Ю.И., Умрихин А.В., Коренков В.В.,
Тюрин А.И., Родаев В.В., Дьячек Т.А.

© 2018, АО «РИЦ «ТЕХНОСФЕРА», оригинал-макет, оформление

ISBN 978-5-94836-529-9

Оглавление

Предисловие	7
-------------------	---

ЧАСТЬ I

ДИОКСИД ЦИРКОНИЯ КАК ОСНОВА СОВРЕМЕННЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

ГЛАВА 1. КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ	12
1.1. Краткая история развития технологии керамики	12
1.2. Современные керамические материалы	16
1.3. Классификация керамических материалов	18
1.4. Особенности керамических материалов на основе диоксида циркония	25
<i>Список литературы к главе 1</i>	32
 ГЛАВА 2. СОСТАВ И ТИПЫ МИКРОСТРУКТУР КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ZrO_2	 36
2.1. Полностью стабилизированная структура	36
2.2. Частично стабилизированная структура	41
2.3. Поликристаллический тетрагональный диоксид циркония	44
2.4. Волокнистые керамические материалы	48
<i>Список литературы к главе 2</i>	49
 ГЛАВА 3. ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ZrO_2 КЕРАМИК	 54
3.1. Огнеупоры	56
3.1.1. Кирпичи, пластины, трубы из зернистой (пористой) керамики, элементы свода печи, блоки горелок	57
3.1.2. Тигли	59
3.1.3. Стаканы-дозаторы и плиты шиберных затворов для непрерывной разливки стали	61
3.2. Инженерная керамика	63
3.2.1. Вкладыши (втулки) для буровых насосов	64
3.2.2. Элементы запорной арматуры	66
3.2.3. Мелющие тела	66
3.2.4. Экструзионные матрицы	68
3.2.5. Медицинская керамика (биокерамика)	68



3.3. Функциональная керамика	70
3.3.1. Кислородные датчики	70
3.3.2. Твердооксидные топливные элементы	72
3.4. Основные рынки	74
<i>Список литературы к главе 3</i>	75

ЧАСТЬ II

МЕТОДЫ И ТЕХНОЛОГИИ СИНТЕЗА ЦИРКОНИЕВОЙ КЕРАМИКИ

ГЛАВА 4. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРОШКОВ	79
4.1. Химические способы	79
4.1.1. Гидротермальный синтез	80
4.1.2. Метод соосаждения гидроксидов	85
4.1.3. Золь-гель метод	85
4.1.4. Газофазный синтез	89
4.1.5. Микроэмульсионный синтез	92
4.2. Механохимический способ	94
4.3. Термохимический способ получения ZrO_2	100
<i>Заключение</i>	105
<i>Список литературы к главе 4</i>	106
ГЛАВА 5. ФОРМОВАНИЕ ИЗДЕЛИЙ	109
5.1. Сухое прессование	110
5.2. Прессование с использованием ультразвука	112
5.3. Горячее прессование	113
5.4. Изостатическое прессование	116
5.5. Формование экструзией	121
5.6. Литье под давлением	122
5.7. Шликерное литье	123
5.8. Быстрое прототипирование — 3D-печать	125
5.9. Электроформование	126
5.10. Получение объемной высокопористой керамики	139
<i>Список литературы к главе 5</i>	151
ГЛАВА 6. СПЕКАНИЕ КЕРАМИКИ	155
6.1. Традиционное спекание в печах	155
6.2. Микроволновое спекание	161
6.3. Гибридное спекание	164
6.4. Искровое плазменное спекание	166
<i>Список литературы к главе 6</i>	169



ЧАСТЬ III

СВОЙСТВА ЦИРКОНИЕВЫХ КЕРАМИК

ГЛАВА 7. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦИРКОНИЕВЫХ КЕРАМИК	173
7.1. Термомеханические свойства	173
7.1.1. Кратковременная прочность керамик при служебной температуре	173
7.1.2. Температура деформации под нагрузкой	175
7.1.3. Ползучесть циркониевых керамик при высоких температурах	177
7.2. Теплофизические свойства	179
7.2.1. Теплоемкость керамик на основе диоксида циркония	179
7.2.2. Теплопроводность керамических материалов	181
7.2.3. Температуропроводность циркониевых керамик	189
7.2.4. Термическое расширение керамик	189
7.3. Термические свойства	194
7.3.1. Огнеупорность	196
7.3.2. Термостойкость	197
7.3.3. Термическое старение циркониевых керамик	202
7.4. Новые подходы и методы термографической диагностики и контроля ...	205
7.4.1. Аппаратура и методы	207
7.4.2. Определение кинетических теплофизических характеристик	211
7.4.3. Контроль оболочек, трубопроводов, сосудов с помощью точечного нагрева	215
7.5. Электрические свойства	219
7.6. Коррозионно-химические свойства диоксида циркония	222
Заключение	224
<i>Список литературы к главе 7</i>	225
ГЛАВА 8. СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРО- И НАНОМЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТВЕРДЫХ ТЕЛ	231
8.1. Введение	231
8.2. Локальные методы силового тестирования	234
8.3. Инструментальное индентирование — метод Оливера — Фарра	238
8.4. Масштабный эффект в твердости	245
8.5. Динамическое наноиндентирование — метод CSM	248
8.6. Одноосное деформирование микростолбиков	251



8.7. Наноструктурная керамика	253
8.8. Краткая теория хрупкого разрушения. Трещинообразование в хрупких материалах	256
8.9. Трение и износ в керамиках	274
<i>Список литературы к главе 8</i>	278

ГЛАВА 9. ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

ЦИРКОНИЕВЫХ КЕРАМИК	291
9.1. Механические свойства традиционной TZP керамики	291
9.2. Основные свойства бадделеитовой Са-TZP керамики	295
9.3. Роль примеси SiO ₂ в бадделеите	306
<i>Список литературы к главе 9</i>	307

ЧАСТЬ IV

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ZrO₂

**ГЛАВА 10. КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ
ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ С ОБЪЕМНЫМ**

НАПОЛНИТЕЛЕМ	312
10.1. Композиционные материалы с дисперсным наполнителем	313
10.2. Термические микронапряжения и упрочнение композиционных материалов	317
10.3. Дисперсные композиционные материалы на основе диоксида циркония	322
<i>Список литературы к главе 10</i>	333

**ГЛАВА 11. КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ZrO₂
С 2D И 1D НАПОЛНИТЕЛЯМИ**

11.1. Композиционные материалы с пластинчатым наполнителем	336
11.2. Композиционные материалы с волокнистым наполнителем	345
11.3. Заключение	351
<i>Список литературы к главе 11</i>	353

Заключение	356
-------------------------	-----

Предисловие

Развитие науки, растущие потребности техники и появившиеся в последние несколько десятков лет возможности нанотехнологий привели к созданию огромного количества принципиально новых материалов и к существенному улучшению характеристик уже существующих. Появились новые классы наноматериалов (в частности, низкоразмерные — 0-мерные, 1-мерные и 2-мерные), многочисленные усовершенствованные металлические сплавы конструкционного, инструментального и специального назначений, новые полимеры и керамики с уникальными свойствами (в частности, проводящими и сверхпроводящими, магнитными, оптическими), композиты с металлическими, полимерными и керамическими матрицами (в том числе с наноразмерными наполнителями).

Скачок в развитии керамических материалов следует отметить отдельно. В середине XX века под словом «керамика» подразумевали в большинстве случаев твердые неметаллические системы преимущественно на основе различных силикатов (фарфор, фаянс, строительная керамика) и огнеупоры (магнезит, корунд). Сегодняшние представления о керамиках намного шире, что не в последнюю очередь вызвано созданием целого класса керамических материалов, не существовавших в середине прошлого века и обладающих разнообразными служебными свойствами: электрическими, магнитными, оптическими, механическими, термическими, химическими и биомедицинскими.

Отдельного внимания заслуживает современная высокотехнологичная керамика на основе диоксида циркония (ZrO_2), которая может быть использована в разных областях благодаря уникальному сочетанию свойств и возможности точного контроля структуры. Этот материал, к сожалению, известен и применяется в России преимущественно как огнеупорная керамика, тогда как возможные сферы его использования намного шире. Здесь можно перечислить лишь некоторые из них: стоматологические и ортопедические протезы, запорная арматура для хими-

ческой и металлургической промышленности, гильзы нефтяных насосов, вращающиеся уплотнения и подшипники, рабочие тела для шаровых мельниц, компоненты твердотельных топливных ячеек, датчики содержания кислорода в выхлопных газах и расплавленной стали. Отчасти такое положение дел обусловлено недостатком знаний и опыта разработки и производства таких материалов у инженерных работников, занятых в керамической индустрии. Другим тормозом более активного освоения циркониевой керамики в России является высокая стоимость сырья — химически чистого синтетического диоксида циркония, в основном импортируемого из зарубежья. Вследствие этих и других объективных и субъективных причин большинству специалистов кажется малооправданным масштабное применение циркониевой керамики в современных экономических условиях.

В настоящей монографии сделана попытка познакомить российского читателя с текущими и потенциальными применениями керамики на основе ZrO_2 , с особенностями структуры и свойств, с ее сильными и слабыми сторонами, а также с возможностями использования отечественной сырьевой базы для производства циркониевой керамики.

Особое внимание уделено разработанным авторами новым инженерным керамикам на основе отечественного минерального сырья — бадделеита, позволяющего обеспечить импортозамещение более дорогого (в 6—7 и более раз) синтетического диоксида циркония без ухудшения прочностных и служебных характеристик. Высокого качества керамики на основе бадделеита удастся добиться путем оптимизации всей технологической цепочки, но главным образом за счет перевода прекурсоров в наноструктурное состояние с размером зерен менее 100 нм. Это дает возможность перераспределения примеси по большой площади межзеренных и межфазных границ и спекания при пониженных температурах без существенного роста размеров зерна и с меньшими энергозатратами. Перевод сырья в нанодисперсное состояние, помимо предотвращения значительного роста зерна и подавления негативного влияния примесей на свойства бадделеитовой керамики, позволяет достигать существенного энергосбережения и снижения стоимости оборудования.

Монография состоит из четырех частей, каждая из которых освещает определенную область вопросов, связанных с керамическими материалами, в основном с циркониевыми керамиками.

Часть I имеет вводный характер, она посвящена рассмотрению некоторых физических особенностей керамики, краткой истории развития керамических материалов и описанию особенностей керамики на основе ZrO_2 . Рассмотрены основные типы структур ZrO_2 , используемых в современных материалах на его основе, в частности описаны полностью и частично стабилизированные варианты фазовой структуры, а также более подробно — метастабильная поликристаллическая тетрагональная структура. Дано краткое описание применений циркониевой керамики в различных областях в качестве огнеупора, инженерного (конструкционного) материала, биосовместимых имплантатов, функционального материала с ионной проводимостью, нанокompозитов и высокопористых матриц различного назначения.

В части II подробнее рассмотрена наиболее широко применяемая поликристаллическая ZrO_2 керамика с большим содержанием метастабильной тетрагональной фазы: методы подготовки порошкового прекурсора, подходы к формованию и спеканию изделий, описаны основные служебные свойства этого вида ZrO_2 керамики. Отдельное внимание в этой части уделено возможностям изготовления инженерной керамики на основе отечественного сырья — минерала бадделеита, использование которого в России в настоящее время сводится главным образом к применению в качестве улучшающей добавки при производстве огнеупорных материалов. Различные примеси (обычно в количестве долей или единиц процентов), имеющиеся в природном бадделеите, взятом из рудника, препятствуют получению высокопрочной инженерной керамики из него с помощью традиционных технологий. В связи с этим подробно описываются имеющиеся на сегодняшний день представления о влиянии различных примесей, в том числе SiO_2 , TiO_2 , Fe_2O_3 , на структуру и свойства циркониевых керамик. Обсуждается ряд предположений о роли сложного состава примесей в особенностях структуры инженерных бадделеитовых керамик, а также способы нейтрализации их вредного влияния на прочность или даже их полезного использования.

Часть III посвящена физическим и механическим свойствам оксидных керамик (с акцентом на циркониевые), а также современным методам их определения, в том числе оригинальным, разработанным авторами.

Часть IV освещает вопросы, связанные с композиционными материалами на основе ZrO_2 . Здесь рассмотрены композиты ZrO_2 — металл, системы ZrO_2 — керамика другого состава, а также ряд экзотических материалов с матрицей ZrO_2 . Наиболее подробно описаны популярные композиты состава ZrO_2 — Al_2O_3 , получаемые на основе химически чистого преципитированного ZrO_2 , и перспективы получения подобных композиционных материалов с использованием бадделеита, содержащего некоторое количество примесей.

Книга написана коллективом авторов, включающим специалистов-материаловедов и технологов, представляющих две компании — НИИ «Нанотехнологии и наноматериалы» Тамбовского государственного университета имени Г.Р. Державина и совместное российско-американское предприятие Zircoa Rus, имеющих опыт в области создания, исследования и реализации материалов и изделий на основе как химически чистого диоксида циркония, так и природного бадделеита с примесями.

Монография предназначена для широкого круга читателей. Она может представлять интерес для преподавателей материаловедческих дисциплин и научных работников, желающих расширить свои представления о современных керамических материалах, и специалистов предприятий, занимающихся изготовлением керамики или активно использующих керамические изделия. Также книга может быть полезна для студентов физических, материаловедческих и инженерных специальностей.

Авторы благодарны за техническую помощь в подготовке книги к печати к.ф.-м.н. М.А. Умрихиной и аспирантке Т.С. Пирожковой.

ЧАСТЬ I

ДИОКСИД ЦИРКОНИЯ КАК ОСНОВА СОВРЕМЕННЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

ГЛАВА I

КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

I.1. Краткая история развития технологии керамики

Простейшие керамические материалы и технологии их получения были известны человечеству с древних времен — так, ручное перемешивание, формование и обжиг глины датируются 5-м тысячелетием до н. э. Развитие технологии обработки глины связано с появлением гончарного круга (приблизительно за 3500 лет до н. э.), а затем методов прессования глины в предварительно отожженных формах и обжига в закрытых печах. Глинобитные жилища, обожженные снаружи пламенем костров, — первый пример применения керамики в качестве строительного материала (IV—III вв. до н. э.) [1.1]. Керамические терракотовые архитектурные детали, черепица, водопроводные трубы изготавливали как в Древней Греции, так и в Древнем Риме, где особенно развилось производство кирпича, из которого научились сооружать даже такие сложные конструкции, как своды перекрытий, мосты и акведуки. Само слово «керамика» пришло к нам из древнегреческого языка (*кермос* — обожженная глина, *керамикэ* — гончарное искусство).

Трудно однозначно и определенно назвать дату, когда на промышленную арену вышла керамика, которую теперь принято называть высокотехнологичной. По мере технического прогресса, с появлением и развитием промышленности среди керамических материалов формируется класс технической керамики. Понятие «керамика» начинает приобретать более широкое значение: помимо традиционных материалов, изготавливаемых из глин, к ней стали относить материалы, получаемые из чистых оксидов, карбидов, нитридов и т.д. [1.2]. Вероятно, одной из первых разновидностей такой керамики был карбид кремния,

производство которого одна из американских фирм начала почти 100 лет назад [1.3].

После завершения Второй мировой войны область применения технической керамики существенно расширилась: она находит применение в радиоэлектронике, атомной промышленности, ракетной технике. В последние десятилетия XX века появляются керамические материалы конструкционного назначения.

В мире современных материалов керамике принадлежит заметная и, что очень важно, постоянно расширяющаяся роль, обусловленная большим диапазоном ее разнообразных физических и химических свойств. Керамика не окисляется и устойчива в более высокотемпературной области, чем самые тугоплавкие металлы (например, температура плавления карбида гафния ($3930\text{ }^{\circ}\text{C}$) на 250° выше, чем у вольфрама) [1.4]. Термическая устойчивость распространенных керамических материалов (оксидов алюминия, магния, тория) намного выше, чем у большинства сталей и сплавов [1.5]. Модуль упругости керамических волокон в несколько раз (а иногда и на порядок) выше, чем у металлов [1.6], а твердость многих инженерных керамик значительно больше, чем у ковалентных кристаллов [1.7].

Среди керамик легко можно найти материалы как с большими, так и с малыми (и даже отрицательными) значениями коэффициента термического расширения [1.8]. Столь же широк спектр материалов, среди которых есть и диэлектрики, и полупроводники, и проводники (сравнимые по проводимости с металлами), и сверхпроводники [1.9]. Важнейшими компонентами современной конструкционной керамики являются оксиды алюминия (Al_2O_3), циркония (ZrO_2), кремния (SiO_2), бериллия (BeO), титана (TiO_2), магния (MgO), нитриды кремния (SiN_4), бора (c-BN), алюминия (AlN), карбиды кремния (SiC) и бора (B_4C), их твердые растворы и разнообразные композиты [1.10].

Основные классы керамических материалов, их химический состав и функции приведены в таблице 1.1.

На протяжении всей истории развития керамических материалов происходило улучшение понимания взаимосвязи структуры материалов и их служебных свойств, появлялись новые вещества, увеличивалась

Таблица 1.1. Основные служебные свойства и классы керамических материалов [1.11, 1.12]

Служебные свойства материала	Класс материала	Химический состав материала
Механические	Износостойкие материалы	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2$, ZrO_2 , SiC , Si_3N_4
	Режущие материалы	Al_2O_3 , ZrO_2 , TiC , Si_3N_4
	Конструкционные изделия	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$, $\text{CaO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$, фарфор
	Абразивы	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, SiC , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2$
Термические	Жаростойкие материалы	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, MgO , SiC , Si_3N_4 , $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$
	Керамики с сопротивлением термическому шоку, термобарьерные покрытия	ZrO_2 , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2$, $\text{ZrO}_2\text{—YSZ}$
	Радиаторы	ZrO_2 , TiO_2
	Газовые сенсоры	ZnO , ZrO_2 , SnO_2 , Fe_2O_3
Химические	Опорные материалы для катализаторов	$\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$, Al_2O_3 , ZrO_2
	Электроды	TiO_2 , TiB_2 , SnO_2 , ZnO
	Фильтры	SiO_2 , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
	Изоляторы	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, MgO , фарфор
Электрические	Ферроэлектрики	BaTiO_3 , SrTiO_3
	Пьезоэлектрики	$\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$
	Быстрые ионные проводники	$\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$, легированный ZrO_2
	Сверхпроводники	$\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-x}$
	Мягкие ферриты	$\text{Mn}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$
Магнитные	Жесткие ферриты	$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$
	Топливо	UO_2 , $\text{UO}_2\text{—PuO}_2$

Таблица 1.1. (Окончание)

Служебные свойства материала	Класс материала	Химический состав материала
Ядерные	Облицовка реактора	SiC, B ₄ C
	Прозрачный структурный материал	α -Al ₂ O ₃ , MgAl ₂ O ₄
Оптические	Оптическая память	Легированный PbZr _{0,5} Ti _{0,5} O ₃
	Химически инертные покрытия	Na ₂ O—CaO—Al ₂ O ₃ —SiO ₂ , ZrO ₂
Биологические	Импланты	α -Al ₂ O ₃ , ZrO ₂
	Цементы	CaHPO ₄ · 2H ₂ O

степень контроля структуры [1.13]. На настоящий момент одним из ключевых направлений развития керамик является исследование влияния наноструктурирования на основные служебные свойства, а также разработка состава и дизайна керамических материалов с характерным размером структурных элементов, меньшим 100 нм (наноструктурированные керамики). Это обусловлено возможностью достижения уникальных конструкционных и функциональных свойств у наноструктурированных керамик.

Высокотехнологичная керамика — сравнительно новый вид материалов, и поэтому масштабы ее производства как по объему, так и по стоимости существенно уступают производству традиционных металлических или полимерных материалов. Вместе с тем темпы роста ее выпуска (от 15 до 25% ежегодно) намного превышают соответствующие показатели для стали, алюминия и других металлов. Не менее важно то обстоятельство, что многие виды керамики обеспечивают работу сложных технических систем, аппаратов, машин, стоимость которых многократно превосходит стоимость самих керамических элементов [1.14]. В настоящее время основными производителями керамики в мире являются США, Япония и Китай (до 85% мирового объема производства). Такая ситуация, судя по прогнозам, сохранится и в ближайшем будущем.

1.2. Современные керамические материалы

Исторически так сложилось, что керамику принято подразделять, независимо от ее химического и фазового состава, по характеру структуры на два больших класса: грубую и тонкую, а по областям применения — на строительную, тонкую, хозяйственно-бытовую, огнеупорную и техническую (инженерную). Поскольку к керамике относят любые поликристаллические материалы, полученные спеканием неметаллических порошков, то количество керамических материалов очень велико и разнообразно по составу, структуре, свойствам и областям применения.

Строительная керамика включает производство как грубозернистых (кирпич, черепица, канализационные и дренажные трубы), так и тонкозернистых (глазурованные плитки, плитка для полов, сантехника) изделий. При производстве строительной керамики используют исключительно природное сырье — разнообразные глины, кварцевый песок и др., а в последнее время также шлаки, золы и другие отходы промышленности [1.15].

Хозяйственно-бытовая керамика включает разнообразные фарфоровые, фаянсовые, майоликовые, гончарные, тонкокерамические и другие изделия. Для производства большинства из них характерно применение природных материалов — глин, каолинов, кварца, полевого шпата, пегматита, некоторых искусственных плавней. Для их производства используют достаточно сложные многооперационные технологические схемы, включая двукратный, а в отдельных случаях и трехкратный отжиг, обусловленный необходимостью закрепления глазурей, эмалей и декоров [1.16].

Огнеупоры по технологии изготовления, оборудованию, структуре являются также керамическими изделиями, предназначенными для эксплуатации при высоких температурах. Поскольку условия их использования (температура, механические нагрузки, жидкая или газовая среда) могут быть весьма разнообразными, их состав также отличается большим разнообразием, задаваемым главным образом спецификой и чистотой исходного сырья. Для производства огнеупоров используют ог-

неупорные глины и каолины, кварциты, магнезит, доломит, хромиты, а также сырье искусственного происхождения — глинозем, другие оксидные материалы, карбиды, нитриды (в частности, кремния, бора) и т.п. [1.17].

Наконец, техническая, инженерная керамика наиболее разнообразна по своему составу, свойствам и применению [1.18—1.23]. Сюда входят изделия для электротехники (разнообразные изоляторы), электроники (конденсаторы, вакуумплотная керамика для различных узлов приборов), машиностроения (детали для эксплуатации в условиях воздействия высоких механических нагрузок, температуры, агрессивных сред). К технической керамике относят также пьезо- и ферромагнитную керамику, оптически прозрачную керамику, твердые керамические электролиты (в составе топливных элементов и датчиков кислорода), проводящую и сверхпроводящую керамику, биокерамику, керамические термобарьерные покрытия и т.п. (см. таблицу 1.1).

Для производства изделий технической керамики используют разнообразное по составу тонкоизмельченное сырье преимущественно искусственного, в том числе синтетического, происхождения. Это разнообразные оксиды, в том числе редкоземельных элементов, титанаты, цирконаты, ниобаты, ферриты; бескислородные соединения — карбиды, нитриды и др. К исходному сырью обычно предъявляют жесткие требования по химическому составу (чистоте) и дисперсности. Для получения необходимых свойств иногда приходится производить предварительный синтез, а также химическую, термическую и электрическую обработку, что существенно усложняет технологию.

Основными компонентами технической керамики, как правило, являются оксиды и бескислородные соединения металлов. При этом надо учитывать, что любой керамический материал, как правило, является многофазной системой. В любой керамике в различных соотношениях могут присутствовать кристаллическая, стекловидная и газовая фазы. Основу керамики составляет кристаллическая фаза, которая определяет значения механической прочности, термостойкости и другие ее свойства. Стекловидная фаза входит в состав керамики в виде тонких прослоек стекла, связывающих зерна кристаллической фазы. Это сни-

жает механическую прочность и ухудшает тепловые показатели. Однако именно стеклообразующие компоненты облегчают технологию изготовления изделий. Наконец, газовая фаза представляет собой газы, заполняющие поры в керамике. По этой фазе керамику подразделяют на плотную (с плотностью ρ вблизи теоретической), без открытых пор и пористую. Зачастую наличие даже закрытых пор является нежелательным, так как снижает механическую прочность керамики. Изделия технической керамики, как правило, должны обладать точными размерами и целым комплексом разнообразных специфических свойств, что обеспечивается соответствующей совершенной технологией и тщательностью контроля качества как полуфабриката, так и конечной продукции.

Часто керамические материалы условно делят на традиционные и новые. Традиционная керамика используется в давно сложившихся областях применения: строительстве, металлургической, химической промышленности. Термин «новая керамика» отражает использование керамики в машиностроении, авиационной, космической промышленности в качестве конструкционного и инструментального материала, а также в электронике, оптике и биомедицине (в качестве функционального материала). Следует отметить, что традиционная и электротехническая керамика является в основном оксидной, в то время, как новая керамика и некоторые виды специальной керамики в соответствии с классификацией по химическому составу могут относиться к обеим группам.

1.3. Классификация керамических материалов

Существуют различные подходы к понятию «керамика». Во избежание разночтений будем считать, что термин «керамика» объединяет все неметаллические неорганические материалы, изготавливаемые спеканием при повышенных температурах, и изделия на их основе. С физико-химической точки зрения керамика — это поликристаллические материалы и изделия из них, получаемые путем формования и обжига

соответствующего исходного сырья. Исходным сырьем могут служить как вещества природного происхождения (силикаты, глины, кварц и др.), так и получаемые искусственно (чистые оксиды, карбиды, нитриды и др.).

В данном определении установлены два наиболее характерных отличительных признака керамики: химический состав и технология. Главное отличие керамической технологии от технологии других материалов, например технологии получения металлов, состоит в том, что основной компонент материала не доводится до плавления при консолидации. В этом отношении керамические технологии близки к порошковой металлургии.

Керамические материалы можно классифицировать по химическому составу и по назначению. Классификацию керамики по химическому составу целесообразно начать с наиболее распространенной оксидной керамики. Данные материалы состоят из чистых оксидов (Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , MgO , CaO , BeO , ThO_2 , TiO_2 , UO_2), оксидов редкоземельных металлов (Gd_2O_3 , Ho_2O_3 , Dy_2O_3 , Eu_2O_3 , Yb_2O_3 , Y_2O_3 , Sc_2O_3 , La_2O_3), их механических смесей ($\text{ZrO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$ и др.), твердых растворов ($\text{ZrO}_2\text{—Y}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2\text{—MgO}$ и др.), химических соединений более сложного многокомпонентного состава (муллит $3\text{Al}_2\text{O}_3 \times 2\text{SiO}_2$, циркон ZrSiO_4 , кордиерит $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$, перовскит CaTiO_3 и др.).

Однако не обязательно, чтобы керамика строилась на основе оксидов металлов. К безоксидным керамикам относятся поликристаллические материалы на основе соединений неметаллов III–VI групп периодической системы элементов (исключая кислород) друг с другом и переходными металлами, обладающими недостроенными внутренними электронными оболочками. По своей кристаллической структуре безоксидные керамики весьма разнообразны и образуют два основных класса:

1) металлокерамика. Данный класс образуют соединения указанных выше неметаллов с переходными металлами, имеющие структуру фаз внедрения. Металлокерамика включает соединения, имеющие структуру фаз внедрения: карбиды и нитриды Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, W;

2) неметаллическая керамика. Этот класс объединяет соединения В, С, N, Si, халькогенов (кроме O) друг с другом, а также с некоторыми переходными металлами. Данные соединения обладают сложной кристаллической структурой с преимущественно ковалентным типом межатомной связи. К неметаллическим безоксидным керамикам относятся материалы на основе боридов ZrB_2 , CrB_2 , TiB_2 , карбидов B_4C , SiC и некоторых переходных металлов, нитридов BN , Si_3N_4 , AlN , силицидов, фосфидов, арсенидов и халькогенидов (кроме оксидов). Эта группа включает также керамические материалы типа оксинитридов, оксикарбидов, сиалонов. В настоящее время наиболее перспективной для конструкционного применения считается керамика на основе SiC , Si_3N_4 и AlN — соединений с большой долей ковалентной связи. Кристаллы этих соединений характеризуются значительными напряжениями Пайерлса (возникающими вследствие наличия в кристаллической решетке периодического рельефа Пайерлса — энергетических барьеров между упорядоченными рядами атомов), что обусловлено высоким сопротивлением искажению связей, которое присуще их кристаллическим решеткам. В таких кристаллах перемещение дислокаций затруднено, потому данные соединения сохраняют свою прочность до очень высоких температур. Наиболее целесообразным считается применение керамик на основе SiC , Si_3N_4 и AlN вместо металлов в двигателестроении [1.24]. Применение керамики для изготовления деталей двигателей позволяет увеличивать их КПД, снижать их стоимость, что обусловлено сравнительно низкой стоимостью керамики, и уменьшать расход никеля, кобальта, хрома и других дефицитных и дорогих металлов.

Керамику можно также классифицировать по наименьшей размерности структурных элементов, определяющих их свойства, подразделяя ее на 0D, 1D, 2D и 3D материалы. В этом случае нановключения, нанокластеры, фуллерены и т.п. представляют собой объекты «нулевой» размерности; волокна, стержни и нанотрубки различных материалов (в том числе керамические [1.25, 1.26]) — квазиодномерные объекты; тонкие пленки, слоистые структуры — квазидвумерные объекты, а поликристаллы, дендримеры и т.п. — трехмерные образования (рисунок 1.1).

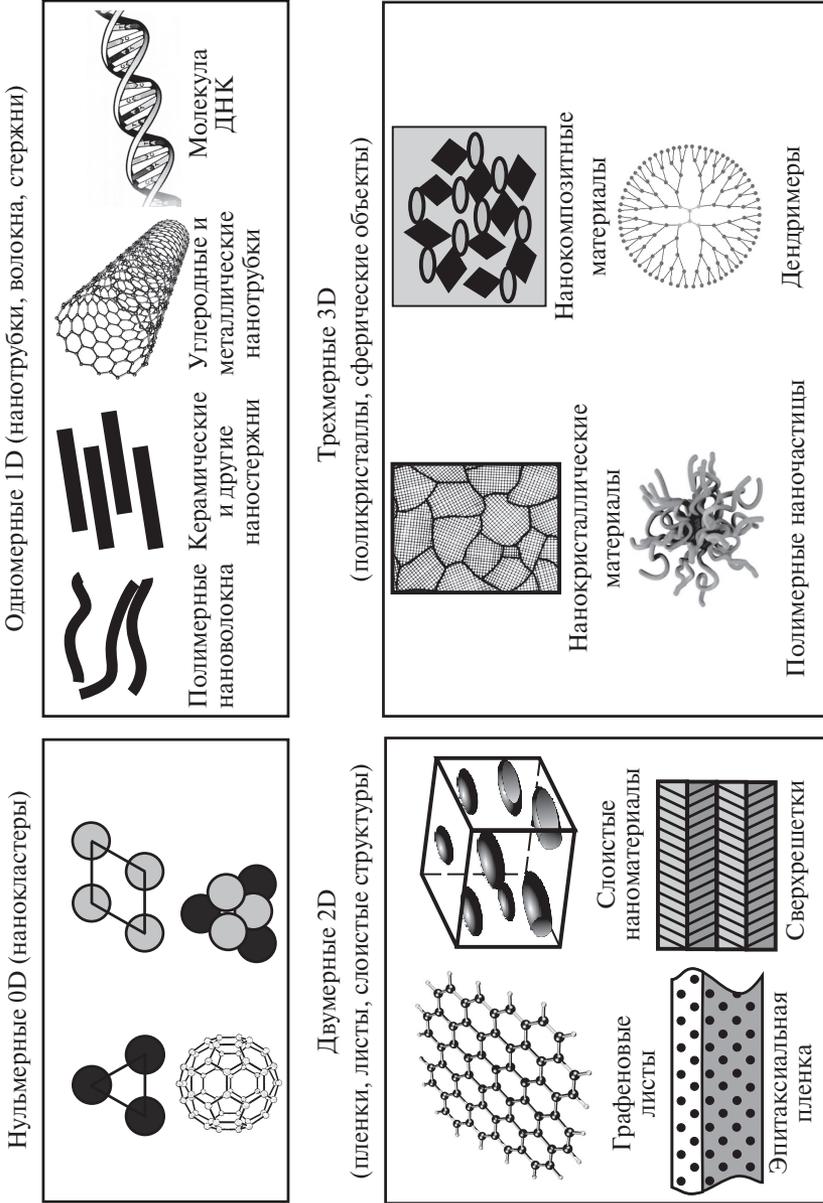


Рис. 1.1. Классификация наноматериалов по размерности с типичными примерами структур

Кроме того, по числу входящих компонентов керамики подразделяются на чистые и композитные. Керамические композиционные материалы в качестве матрицы используют неорганические соединения типа оксидов, карбидов, нитридов и т.п. Обычно композиционные материалы состоят из двух или нескольких компонентов, которые отличаются по своему химическому составу, атомной или микроструктуре, но представляют собой единую монолитную среду с четко выраженной границей раздела между структурными составляющими. Оптимальное сочетание структурных единиц позволяет получить комплекс физико-химических и механических свойств, отличающихся от комплекса свойств отдельных его компонентов.

Армирующие элементы структуры (или наполнители) во многом определяют свойства и стоимость композитов. В настоящее время широкое применение нашли армирующие компоненты, изготовленные из металлов и сплавов (сталь, бериллий, вольфрамат титана и др.); неметаллов, таких как углерод и бор; керамики (Al_2O_3 , SiC, TiB_2 , TiC, AlN и др.); стекол, полимеров (лавсан, кевлар, полиэтилен) и др. По геометрии и морфологии армирующих компонентов все композиты принадлежат одному из трех классов:

1) дисперсноупрочненные композиты и композиты, армированные частицами;

2) волокнистые композиты;

3) слоистые композиционные материалы.

С учетом размера и распределения вторых фаз или армирующих компонентов в каждом из классов композиционных материалов можно выделить подклассы:

а) наноструктурные материалы: размер включений составляет < 100 нм хотя бы в одном из измерений;

б) субмикроструктурные композиты: размер частиц или толщина волокна лежит в диапазоне от 100 нм до 1 мкм;

в) микроструктурные композиты: размер частиц, толщина волокна или слоя имеет порядок 1 мкм или больше;

г) макроструктурные композиты: макроскопические размеры компонентов имеют порядок миллиметра.

Рациональный выбор материала композита — это процесс последовательного приближения к оптимальному решению, учитывающему поставленную изначально задачу, особенности конструкции изделия, технологию его изготовления и условия эксплуатации. Новым этапом в развитии материаловедения стало появление принципиально новых композитов — макрогетерогенных, молекулярных, гибридных, объединяющих в одном изделии различные по природе и характеристикам компоненты. Их широкое применение вызвано тем, что в последнее десятилетие радикально изменились требования к материалам для изготовления разнообразной новой техники. Если прежде критериями их качества были стабильность эксплуатационных характеристик, линейность уравнений состояния и однозначность ответной реакции на возмущающее воздействие, то сейчас обозначилось стремление к реализации сложного, активного отклика на изменение граничных условий. Фактически наблюдается тенденция увеличения числа функций композита, приобретающего свойства многофункциональной системы. Именно с этих позиций необходимо рассматривать перспективы применения традиционных керамических материалов — электротехнических, машиностроительных, конструкционных и др.

Эффективность применения композитных материалов обусловлена широкими функциональными возможностями структур, в которых оптимальным образом могут быть объединены разнородные составляющие. При этом вполне естественно задаться вопросом: следует ли ожидать в ближайшем будущем появления принципиально новых керамических материалов? С учетом всей истории развития современных представлений о керамических материалах на этот вопрос следует ответить утвердительно.

Конечно, данная классификация керамических материалов не является полной и всеобъемлющей, как и всякая другая. Многие свойства керамических материалов, обусловленные химическим составом, структурой, функциями и практической значимостью, как следует из рисунка 1.2, не нашли своего отражения в ней. Однако многие вопросы с достаточной степенью подробности будут изложены в других разделах монографии.

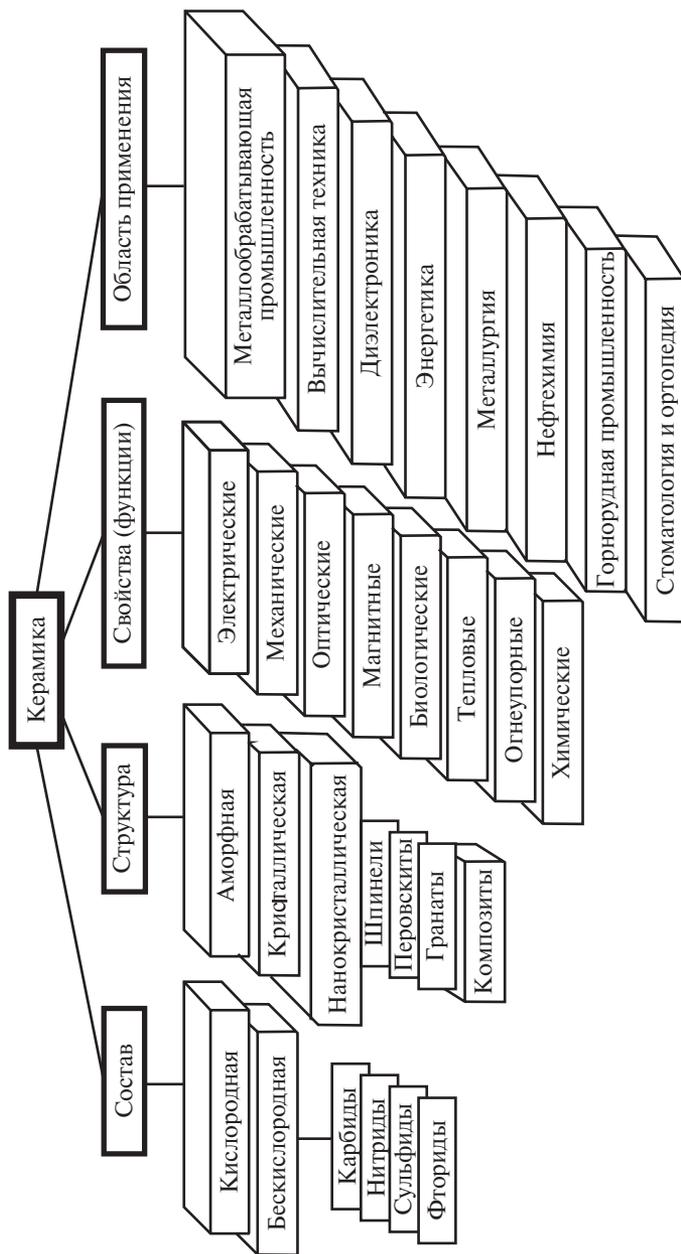


Рис. 1.2. Классификация керамических материалов. Адаптировано из [1.13]

1.4. Особенности керамических материалов на основе диоксида циркония

Особое место среди керамик занимают материалы на основе диоксида циркония ZrO_2 , обладающего ярко выраженными свойствами полиморфизма. Помимо химического состава, свойства циркониевых керамик в значительной степени определяются их фазовым составом и микроструктурой. В зависимости от термодинамических условий (температуры, давления, напряженного состояния, термомеханической предыстории) ZrO_2 может иметь одну из трех кристаллических решеток — моноклинную (m), тетрагональную (t) или кубическую (c) (рисунок 1.3). Моноклинная фаза существует при комнатной температуре и является термодинамически устойчивой. Тетрагональная фаза метастабильна при комнатной температуре и может спонтанно превращаться в моноклинную под действием механических напряжений или при повышении температуры (рисунок 1.4). Для перехода в кубическую фазу требуется наиболее высокая температура. Существует несколько способов управления фазовым составом керамик на основе ZrO_2 , главные из которых состоят в легировании ZrO_2 оксидами гетеровалентных металлов и определенной термообработке.

Установлено, что ZrO_2 способен образовывать твердые растворы типа замещения со многими двух-, трех- и четырехвалентными оксидами

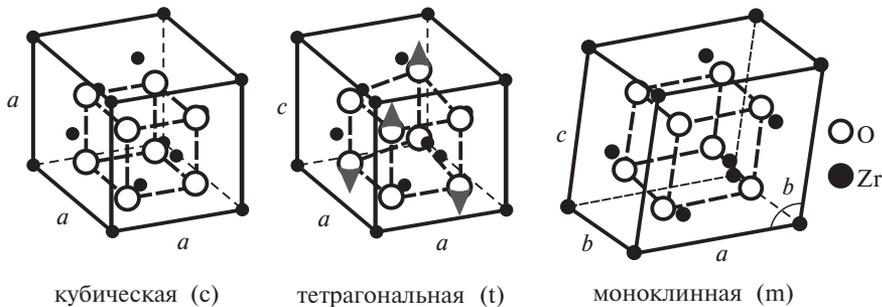


Рис. 1.3. Полиморфные состояния диоксида циркония: с — кубическая фаза, t — тетрагональная фаза, m — моноклинная фаза. Адаптировано из [1.38]

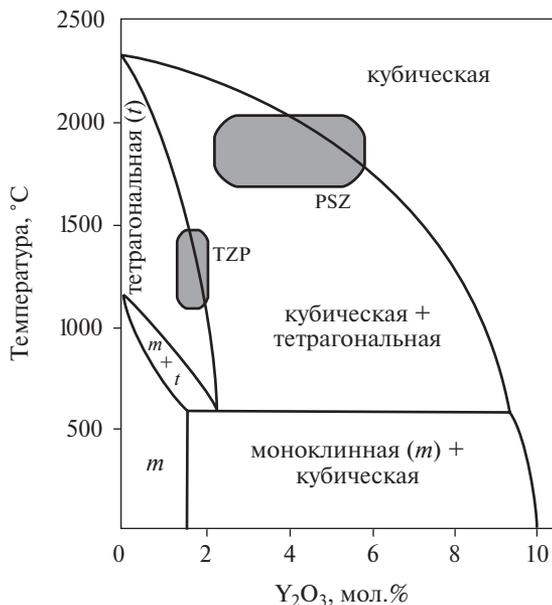


Рис. 1.4. Фазовая диаграмма в системе ZrO_2 - Y_2O_3 , находящейся в термодинамическом равновесии. Заштрихованные области обозначают композиции и температуры спекания, обычно используемые для синтеза Y-TZP и Y-PSZ керамик. Адаптировано из [1.36]

[1.28—1.31]. Общим и весьма важным свойством этих растворов является сильная заторможенность обратимых полиморфных превращений типа $m-ZrO_2 \leftrightarrow t-ZrO_2$, свойственных чистому ZrO_2 . Рядом приемов в них можно блокировать обратные переходы, в результате чего растет температурный гистерезис и сдвигаются линии фазового равновесия на фазовых диаграммах. Хотя некоторые образующиеся твердые растворы не являются термодинамически равновесными при низких температурах, практически они могут существовать годами в условиях, близких к комнатным, не подвергаясь превращениям и распаду. К настоящему времени механизмы стабилизации ZrO_2 путем образования твердых растворов изучены достаточно полно [1.32—1.35]. В частности, установлено, что оптимальные условия стабилизации тетрагональной фазы ZrO_2

при комнатной температуре соответствуют сочетанию трехвалентности вводимого катиона и достаточной близости его радиуса с радиусом Zr^{4+} (0,87 Å). Это положение оправдывается на примере стабилизации ZrO_2 оксидом иттрия (Y^{3+} , 1,06 Å) и оксидами большого числа других редкоземельных металлов [1.35—1.37]. Помимо достижения устойчивости флюоритовой структуры, добавки Y_2O_3 и CeO_2 стойки к испарению и позволяют значительно расширить область гомогенности тетрагонального твердого раствора ZrO_2 , что делает возможным получение спеченной керамики, имеющей в своем составе более 90% t- ZrO_2 , которая является наиболее перспективной из всех циркониевых керамик [1.38].

Возможность получения высокопрочной циркониевой керамики связана с открытием эффекта трансформационного упрочнения за счет контролируемого фазового перехода $t-ZrO_2 \rightarrow m-ZrO_2$ [1.38], сущность которого вытекает из явления полиморфизма ZrO_2 и возможности стабилизации высокотемпературных t- и c-фаз, а также мартенситного характера t-m-перехода. Практически эффект трансформационного упрочнения реализуется в том случае, когда спеченный материал имеет в своем составе частицы t- ZrO_2 , способные превращаться в m- ZrO_2 . Возникающие при нагружении трещины распространяются в материале до тех пор, пока вблизи их фронта не оказываются зерно фазы t- ZrO_2 . Такая частица, находящаяся в сжатом состоянии, устойчива к t \rightarrow m-переходу. Попад в поле растягивающих напряжений в вершине распространяющейся трещины, частица получает энергию, достаточную для превращения. Таким образом, энергия распространяющейся трещины переходит в энергию t-m-перехода, и ее катастрофический рост прекращается [1.39]. Упрочняющий эффект при этом обеспечивается долей материала, находящегося вне сектора 120° перед вершиной трещины [1.40], и большими сдвиговыми деформациями в зоне превращения [1.41].

Механизм трансформационного упрочнения позволяет получать циркониевые керамики с вязкостью разрушения K_c до 17 МПа \cdot м^{0,5}, что заметно превосходит K_c традиционных керамик [1.36, 1.38, 1.41]. Так, например, типичная вязкость разрушения керамик на основе Al_2O_3 составляет около 3,5 МПа \cdot м^{0,5}.

Керамики на основе ZrO_2 , стабилизированного в кубической фазе, обладают ионной проводимостью порядка 10^{-6} (Ом · см) $^{-1}$ при 500 °С, что позволяет использовать их в качестве датчиков кислорода и в качестве ионных проводников в твердотельных топливных ячейках [1.42]. Высокую трещиностойкость и прочность керамик на основе диоксида циркония обеспечивает трансформационное упрочнение. Однако t-t-превращение, лежащее в основе такого упрочнения, является также причиной склонности циркониевых керамик к низкотемпературной деградации, приводящей к постепенному ухудшению механических свойств во влажной среде при температурах до 400 °С. Падение K_c может достигать 10% от начального значения [1.43] или даже несколько больше. Низкотемпературная деградация сопровождается постепенным превращением t- ZrO_2 в m- ZrO_2 и растрескиванием материала [1.44].

Низкотемпературная деградация может быть рассмотрена с точки зрения одновременного действия механизмов нуклеации и роста участков трансформации. При низких температурах деградация кинетически лимитируется скоростью роста трансформированных зон. В области высоких температур при приближении к температуре мартенситного превращения M_s скорость нуклеации падает, что и выступает лимитирующим фактором распространения деградации [1.45].

Ниже представлены основные классы циркониевых керамик, их прочностные характеристики и сферы практического применения.

1. Стабилизированный диоксид циркония CSZ (Cubic Stabilized Zirconia, рисунок 1.5а): кубический твердый раствор на основе ZrO_2 . Для синтеза этого материала количество стабилизирующей добавки MgO, CaO должно быть более 16 мол.%, а Y_2O_3 — более 8 мол.%. CSZ имеет низкие прочностные характеристики: $\sigma_{изг}$ не более 250 МПа и K_c до 3 МПа · м 0,5 и находит применение как огнеупорный материал, а также в производстве твердых электролитов.

2. Керамика, упрочненная диоксидом циркония ZTC (Zirconia Toughened Ceramic): дисперсные частицы t- ZrO_2 распределены в керамической матрице из другого материала и стабилизируются сжимающими напряжениями. Наибольшее техническое значение имеют композиции Al_2O_3 — ZrO_2 (ZTA: Zirconia Toughened Alumina, рисунок 1.5б), кото-

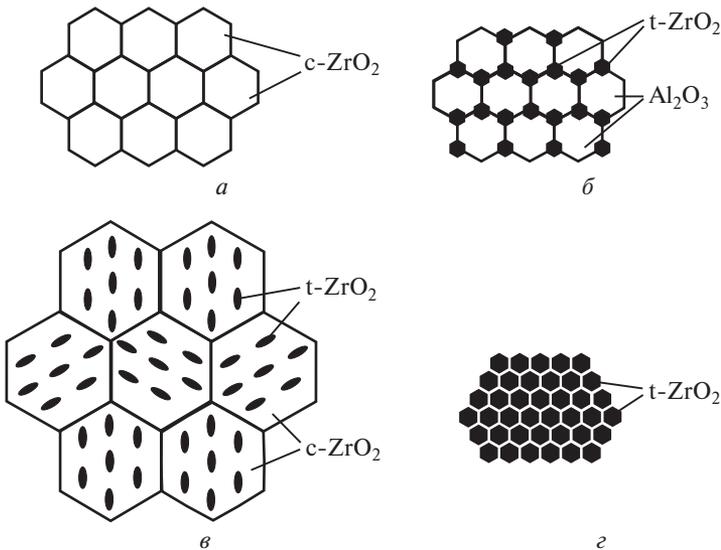


Рис. 1.5. Основные типы атомной структуры циркониевых керамик: *a* — CSZ (Cubic Stabilized Zirconia — кубический стабилизированный ZrO_2); *б* — ZTA (Zirconia Toughened Ceramic — оксид алюминия, дисперсионно упрочненный диоксидом циркония); *в* — PSZ (Partially Stabilized Zirconia — частично стабилизированный ZrO_2); *з* — TZP (Tetragonal Zirconia Polycrystals — тетрагональный поликристаллический ZrO_2). Адаптировано из [1.38].

Примечание. Здесь шестигранники условно означают зерна, а не элементы кристаллографической симметрии.

рые используются прежде всего как инструментальные материалы. Оптимальные механические характеристики достигаются при содержании ZrO_2 около 15 об. %: $\sigma_{изг}$ до 1000 МПа и K_c до $7 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{0,5}$.

3. Частично стабилизированный диоксид циркония PSZ (Partially Stabilized Zirconia, рисунок 1.5в). Образуется при добавлении в ZrO_2 оксидов Mg, Ca, Y, Ce и др. При спекании в области гомогенности кубической фазы образуются крупные зерна $c\text{-}ZrO_2$ (до 60 мкм). После отжига в двухфазной области появляются тетрагональные частицы, когерентно связанные с кубической фазой. В системах $ZrO_2\text{—}MgO(CaO)$ размер t -частиц должен быть менее 0,25 мкм. В случае огрубления частиц коге-

рентность нарушается, и их упрочняющая способность резко падает. Объемное содержание t-фазы составляет около 40%. PSZ вследствие высокой вязкости (K_c до $10 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{0,5}$) и прочности ($\sigma_{\text{изг}}$ до 1500 МПа) находит широкое применение в машиностроении.

4. Тетрагональный диоксид циркония TZP (Tetragonal Zirconia Polycrystals, рисунок 1.5з). Данный материал реализуется в системах $\text{ZrO}_2\text{—Y}_2\text{O}_3(\text{CeO})$ и состоит только из стабилизированных тетрагональных зерен. Спекание происходит в области гомогенности t-фазы, затем следует закалка. Диссипация энергии при упрочняющем фазовом превращении в TZP особенно высока и приводит при оптимальной структуре к экстремально высоким механическим характеристикам: $\sigma_{\text{изг}}$ до 2400 МПа при K_c около $15 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{0,5}$. При этом TZP обладает высокой ионной проводимостью. В индустриально развитых странах TZP уже прошел испытания в различных областях машиностроения и применяется в производстве изделий конструкционного и инструментального назначения.

В заключение отметим, что основными промышленными источниками циркониевого сырья в настоящее время служат минералы циркон (ZrSiO_4) и бадделеит (ZrO_2). Циркон занимает около 97% мировых запасов и производства циркониевых концентратов, тогда как на долю бадделеита приходится лишь около 3% [1.46]. Вместе с тем себестоимость получения соединений циркония из руды с бадделеитом самая низкая.

Основным потребителем добываемого в мире цирконового концентрата является производство строительной и сантехнической керамики, огнеупорной продукции, литейное производство, получение диоксида циркония и различных его соединений (150—200 тыс. т в год), а также выработка металлического циркония (50—70 тыс. т в год) [1.47]. О скромности масштабов такого производства в России свидетельствует тот факт, что на внутренний рынок в 2011 г. было поставлено всего около 868 т бадделеитового и цирконового концентрата, то есть менее 0,44% объема мирового производства ZrO_2 [1.48]. Большая часть потребности российских предприятий в циркониевом сырье удовлетворяется за счет импорта: в 2011 году было импортировано около 5000 т цирконового

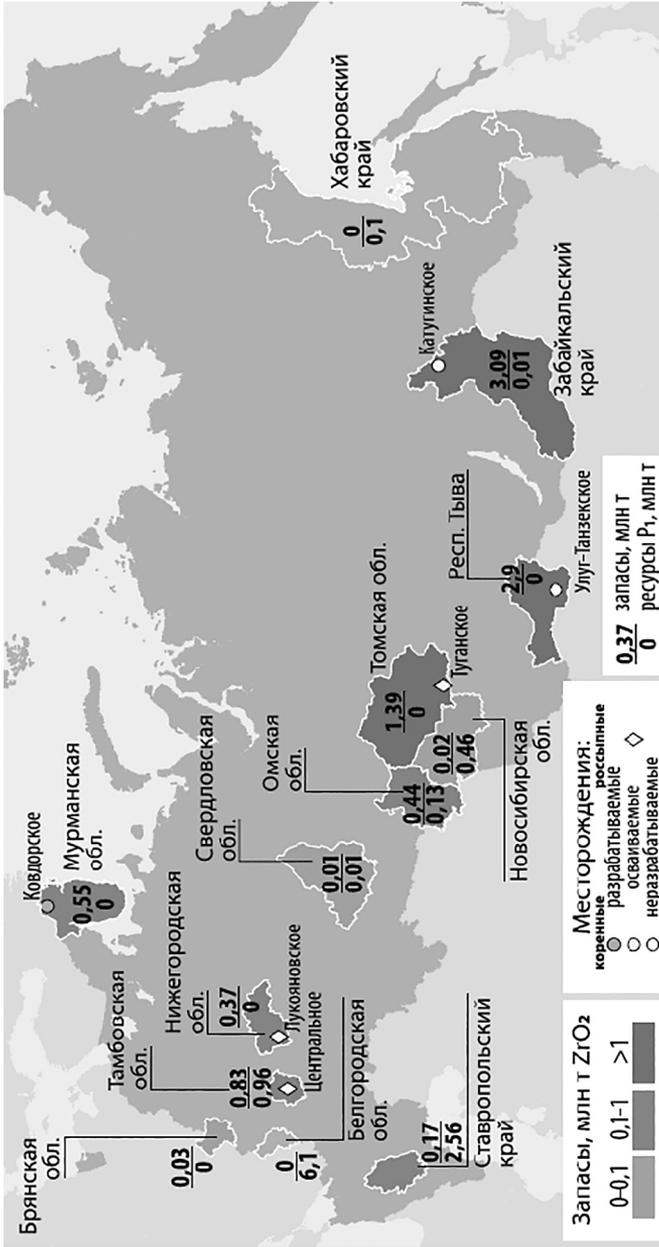


Рис. 1.6. Основные месторождения циркония и распределение запасов и прогнозных ресурсов диоксида циркония (млн т) по субъектам Российской Федерации. Адаптировано из [1.48]

концентрата, в основном из Украины. Сейчас этот канал импорта сырья закрыт или переориентирован на Китай.

Следует отметить, что по содержанию диоксида циркония отечественные месторождения сопоставимы с зарубежными, но отличаются более глубоким залеганием, сложными горно-геологическими и гидро-геологическими условиями разработки и худшим технологическим качеством рудных песков. Из карты основных месторождений диоксида циркония на территории России (рисунок 1.6) видно, что основные запасы ZrO_2 расположены в труднодоступных районах Томской области, Забайкальского края и Республики Тыва. Есть еще крупное циркон-рутил-ильменитовое месторождение Центральное в Тамбовской области, где сконцентрировано 8,5% российских запасов диоксида циркония. Его запасы оцениваются в 5,6 млн т, что составляет четверть российских ресурсов, но к его разработке до сих пор не приступили.

С сожалением приходится констатировать, что динамично развивающаяся на Западе в последние годы отрасль получения и разнообразного применения диоксида циркония и химических соединений на его основе в России практически отсутствует. Эти данные свидетельствуют о том, что и без того серьезное отставание России от Запада в области технологий диоксида циркония за последние годы еще более углубилось.

Список литературы к главе 1

- 1.1. *Carter C.B., Norton M.G.* Ceramic Materials: Science and Engineering. — Springer: New York, 2007. — 716 p.
- 1.2. *Rahaman M.H.* Ceramic Processing and Sintering. Second Edition. — Marcell Dekker, Inc.: New York, 2006. — 875 p.
- 1.3. *Эванс А.Г., Лэнгдон Т.Г.* Конструкционная керамика / Пер. с англ. — М.: Металлургия, 1980. — 256 с.
- 1.4. *Абрамов Н.В.* Высокотемпературные материалы и покрытия для газовых турбин. — М.: Машиностроение, 1993. — 336 с.
- 1.5. *Boch P., Niepce J.-C.* (ed.). Ceramic Materials: Processes, Properties and Applications. — ISTE Ltd, 2007. — 573 p.
- 1.6. *Wei J., Pećanac G., Malzbender J.* Review of mechanical characterization methods for ceramics used in energy technologies // *Ceramics International*. 2014. V. 40. No. 10. Part A. P. 15371—15380.

- 1.7. *McColm I.J.* Ceramic Hardness. — Plenum Press, New York, 1990. — 324 p.
- 1.8. *Mingos D.M.* (ed.). High Performance Non-Oxide Ceramics. — Springer: Berlin, 2002. — 171 p.
- 1.9. *Sikalidis C.* (ed.). Advances in Ceramics — Electric and Magnetic Ceramics, Bioceramics, Ceramics and Environment. — InTech: Rijeka, 2011. — 550 p.
- 1.10. *Ning Hu* (ed.). Composites and Their Properties. — InTech: Rijeka, 2012. — 502 p.
- 1.11. *Riedel R.* (ed.). Handbook of Ceramic Hard Materials. — Weinheim: Wiley VCH, 2000. — 1020 p.
- 1.12. *Гаршин А.П., Гропянов В.М., Зайцев Г.П., Семенов С.С.* Керамика для машиностроения. — М.: Научтехлитиздат, 2003. — 384 с.
- 1.13. *Матренин С.В., Слосман А.И.* Техническая керамика. Изд-во ТПУ, 2004. — 75 с.
- 1.14. *Low I.M.* (ed.). Ceramic Matrix Composites. Microstructure, properties and applications. — Woodhead Publishing Limited: Cambridge, England. — 596 p.
- 1.15. *Мороз И.И.* Технология строительной керамики. — М.: Кнорус, 2011. — 384 с.
- 1.16. *Гузман И.Я.* (отв. ред.). Химическая технология керамики. — М.: Стройматериалы, 2012. — 496 с.
- 1.17. *Кащеев И.Д., Стрелов К.К., Мамыкин П.С.* Химическая технология огнеупоров. — М.: Интермет Инжиниринг, 2007. — 752 с.
- 1.18. *Heimann R.B.* Classic and Advanced Ceramics. — Weinheim: Wiley VCH, 2010. — 553 p.
- 1.19. *Feng Shi* (ed.). Ceramic materials — progress in modern ceramics. — Rijeka: InTech, 2012. — 228 p.
- 1.20. *Шевченко В.Я., Баринов С.М.* Техническая керамика. — М.: Наука, 1993. — 187 с.
- 1.21. *Heinrich J.G., Aldinge F.* (ed.). Ceramic Materials and Components for Engine. — Weinheim: Wiley VCH, 2001. — 668 p.
- 1.22. *Riedel R.* (ed.). Handbook of Ceramic Hard Materials. — Weinheim: Wiley VCH, 2000. — 1020 p.
- 1.23. *Fernie J.A., Drew R.A.L., Knowles K.M.* Joining of engineering ceramics // International Materials Reviews. 2009. V. 54. No. 5. P. 283—331.
- 1.24. *Garvie R.C., Hannink R.H., Pascoe R.T.* Ceramic steel? // Nature. 1975. V. 248. P. 703—704.
- 1.25. *Wu H., Pan W., Lin D., Li H.* Electrospinning of ceramic nanofibers: Fabrication, assembly and applications // Journal of Advanced Ceramics. 2012. V. 1. P. 2—23.

- 1.26. *Ramaseshan R., Sundarrajan S., Jose R., Ramakrishna S.* Nanostructured ceramics by electrospinning // *J. Appl. Phys.* 2007. V. 102. P. 111101(1–17).
- 1.27. *Brechignac C., Houdy P., Lahmani P.* (eds.). *Nanomaterials and Nanochemistry*. — Berlin: Springer Verlag, 2007. — 747 p.
- 1.28. *Li P., Chen I.-W., Penner-Hahn J.E.* Effect of Dopants on Zirconia Stabilization-An X-ray Absorption Study: II, Tetravalent Dopants // *J. Amer. Ceram. Soc.* 1994. V. 77. No. 5. P. 1281–1288.
- 1.29. *Li P., Chen I.-W., Penner-Hahn J.E.* Effect of Dopants on Zirconia Stabilization-An X-ray Absorption Study: III, Charge-Compensating Dopants // *J. Amer. Ceram. Soc.* 1994. V. 77. № 5. P. 1289–1295.
- 1.30. *Kim D.-J., Jang J.-W., Lee H.-L.* Effect of Tetravalent Dopants on Raman Spectra of Tetragonal Zirconia // *J. Amer. Ceram. Soc.* 1997. V. 80. No. 6. P. 1453–1461.
- 1.31. *Bocanegra-Bernal M. H., Diaz de La Torre S.* Phase transitions in zirconium dioxide and related materials for high performance engineering ceramics // *J. Mater. Sci.* 2002. V. 37. P. 4947–4971.
- 1.32. *Nettleship I., Stevens R.* Tetragonal Zirconia Polycrystals (TZP) — a review // *Int. J. High Technology Ceramics*. 1987. V. 3. P. 1–32.
- 1.33. *Basu B., Vleugels J., Van der Biest O.* Transformation behaviour of tetragonal zirconia: role of dopant content and distribution // *Materials Science and Engineering*. 2004. V. A366. P. 338–347.
- 1.34. *Evans A.G., Cannon R.M.* Toughening of brittle solids by martensitic transformations // *Acta metall.* 1986. V. 34. № 5. P. 761–800.
- 1.35. *Deville S., Guernin G., Chevalier J.* Martensitic transformation in zirconia Part I. Nanometer scale prediction and measurement of transformation induced relief // *Acta Materialia*. 2004. V. 52. P. 5697–5707.
- 1.36. *Kelly P.M., Francis Rose L.R.* The martensitic transformation in ceramics — its role in transformation toughening // *Progress in Materials Science*. 2002. V. 47. P. 462–557.
- 1.37. *Abbas H.A., Hamad F.F., Mohamad A.K., Hanafi Z.M., Kilo M.* Structural Properties of Zirconia Doped with Some Oxides // *Diffusion Fundamentals*. 2008. V. 8. P. 7.1–7.8.
- 1.38. *Hannink R.H.J., Kelly P.M., Muddle B.C.* Transformation Toughening in Zirconia-Containing Ceramics // *J. Amer. Ceram. Soc.* 2000. V. 83. No. 3. P. 461–487.
- 1.39. *Kelly J.R., Denry I.* Stabilized zirconia as a structural ceramic: an overview // *Dental Materials*. 2008. V. 24. P. 289–298.

- 1.40. *Stawarczyk B., Ozcan M., Hallman L., Ender A., Mehl A., Hammerlet C.H.F.* The effect of zirconia sintering temperature on flexural strength, grain size, and contrast ratio // *Clin. Oral Invest.* 2013. V. 17. No. 1. P. 269—274.
- 1.41. *Chevalier J., Gremillard L., Virkar A.V., Clarke D.R.* The tetragonal-monoclinic transformation in zirconia: lessons learned and future trends // *J. Amer. Ceram. Soc.* 2009. V. 92. No. 9. P. 1901—1920.
- 1.42. *Sakuma T.* Microstructural aspects on the cubic-tetragonal transformation in zirconia // *Key Engineering Materials.* 1998. V. 153—154. P. 75—96.
- 1.43. *Depprich R., Naujoks C., Ommerborn M., Schwarz F., Kubler N.R., Handschel J.* Current findings regarding zirconia implants // *Clin. Impl. Dent. R.* 2014. V. 16, No. 1. P. 124—137.
- 1.44. *Chevalier J., Gremillard L., Deville S.* Low-temperature degradation of zirconia and implications for biomedical implants // *Annu. Rev. Mater. Res.* 2007. V. 37. P. 1—32.
- 1.45. *Lughi V., Clarke D.R.* Low-temperature transformation kinetics of electron-beam deposited 5 wt. % yttria-stabilized zirconia // *Acta Mater.* 2007. V. 55. No. 6. P. 2049—2055.
- 1.46. *Загайнов С.В., Рейнбах О.Е.* Циркон — состояние и перспективы развития российского рынка // *Социально-экономические явления и процессы.* 2016. Т. 11. № 12. С. 44—50.
- 1.47. *Barlow E.* Zircon: Annual review, trend analysis and long-term themes // *TZMI Congress.* 2016. Hong Kong.
- 1.48. Состояние и использование минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации. Цирконий. Москва. 2012. С. 233—238.