

# КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БИСЕРА НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

д.ф.-м. н. **И.П. Казаков, М.В. Крылова**  
Компания «ПроХим»

**В настоящее время на рынке мелющих тел для диспергирования представлено много производителей керамического бисера, постоянно появляются новые компании. Как показывает практика, качество бисера различных производителей может сильно отличаться. Кроме того, бисер, изготовленный на одном предприятии, может отличаться по качеству от партии к партии. Выбрать поставщика только на основании заявленных показателей продукции рискованно, поэтому необходима система тестов, позволяющая быстро оценить качество бисера.**

Поскольку в процессе диспергирования в бисерной мельнице бисер подвергается истиранию и ударным нагрузкам, то основными критериями его качества являются износостойкость и ударная прочность. Ресурсные испытания в мельницах — наиболее длительные и затратные методы тестирования. Производственные издержки технологических тестов могут быть существенно сокращены при введении на предприятии эффективного входного контроля качества бисера. Несмотря на широкое использование бисерных мельниц, в мировой практике до сих пор не установлены единые стандарты для контроля качества керамического бисера. Одна из причин этого — не установленная окончательно связь между кристаллической структурой бисера, его прочностными показателями и износостойкостью, так как это требует комплексных научных исследований.

Чистый диоксид циркония ( $ZrO_2$ ) характеризуется полиморфизмом. При температуре ниже 1197 °С устойчива моноклинная фаза ( $m$ ), в диапазоне 1197–2300 °С — тетрагональная ( $t$ ), в диапазоне 2300–2600 °С — кубическая ( $c$ ). В технологии производства керамики на основе диоксида циркония большое значение имеет фазовый переход  $t \rightarrow m$ , который сопровождается увеличением объема на 5–9 %. Эта особенность дает значительный эффект повышения вязкости разрушения (трещиностойкости), известный как трансформационное упрочнение. Распространение трещин в керамиках на основе  $ZrO_2$ , имеющих в составе частицы  $t-ZrO_2$ , блокируется сжима-

ющими напряжениями в результате фазового перехода  $t \rightarrow m$ , инициируемого напряжениями в области основания трещины. Однако неконтролируемый быстрый переход  $t \rightarrow m$  может привести к снижению механической прочности керамики и даже к спонтанному ее разрушению в результате образования значительных внутренних напряжений, вызванных существенным увеличением объема в  $m$ -фазе. Для стабилизации  $t$ -фазы вводят добавки, в основном оксиды редкоземельных металлов, образующие твердые растворы на основе  $ZrO_2$ , в которых полиморфные превращения затруднены. Таким образом, изучение кристаллической структуры бисера имеет важнейшее значение для прогнозирования его механических свойств.

Компания «ПроХим» начала исследования керамического бисера, которые позволили бы разработать эффективные методики входного контроля. Настоящей статьей открывается цикл публикаций компании «ПроХим» на эту тему. Нами приведены результаты исследований кристаллической структуры образцов керамического бисера на основе диоксида циркония разных производителей и продемонстрированы возможности некоторых методов исследований, которые можно использовать для экспресс-анализа качества мельничного бисера любых типов.

## Методы исследования и образцы

Фирмы-производители сообщают ограниченные сведения о составе, структуре и свойствах керамического бисера, не раскрывая подробностей технологии производства и выходного контроля продукции, что затрудняет разработку методик контроля качества для использования потребителями. Кристаллическая структура керамики на основе диоксида циркония  $ZrO_2$  весьма разнообразна из-за его полиморфизма. Свойства керамики во многом определяются кристаллической структурой, поэтому в первую очередь мы поставили задачу исследования этого важнейшего фактора, влияющего практически на все свойства, в том числе и механические. Вторая задача исследования заключалась в установлении связи между кристаллической структурой и механическими свойствами бисера.

Наиболее простой и надежный путь, выбранный на начальном этапе работы, — это сравнительные исследова-

дования образцов керамического бисера диоксида циркония  $ZrO_2$ , стабилизированного иттрием, изготовленного несколькими производителями, включая образцы продукции компаний — мировых лидеров по качеству керамики. Высококачественные образцы бисера  $ZrO_2$  диаметром 3 мм (обр. № 4), которые служили в качестве своеобразного «эталоны» в данной работе, были любезно предоставлены японской фирмой. Для сравнения с эталонным образцом были выбраны образцы бисера  $ZrO_2$  диаметром 1,6–1,8 мм трех разных поставщиков: европейская компания (обр. № 1), китайский производитель (обр. № 2), компания «Прохим» (Китай, обр. № 3).

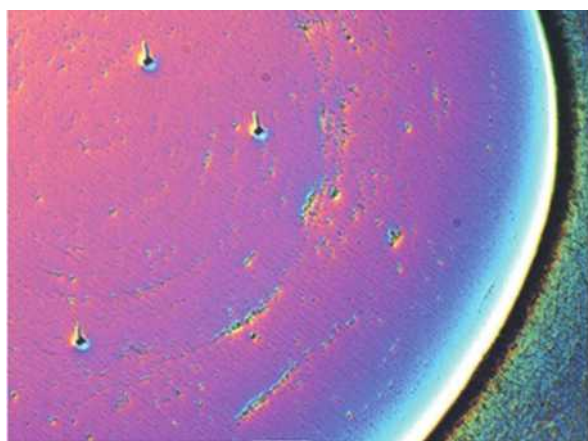
Исследование кристаллической структуры образцов проводили методами оптической микроскопии, сканирующей электронной микроскопии, рентгеновской дифрактометрии. Механические свойства оценивали по измерению нагрузки разрушения при одноосном сжатии отдельных керамических шариков и данным исследований микротвердости по Виккерсу. Для проведения ряда исследований готовили шлифы, на которых керамические шарики были сточены примерно до половины диаметра.

### Оптическая микроскопия

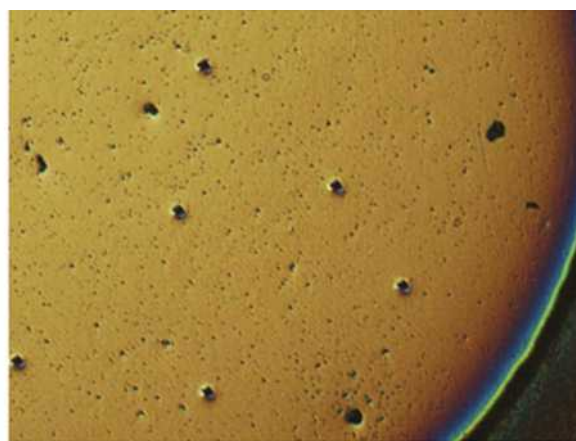
Исследования проводили на микроскопе Nikon ECLIPSE LV 100 в режиме дифференциально-интегрального контраста на шлифах керамического бисера. Видно, что образцы существенно различаются по структуре (рис. 1). В обр. № 1 и № 2 присутствуют поры, свидетельствующие о неполном спекании керамики. В обр. № 1 поры расположены концентрически, а в обр. № 2 — равномерно по площади шлифа. На шлифе обр. № 3 пор значительно меньше, а на обр. № 4 их нет совсем. Некоторые особенности в виде бледных темных точек на изображениях обр. № 3 и № 4 вызваны загрязнениями оптической системы микроскопа, что подтверждается их одинаковым расположением (рис. 1.3 и 1.4).

### Сканирующая электронная микроскопия

Для проведения исследований использовали сканирующий электронный микроскоп JEOL JSM-7001F. Для уменьшения влияния дефектов полировки исследовали участки поверхности керамических шариков, имеющие открытые поры. Кристаллические структуры обр. № 1, 2 и № 3, 4 существенно различались (рис. 2). Для обр. № 1 и № 2 (рис. 2, а) характерно наличие хорошо проявля-

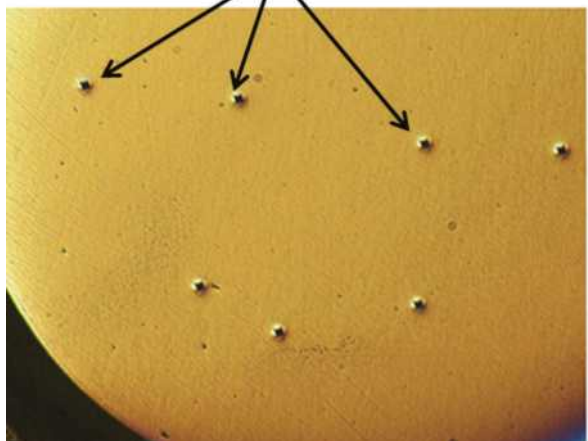


1



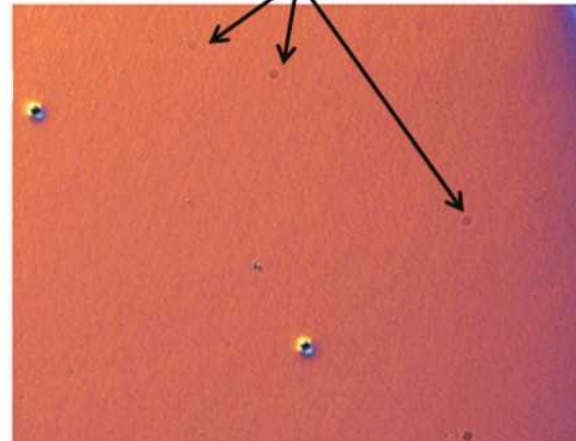
2

Следы от индентора микротвердомера



3

Загрязнение в оптической системе



4

Рис. 1. Шлифы образцов № 1–4 в оптическом микроскопе. Яркие точки — следы от индентора микротвердомера. Дифференциально-интегральный контраст. Увеличение 50



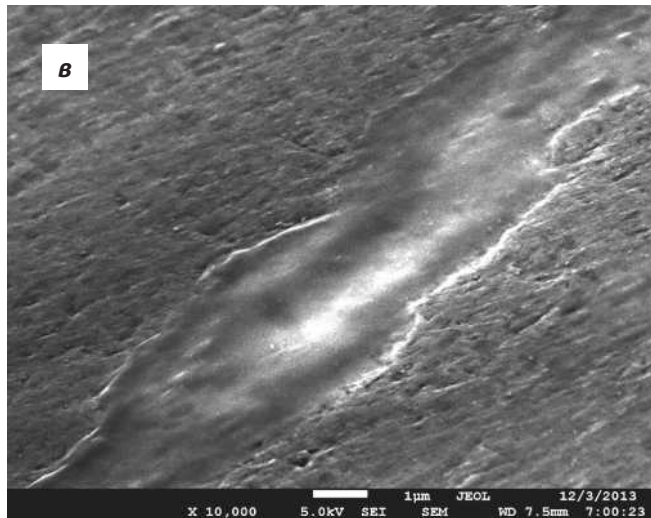
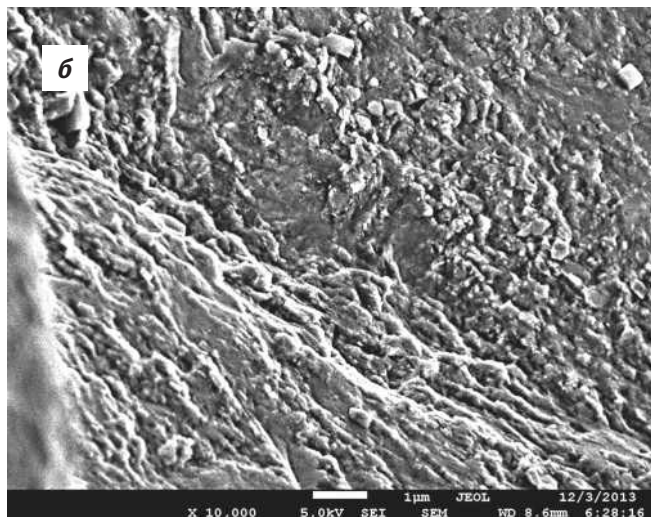
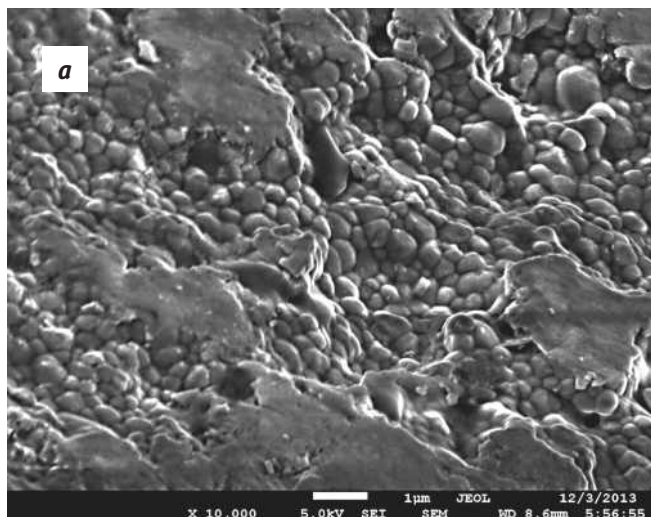


Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение поверхности керамического бисера: а – обр. № 2; б – обр. № 3; в – обр. № 4. Увеличение 10 000

ющей зерненной структуры, напоминающей галечный пляж с характерным размером зерна в доли микрона. В обр. № 3 и № 4 на поверхности практически нет хорошо ограненных зерен и присутствуют признаки наличия жидкой фазы, которая возникла в процессе отжига. Например, на рис. 2, б виден террасированный склон поры обр. № 4, а на рис. 2, в показан явный след оплавления на поверхности обр. № 4.

### Рентгеновская дифрактометрия

Исследования образцов методом рентгеновской дифрактометрии (РДМ) проводили на рентгеновском дифрактометре Panalytical X'Pert Pro MRD Extended. Для каждого образца шарики выкладывали в однослойную плотнейшую упаковку на тонком слое пластилина, нанесенного на специальный держатель. Полученные дифрактограммы анализировали в программе Highscore Plus по методу Ритвельда с использованием базы данных неорганических соединений, включающей структурные характеристики для каждой фазы. В результате проведенного анализа определяли фазовый состав образцов, размеры кристаллитов, микронапряжения в каждой фазе.

В составе всех исследованных образцов бисера  $ZrO_2$  присутствуют фазы *m*, *t*, *c* и в небольшом количестве —  $MgO$  (рис. 3).

Это в целом соответствует фазовому составу керамики, относящейся к типу «частично стабилизированный диоксид циркония» (PSZ — Partially Stabilized Zirconia), в которой проявляется эффект трансформационного упрочнения. Размеры кристаллитов каждой фазы примерно одинаковы, но возрастают в ряду обр. № 1–4: для фазы *c* — от 15 до 20 нм, фазы *t* — от 33 до 45 нм. По уровню микронапряжений в зернах образцы резко различаются (рис. 4). Наибольшие напряжения обнаружены в обр. № 1, наименьшие — в обр. № 4.

### Механические свойства бисера и их связь с кристаллической структурой

Нагрузку разрушения бисера измеряли при одноосном сжатии отдельных керамических шариков между плоскими наковальнями на установке Zwick/Roell Z250 при непрерывной записи усилия, прикладываемого к образцу. Так как керамические шарики различались по диаметру, сравнивали значения нагрузки разрушения, приведенные к единице площади их максимального поперечного сечения (далее — удельная нагрузка разрушения). Для всех образцов получены довольно близкие результаты, при этом наибольшая удельная нагрузка разрушения была зафиксирована для обр. № 3, а наименьшая — для обр. № 1 (см. таблицу).

Микротвердость образцов по Виккерсу измеряли на микротвердомере Wilson Wolpert 402 MVD при нагрузке 300 г и выдержке 10 с. Наибольшие значения микротвердости были получены для обр. № 3, наименьшие — для обр. № 1 (см. таблицу), что повторяет тенденцию,

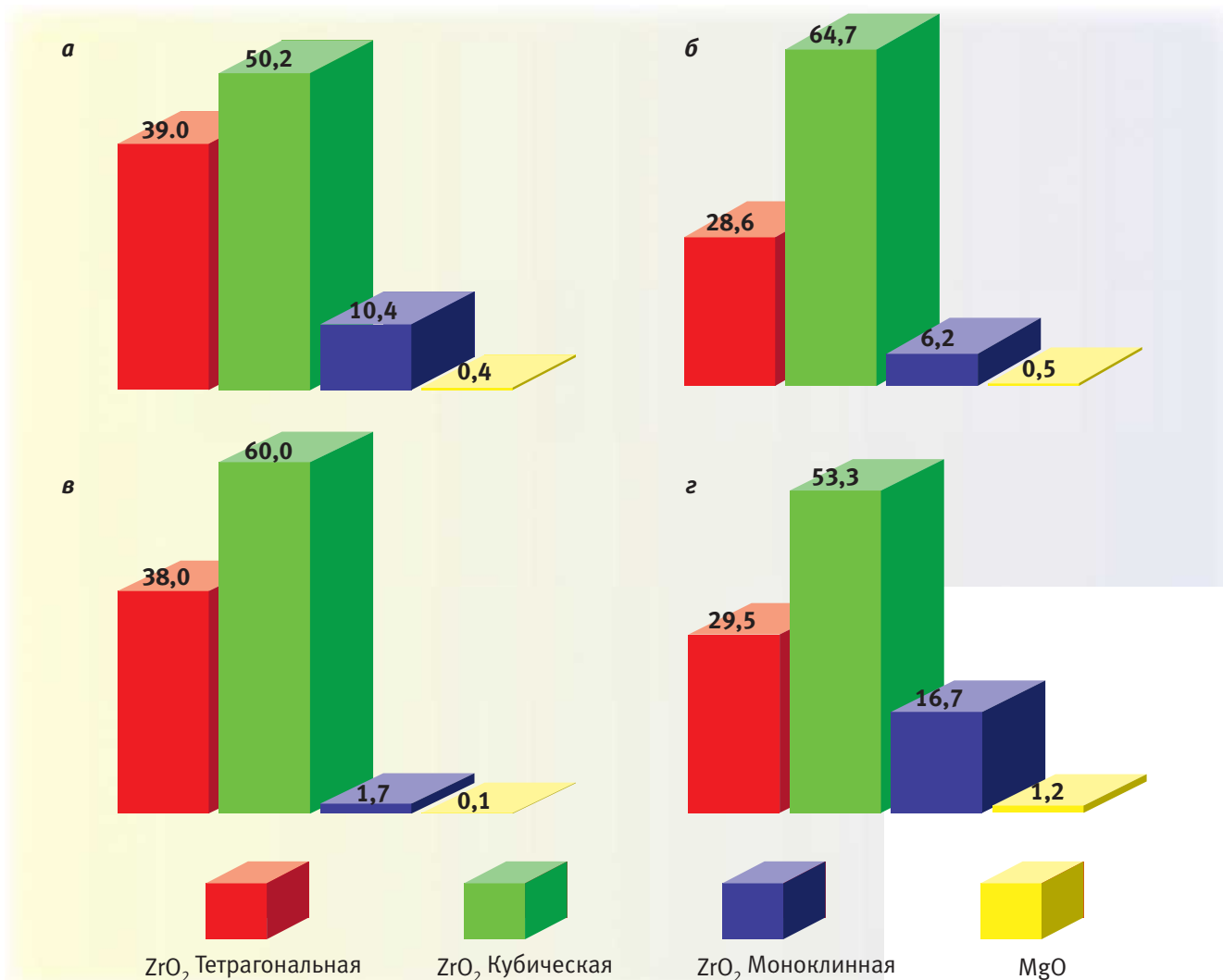


Рис. 3. Фазовый состав образцов по данным рентгенофазового анализа: а – обр. № 1; б – обр. № 2, в – обр. № 3, г – обр. № 4

### Результаты исследования кристаллической структуры и механических свойств бисера

Образец	Качество кристаллической структуры, отн. ед.			Удельная нагрузка разрушения, × 10 <sup>6</sup> , Н/м <sup>2</sup>	Твердость по Виккерсу (HV)
	Микроскопия		РДА		
	оптическая	электронная			
1	1	1	1	732	1301
2	2	2	2	892	1328
4	3	2	2	928	1454
5	4	3	3	892	1407

наблюдаемую при измерении удельной нагрузки разрушения. Интересно, что эталонный обр. № 4 несколько уступает по механическим свойствам обр. № 3.

В таблице представлены результаты сравнения качества образцов по данным структурных исследований в относительных единицах. Максимальные значения оценок присвоены эталонному обр. № 4 японского производства. Из таблицы видно, что структурные и механические свойства образцов хорошо коррелируют.

Наиболее низким качеством по всем показателям обладает обр. № 1 (европейский производитель). Рассмотрим причины, по которым механические свойства

этого образца заметно хуже, чем у остальных. Прежде всего, это множественные поры (рис. 1.1). Известно, что поры сами по себе не сильно влияют на износостойкость керамики, но их наличие является индикатором плохого спекания зерен. Поры в сравнимом количестве присутствуют и в обр. № 2 (китайская компания), который также демонстрирует относительно невысокие механические показатели. Существенная разница между этими образцами заключается в расположении пор. В обр. № 1 наблюдаются концентрические скопления пор, что, по-видимому, отражает технологические особенности полусухого формирования

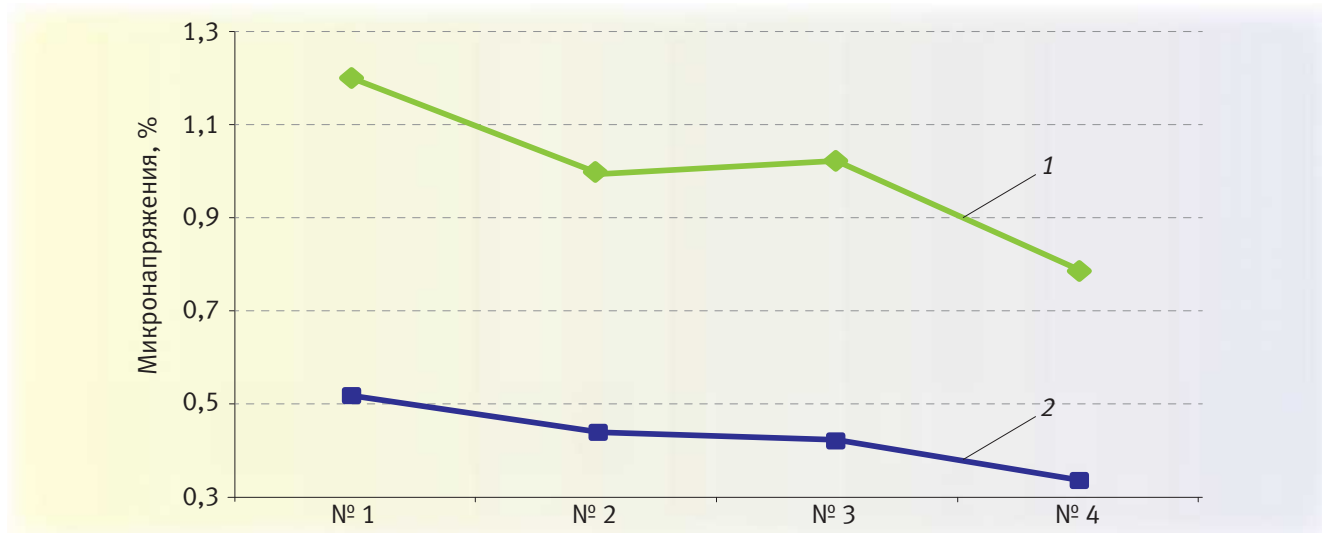


Рис. 4. Микронапряжения в зернах кубической (1) и тетрагональной (2) фаз в исследованных образцах

бисера: проявляются границы различных слоев, образованные при скатывании шарика керамики. Таким образом, в обр. № 1, помимо плохого спекания отдельных зерен керамики, ослаблен контакт между слоями материала толщиной в десятые доли миллиметра. Понятно, что керамика со слабо связанными элементами структуры не может быть прочной. В обр. № 3 и № 4 пор практически нет и их механические свойства заметно лучше, чем остальных образцов. Однако по результатам испытаний на твердость и механическое разрушение все исследуемые образцы вполне соответствовали заявленным показателям качества циркониевой керамики (твердость по Виккерсу >1300), при этом небольшие различия в механической прочности можно отнести к погрешности измерений и несовершенству метода измерения удельной нагрузки разрушения для сферического бисера.

По данным сканирующей электронной микроскопии также видна существенная разница в структуре образцов. В порах обр. № 1 и 2 хорошо различимы отдельные зерна керамики размером в доли микрона (рис. 2, а). Для обр. № 3 и 4 характерна более мелкая структура зерен и видны следы оплавления (рис. 2, б и 2, с). Присутствие жидкой фазы при отжиге керамики сильно ускоряет процессы спекания за счет быстрого диффузионного массопереноса, поэтому обр. № 3 и № 4 не имеют пор и выглядят более однородными.

Данные РДА по фазовому составу образцов не коррелируют с механическими свойствами. Это свидетельствует о том, что эффект трансформационного упрочнения существует в широком диапазоне фазового состава частично стабилизированного диоксида циркония, а механические свойства исследуемых образцов бисера в значительной степени определяются причинами, упомянутыми выше. Наиболее низкие микронапряжения зафиксированы в эталонном обр. № 4 (рис. 4), а наиболее высокие — в обр. № 1. Прочность напряженных образцов должна быть меньше, так как внутренние на-

пряжения суммируются с внешними, что и наблюдается в исследуемом случае (см. рис. 4 и таблицу).

Таким образом, проведенные исследования качества керамического бисера показали, что такие традиционные методы, применяемые на протяжении многих десятилетий, как измерения нагрузки разрушения и микротвердости, недостаточно хорошо подходят для оценки качества керамического бисера, так как они обладают значительной погрешностью. Кроме того, получаемые результаты слабо коррелируют с результатами измерений по износостойкости в лабораторной бисерной мельнице, которые в настоящее время проводятся в компании «ПроХим». Авторы в будущем планируют опубликовать результаты исследований износостойкости бисера.

Проведенное исследование показало хорошие результаты применения методов оптической и электронной микроскопии, а также метода рентгеновской дифрактометрии для входной оценки качества керамического бисера. С помощью оптической микроскопии хорошо видны поры и другие неплотности в образцах, что позволяет судить о качестве исследуемой керамики. Электронная микроскопия показывает микроструктуру образцов, плотность упаковки зерен и наличие затвердевшей жидкой фазы, что дает дополнительные сведения о различиях в производственных процессах испытываемых образцов керамики. Рентгенофазовый анализ, кроме фазового состава, позволяет получить важные сведения о размерах кристаллитов и внутренних микронапряжениях в образцах керамического бисера.

Таким образом, в данной работе было показано, как можно сочетать различные физические методы для комплексной и всесторонней оценки качества керамического бисера. В компании «ПроХим» уделяет большое внимание поиску новых решений и технологий для стабильного улучшения качества поставляемых продуктов.