

05

## **Перколяционные переходы в поровой структуре керамики и ее физико-механические свойства**

© С.Н. Кульков, С.П. Буякова, А.Ю. Смолин, Н.В. Роман,  
С.А. Кинеловский

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск  
Томский государственный университет, Томск  
Институт гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН, Новосибирск  
E-mail: kulkov@ms.tsc.ru

*В окончательной редакции 15 декабря 2010 г.*

На основе компьютерного моделирования и экспериментального исследования керамики на основе диоксида циркония показано, что перколяционный переход в хрупком пористом материале от изолированных пор к сообщающимся приводит к изменению зависимости его упругих и структурных характеристик от общей пористости.

Пористые материалы, в частности керамики, привлекают в последнее время пристальное внимание исследователей. Это связано с широкими возможностями их использования в качестве фильтров, носителей катализаторов, биоимплантатов и др. Вместе с тем существует проблема адекватного „описания“ поровой структуры, характерной для конкретного материала и различных технологий его получения. Известно, что подобные структуры, как правило, имеют фрактальную природу, а изменение общей пористости приводит к тому, что при определенных ее значениях в системе возможны кардинальные изменения (так называемые пороги перколяции [1], связанные с изменением топологии пористого пространства от одиночных изолированных пор к сообщающейся пористости). При этом известно, что переход через порог перколяции должен сопровождаться изменением основных физико-механических свойств материала. Исследовать такие изменения при перколяционных переходах наиболее целесообразно в хрупких материалах, поскольку для них характерно максимальное влияние поровой структуры (общей пористости, распределения по размерам и др.) на свойства.

Цель данной работы состоит в изучении свойств пористой керамики на основе диоксида циркония при наличии перколяционных переходов в поровой структуре.

Прежде всего было проведено компьютерное моделирование механического поведения трехмерных образцов керамики при одноосном сжатии. Использовался метод подвижных клеточных автоматов [2], который основан на дискретном описании материала и хорошо зарекомендовал себя при моделировании процессов разрушения хрупких материалов. В этом методе моделируемый объект представляется ансамблем частиц конечного размера (подвижных автоматов), взаимодействующих по определенным правилам, обеспечивающим возможность описывать как сплошной материал, так и процессы разрушения в нем, вплоть до фрагментации и взаимодействия этих фрагментов как сыпучей среды. Автоматы обладают трансляционными и вращательными степенями свободы. Силы взаимодействия определяются так называемыми функциями отклика. В простейшем случае линейной функции отклика модель описывает сплошную линейно-упругую среду, различные формы нелинейности приводят к большому разнообразию сложного поведения моделируемой среды. Функция отклика используемых в данной работе автоматов соответствовала керамике  $ZrO_2(Y_2O_3)$  [3]. Размер автоматов, в соответствии с диаграммой распределения пор по размерам, составлял  $1 \mu m$ .

Следует отметить, что изучать влияние перколяционного перехода на механические свойства пористых сред можно только на трехмерных моделях, поскольку двумерные образцы с проницаемой пористостью не являются топологически связанными и не сопротивляются приложенной нагрузке. Пористость задавалась удалением выбранных случайным образом одиночных автоматов из исходной ГЦК-упаковки. Генерировались образцы со значениями пористости от 0 до 50% с шагом 5%. Максимальное значение пористости, которое можно получить такой процедурой без „слияния“ пор в кластеры, составляет приблизительно 17.6%. Заметим, что предел перколяции в трехмерной ГЦК-структуре для задачи узлов составляет 19.8% [4]. Таким образом, большинство рассматриваемых образцов (с пористостью 20% и более) всегда содержали кластеры сообщающихся пор, причем при пористости более 25% пористость является проницаемой. Согласно [5,6], структура пористого пространства может определять не только прочностные, но и упругие характеристики образцов. Наличие кластеров сообщающихся пор представляет собой новый элемент структуры, дополнительно к

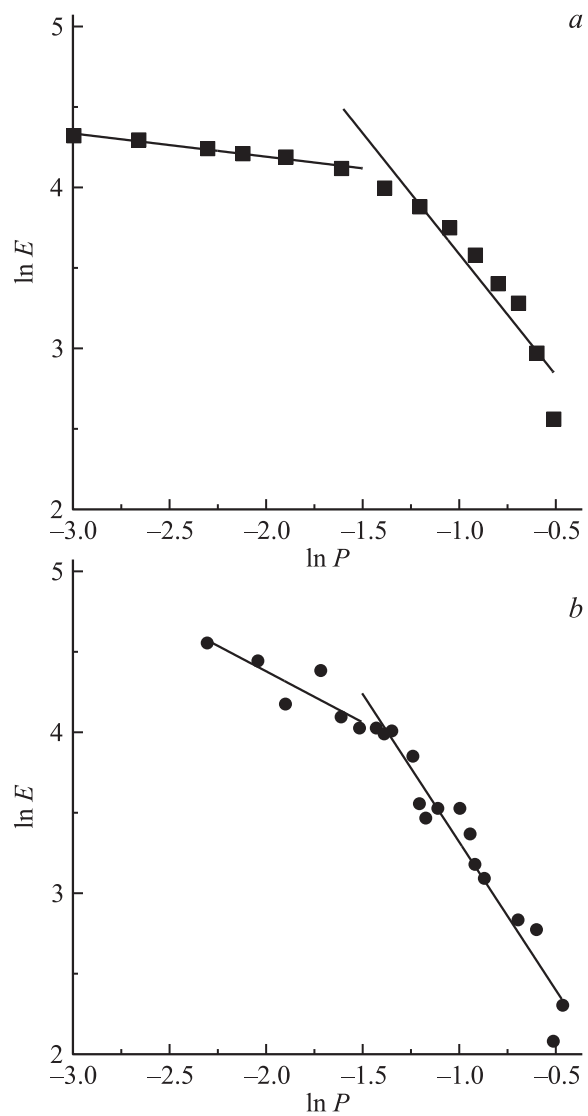
одиночным порам. Следовательно, с увеличением пористости можно ожидать изменения зависимости упругих и прочностных свойств материалов от пористости при переходе предела перколяции.

Рассматривались образцы в форме параллелепипеда с квадратным основанием со стороной  $a = 10, 15, 20, 30$  и  $40 \mu\text{m}$  и высотой  $h = 2a$ . Нагрузка прикладывалась путем задания вертикальной скорости верхнему слою автоматов при жестком закреплении автоматов нижнего слоя образца. На начальном этапе расчета скорость нагружения нарастала по синусоидальному закону от 0 до  $1 \text{ cm/s}$ , а затем оставалась постоянной.

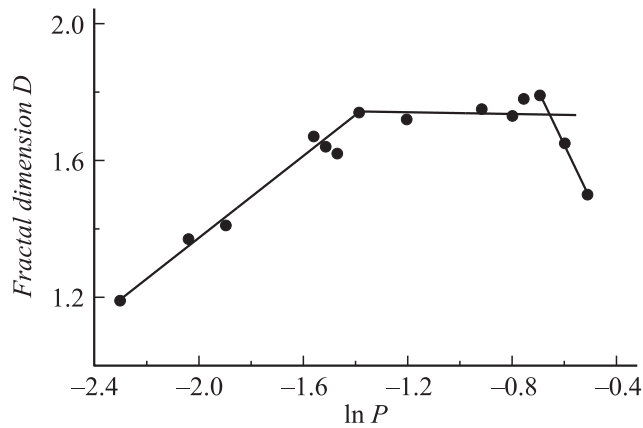
Рассмотрим зависимость эффективного упругого модуля модельного материала от его общей пористости. На рис. 1,  $a$  квадратами нанесены средние величины по пяти представительным образцам с различными вариантами размещения пор. На этой зависимости явно можно выделить два характерных участка, связанных со структурой пористого пространства: первый соответствует одиночным порам (5–20%), второй — кластерам сообщающихся пор (20–50%).

Для экспериментального исследования были изготовлены образцы керамики на основе диоксида циркония с пористостью от 2 до 70%. Пористость измерялась методом случайных секущих и характеризовала объемное содержание пор без учета их формы и размеров. Для всех образцов в указанном диапазоне изменения пористости были также определены фрактальная размерность, средний размер кристаллитов и упругий модуль при сжатии.

Фрактальная размерность поверхностей керамики измерялась методом „box counting“ по фотографиям аналогично [7] на основе определения границ пор, имеющих более темный тон. С этой целью оригинальное изображение переводилось в черно-белое, для чего строилось частотное распределение яркости, на котором присутствуют два максимума: первый, меньшей яркости соответствует порам, второй — керамике. По положению локального минимума между двумя максимумами находился яркостной критерий  $l$ , для которого все числа меньше  $l$  — поры, числа больше  $l$  — материал. В построенном таким образом бинарном изображении легко найти границы пор, которые создают все точки с ненулевой разностью между соседними. Правильность положения границ пор оценивалась по значениям пористости, взятой из эксперимента. Точность данного метода тестировалась на рисунке кривой Коха [8], теоретическая фрактальная размерность которой  $D = 1.262$ . Величина фрактальной размерности, измеренная использу-



**Рис. 1.** Расчетные (а) и экспериментально измеренные (б) зависимости в логарифмических координатах упругого модуля (GPa) керамики от пористости.

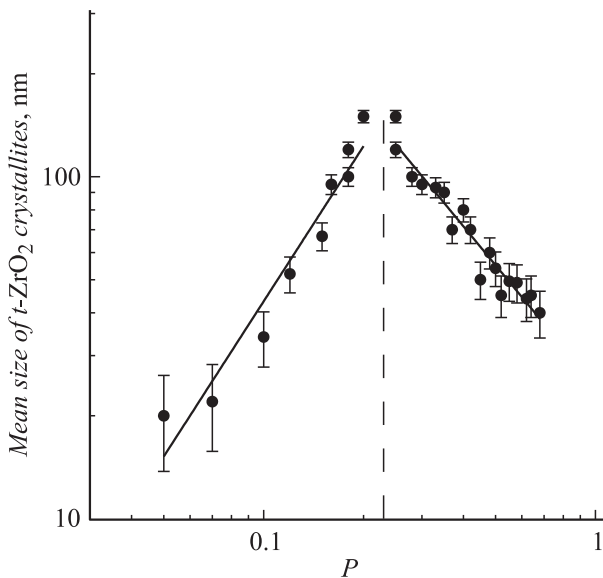


**Рис. 2.** Зависимость между фрактальной размерностью  $D$  и пористостью в керамике  $P$ .

емым в работе методом, для этой кривой составила  $D = 1.249$ , т.е. относительная ошибка метода не превысила 0.02.

На рис. 2 приведена зависимость фрактальной размерности поровой структуры керамики от объема порового пространства. Видно, что на графике присутствуют три участка: с увеличением пористости в интервале от 10 до 25% фрактальная размерность линейно возрастает; в интервале пористости от 25 до 50% величина фрактальной размерности остается практически постоянной, а с дальнейшим увеличением объема порового пространства в керамике фрактальная размерность линейно уменьшается.

Вероятно, что присутствие изломов на зависимости величины фрактальной размерности от объема порового пространства в керамике связано с изменением характера поровой структуры. Первый интервал — это переход поровой структуры от изолированных пор с формой, близкой к сферической, до сообщающихся поровых кластеров, где происходят слияние сферических пор и образование поровых кластеров с разветвленными границами, что вызывает рост фрактальной размерности. Во втором интервале объема порового пространства, где изменяется фрактальная размерность, очевидно, не изменяется геометрическая конфигурация границ пор, а изменяется только их протяженность. Наконец, в третьем интервале, где фрактальная размер-



**Рис. 3.** Зависимость среднего размера кристаллитов от пористости.

ность убывает, сформировались очень крупные поры, вследствие чего границы являются геометрически гладкими, а их изрезанность убывает, следовательно, фрактальная размерность уменьшается.

На рис. 3 представлена зависимость среднего размера кристаллитов от пористости, на ней явно выделяется максимум при 23%. Наличие такого максимума определяется, с одной стороны, релаксацией внутренних напряжений с увеличением объема пор при малых значениях пористости, а с другой — невозможностью роста кристаллитов при спекании в образцах с пористостью выше определенного предела, определяемого порогом перколяции.

Экспериментальное определение эффективного модуля упругости при сжатии показало, что зависимость его от пористости разделяется на два участка, которые хорошо видны в двойных логарифмических координатах (рис. 1, *b*) и соответствуют расчетным данным (рис. 1, *a*). Наклоны аппроксимирующих прямых показывают степень влияния пористости на упругие свойства материала на характерных участ-

ках. Значения этих характеристик, полученные из расчетов, немного отличаются от экспериментальных. На основании результатов [5,6] это можно объяснить тем, что стохастический выбор элементов при генерации пор в образце, а следовательно, и ориентации кластеров сообщающихся пор нивелирует влияние ориентации реальной пористой структуры на механические свойства материала. Кроме того, по данным [3], перколяционные переходы в керамике  $ZrO_2$  вызывают изменение микроструктуры, в частности при непрерывной пористой структуре напряжения, инициируемые в керамике, ограничивают рост кристаллитов.

Таким образом, перколяционный переход в хрупком пористом материале от изолированных пор к сообщающимся приводит к изменению зависимостей как его упругих свойств от общей пористости, так и микроструктурных характеристик. Величина пористости, при которой происходит это изменение в образцах (22–25%), хорошо согласуется по данным как экспериментальных, так и расчетных зависимостей упругих свойств от пористости.

Работа выполнена при финансовой поддержке междисциплинарного интеграционного проекта СО РАН № 32, РФФИ (грант № 09-07-12016-офи\_м), проекта 3.6.2.3 Программы 3.6.2 фундаментальных исследований СО РАН и проектов П400, П254.

## Список литературы

- [1] *Falconer K.J.* The Geometry of Fractal Sets. Cambridge: Cambridge University Press, 1985. 180 p.
- [2] *Psakhie S., Horie Y., Ostermeyer G.* et al. // *Theor. and App. Fract. Mech.* 2001. N 37. P. 311–334.
- [3] *Кульков С.Н., Буякова С.П., Масловский В.И.* // *Вестник Томского государственного университета.* 2003. № 13. С. 34–57.
- [4] *Клеман М., Лаврентович О.Д.* Основы физики частично упорядоченных сред. М.: Физматлит, 2007. 680 с.
- [5] *Смолин А.Ю., Коноваленко Иг.С., Кульков С.Н., Псахье С.Г.* // *Письма в ЖТФ.* 2006. Т. 32. В. 17. С. 7–14.
- [6] *Коноваленко Иг.С., Смолин А.Ю., Коростелев С.Ю., Псахье С.Г.* // *ЖТФ.* 2009. Т. 79. В. 5. С. 155–158.
- [7] *Mandelbrot B.B.* The Fractal Geometry of Nature. NY: W.H. Freeman and Company, 1983. 460 p.
- [8] *Sahimi M.* Application of Percolation Theory. L.: Taylor & Francis, 1994. 258 p.