

05.1;06.1;06.4

## Динамическая прочность керамических материалов на основе $ZrO_2$ , изготовленных по аддитивной технологии

© В.В. Промахов<sup>1</sup>, А.С. Савиных<sup>2</sup>, Я.А. Дубкова<sup>1,¶</sup>, Н.А. Шульц<sup>1</sup>, А.С. Жуков<sup>1</sup>, С.В. Разоренов<sup>1,2</sup><sup>1</sup> Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия<sup>2</sup> Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Московская обл., Россия

¶ E-mail: kimberlyo.ohi@gmail.com

Поступило в Редакцию 14 июня 2019 г.

В окончательной редакции 14 июня 2019 г.

Принято к публикации 20 июня 2019 г.

С применением аддитивных технологий получены образцы керамических и керамических композиционных материалов на основе диоксида циркония. Проведены экспериментальные исследования ударно-волнового нагружения изготовленных образцов. Путем анализа полных волновых профилей образцов, зарегистрированных с помощью лазерного интерферометра в процессе их ударного сжатия амплитудой 6.8 и 13.8 GPa, определены динамический предел упругости и откольная прочность керамики.

**Ключевые слова:** аддитивные технологии, керамика, прочность, динамическое нагружение.

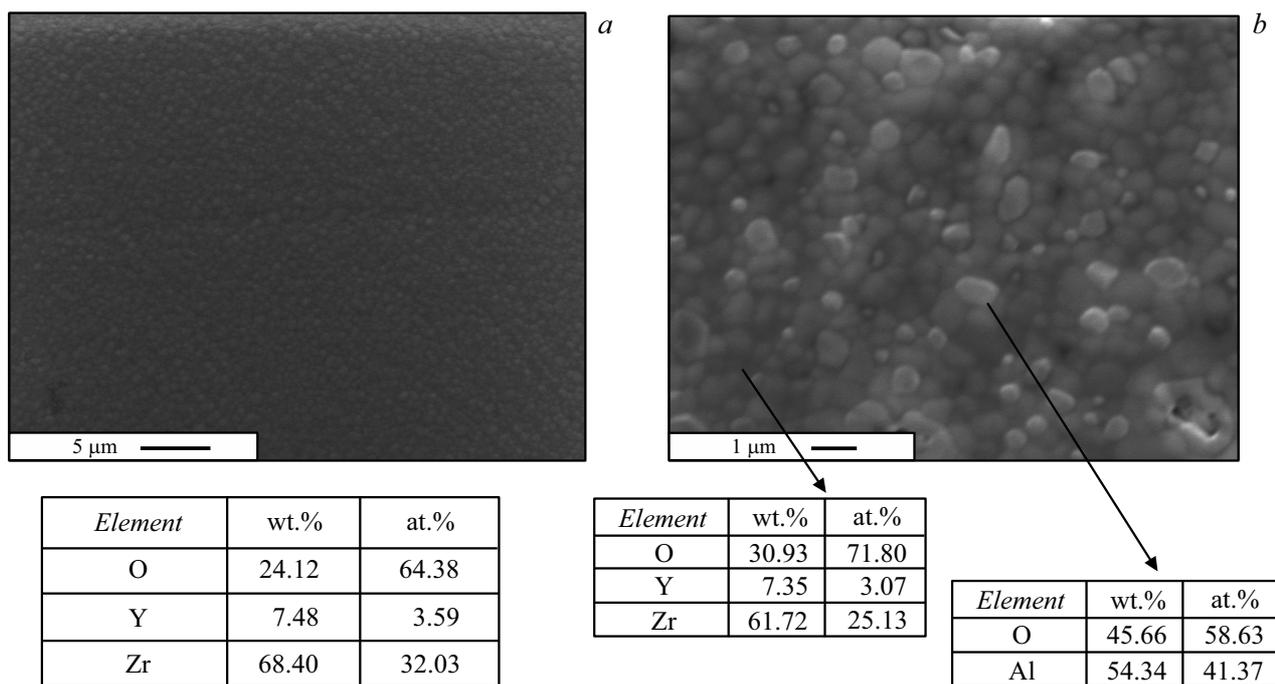
DOI: 10.21883/PJTF.2019.19.48314.17926

Интерес к динамической прочности оксидных керамических материалов связан с возможностью практического использования таких материалов в качестве элементов, работающих в условиях интенсивных импульсных воздействий, в частности элементов современных бронезащитных систем, защитных покрытий лопаток газовых турбин, подвергающихся ударам конденсированных частиц в высокотемпературном газовом потоке, противометеоритной защиты космических аппаратов и т.п. Авторами работы [1] отмечается, что эффективная защита от высокоэнергетических средств поражения с высокой проникающей способностью невозможна без использования в качестве элементов защитной структуры керамики — высокотвердого, но очень хрупкого материала.

Для повышения эффективности элементов бронесистем важно иметь возможность прогнозировать поведение материалов при динамическом нагружении. Данная задача требует точного определения всех параметров материалов конструкции брони и составляющих ее элементов. Для построения адекватных моделей и определяющих соотношений, описывающих сопротивление высокоскоростному деформированию и разрушению в условиях высокоскоростного удара, важно, в частности, верно оценить вклад релаксации напряжений в этом временном диапазоне. Разрабатываемые передовые технологии получения таких материалов определяют новые структурно-фазовые параметры, которые приводят к формированию их новых свойств. В связи с этим актуальным является изучение материалов, изготовленных с применением одних из новейших технологий производства высокотвердых материалов — так называемых аддитивных технологий. В части керамических

материалов на базе Томского государственного университета разработаны оригинальные подходы по 3D-печати сложнопрофильных изделий из керамики с применением метода послойного наплавления термопластичных высоконаполненных паст [2]. Формирование свойств керамики, полученной по аддитивной технологии, при статическом нагружении изучено в работе [3]. Показано, что процесс аддитивного производства приводит к появлению анизотропных характеристик материалов, определяющихся ориентацией слоев материала, наносимых в процессе выращивания. Это в свою очередь вызывает необходимость проведения большего количества экспериментальных исследований для создания основы разработки верифицированных прогностических широкого диапазона моделей поведения новых материалов.

Для 3D-печати образцов наноструктурной керамики на основе  $ZrO_2$  использовалось устройство, описанное в работе [2]. Требуемая геометрия образцов проектировалась в системе CAD (computer-aided design). Изготавливались две группы образцов: группа 1 — керамика на основе оксида циркония, частично стабилизированного оксидом иттрия; группа 2 — керамика на основе оксида циркония, частично стабилизированного оксидом иттрия, с добавлением 20% оксида алюминия. После формирования образцов на 3D-принтере заготовки отжигались в воздушной печи при температуре 1100°C (проводилось удаление связующего), затем осуществлялось высокотемпературное спекание образцов при 1500°C в течение часа. Исследования структуры изготовленных образцов керамики проводились с использованием растрового электронного микроскопа PHILIPS SEM 515 и сканирующего электронного микроскопа Quanta 200 3D. Анализ структуры изготовленных образцов керамиче-



**Рис. 1.** *a* — изображение структуры керамики  $ZrO_2(4\% Y_2O_3)$ , полученной по аддитивной технологии; *b* — изображение структуры керамики  $ZrO_2(4\% Y_2O_3)+20\% Al_2O_3$ , полученной по аддитивной технологии.

ских материалов показал, что после спекания в образцах формируются зерна со средним размером не более 700 nm (рис. 1), а также присутствует остаточная пористость, не превышающая 3%.

Техника измерения прочностных характеристик материала при ударном нагружении основывается на регистрации и последующем анализе полных волновых профилей [4]. Их физической основой является тот факт, что структура ударной волны и динамика волновых взаимодействий в исследуемом материале определяются помимо термодинамического уравнения состояния вещества процессами упругопластического деформирования и разрушения. В настоящей работе нагружение образцов с толщиной 2 и 4 mm проводилось посредством удара алюминиевой пластины толщиной 1 или 2 mm со скоростями 0.66, 1.2 и 1.8 km/s через алюминиевый экран толщиной 2 mm. Экран использовался для отсекающей воздушной волны, образующейся перед летящим ударником. Метание ударников осуществлялось с применением взрывных устройств [4]. Диаметр образцов составлял 30 mm, что позволяло обеспечить одномерность нагружения в течение всего времени регистрации. Во всех экспериментах регистрировались профили скорости свободной поверхности образца  $u_{fs}(t)$  как функции времени. Измерения проводились с использованием лазерного доплеровского измерителя скорости VISAR [5], имеющего в использованной конфигурации временное разрешение  $\sim 0.8$  ns. Отражение зондирующего лазерного излучения происходило от слоя алюминия, нанесенного на поверхность образца вакуумным

напылением. Условия нагружения, толщина образцов  $h$ , измеренные плотность  $\rho_0$  и продольная скорость звука  $c_l$  представлены в таблице.

На рис. 2, *a* представлены полученные профили скорости свободной поверхности  $u_{fs}(t)$  для исследуемых образцов керамики  $ZrO_2$  и керамики  $ZrO_2$  с 20% добавкой  $Al_2O_3$  толщиной 4 mm при ударе алюминиевым ударником толщиной 2 mm со скоростью 1800 и 660 m/s. На волновых профилях при максимальной скорости ударника фиксируется выход на поверхность образца упругой волны, сопровождающийся скачком скорости поверхности, затем плавное нарастание скорости до формирования второй пластической волны и рост скорости до достижения максимального значения. Далее на свободную поверхность выходит разгрузочная часть импульса нагрузки до момента откольного разрушения.

Четкий переход от упругого к пластическому сжатию в экспериментах № 1.1 и 2.1 не регистрируется, поэтому значение скорости, соответствующее упругопластическому переходу ( $u_{HEL}$ ), определялось экстраполяцией скорости свободной поверхности за фронт предвестника к нулевому моменту времени, как это показано на рис. 2, *a* пунктирными линиями. По найденному таким способом значению  $u_{HEL}$  величина динамического предела упругости рассчитывается как  $\sigma_{HEL} = \rho_0 c_l u_{HEL} / 2$ . Полученные таким образом значения динамического предела исследованных керамик представлены в таблице.

В эксперименте № 1.2 в отличие от эксперимента № 2.2 максимальное давление не превышало динамический предел упругости. На профиле регистрируется

Условия нагружения и результаты измерений динамического предела упругости и откольной прочности исследуемой керамики ( $\sigma_{\max}$  — максимальное напряжение сжатия, реализованное при ударно-волновом нагружении)

Номер эксперимента	Условия нагружения	$c_l$ , km/s	$\rho_0$ , g/cm <sup>3</sup>	$h$ , mm	$u_{\text{HEL}}$ , m/s	$\sigma_{\text{HEL}}$ , GPa	$\Delta u_{fs}$ , m/s	$\sigma_{sp}$ , GPa	$\sigma_{\max}$ , GPa
ZrO <sub>2</sub> (Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )									
1.1	Ударник Al, 2 mm; 1800 m/s; экран Al 2 mm	6.69	5.93	4.20	492	9.8	50	1.0	18.9
1.2	Ударник Al, 2 mm; 660 m/s; экран Al 2 mm	6.73	5.87	4.19	—	—	60	1.2	8.7
1.3	Ударник Al, 1 mm; 1200 m/s; экран Al 2 mm	6.63	5.89	2.17	585	11.4	76	1.5	13.2
1.4	Ударник Al, 1 mm; 660 m/s; экран Al 2 mm	6.75	5.89	2.00	—	—	71	1.4	8.3
ZrO <sub>2</sub> (Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) + 20% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>									
2.1	Ударник Al, 2 mm; 1800 m/s; экран Al 2 mm	6.76	4.96	4.03	346	5.8	42	0.7	14.8
2.2	Ударник Al, 2 mm; 660 m/s; экран Al 2 mm	6.69	4.90	4.16	340	5.6	35	0.6	6.6
2.3	Ударник Al, 1 mm; 1200 m/s; экран Al 2 mm	7.31	5.23	2.29	488	9.3	46	0.9	12.5
2.4	Ударник Al, 1 mm; 660 m/s; экран Al 2 mm	7.24	5.23	2.42	—	—	72	1.4	7.2

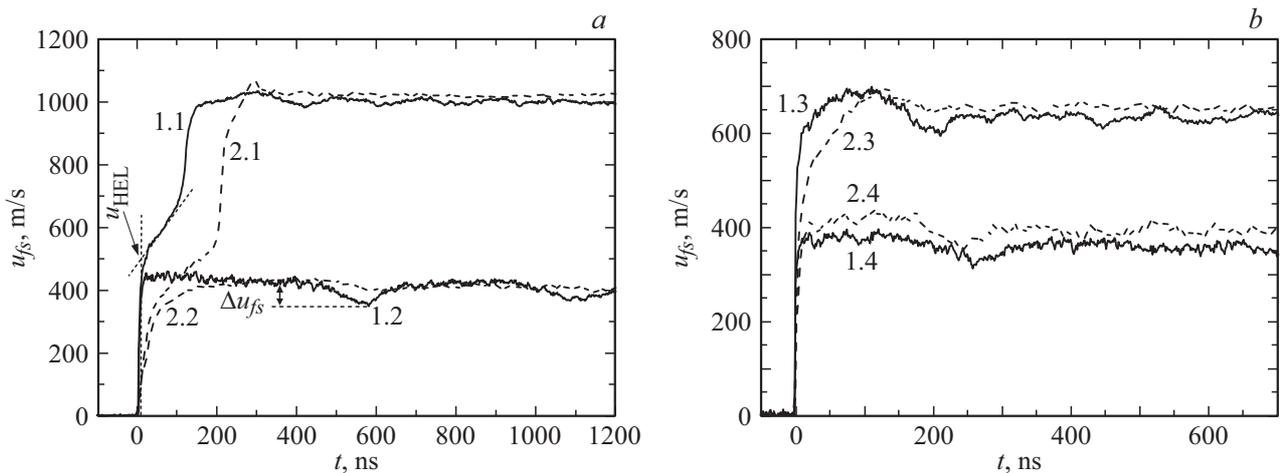
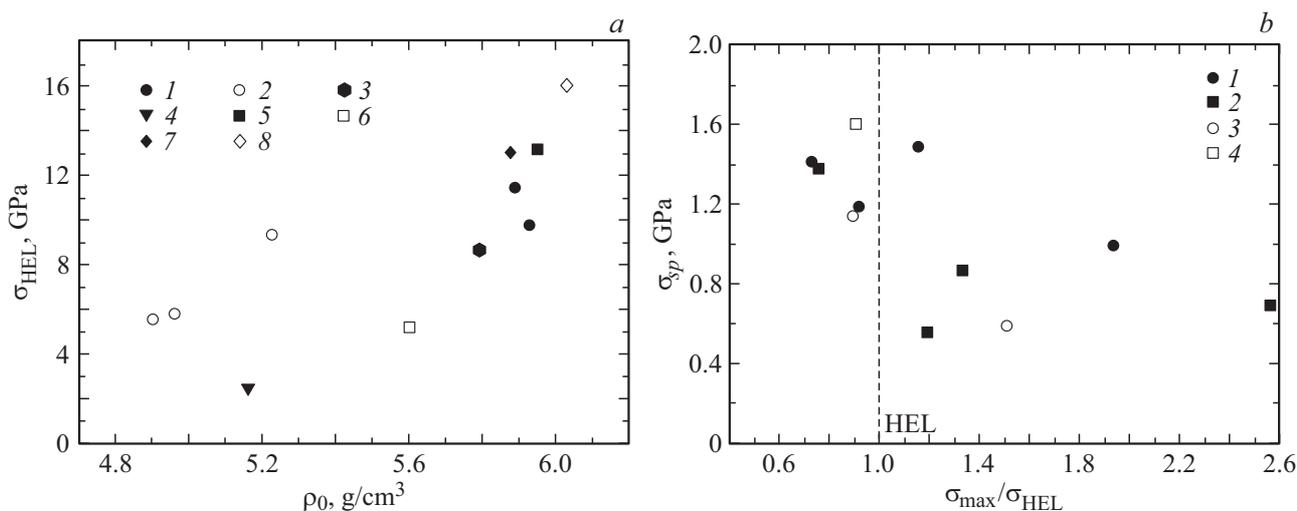


Рис. 2. Профили скорости свободной поверхности керамики ZrO<sub>2</sub> (сплошная линия) и керамики ZrO<sub>2</sub> с 20% добавкой Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (штриховая линия) номинальной толщиной 4 (а) и 2 mm (b). Номера профилей соответствуют номерам экспериментов в таблице.

выход упругой части ударной волны, распространяющейся с продольной скоростью звука, волна разгрузки и откольное разрушение. Величина откольной прочности  $\sigma_{sp}$  керамических материалов оценивалась по измеренной величине  $\Delta u_{fs}$  (рис. 2, а) как  $\sigma_{sp} = \rho_0 c_l \Delta u_{fs} / 2$ . Найденные таким образом значения откольной прочности исследованных керамических материалов приведены в таблице.

На рис. 2, b представлены профили скорости свободной поверхности керамики ZrO<sub>2</sub> и керамики ZrO<sub>2</sub> с 20% добавкой Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> толщиной 2 mm при нагружении алюминиевым ударником толщиной 1 mm, разогнанным до скорости 660 или 1200 m/s. Отличительной особенностью образцов керамики ZrO<sub>2</sub> с 20% добавкой Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

толщиной 2 mm являются более высокая плотность и продольная скорость звука, чем в случае образцов толщиной 4 mm. На полученных профилях при максимальной скорости ударника фиксируется выход упругой волны на свободную поверхность, затем плавное нарастание скорости свободной поверхности до максимального значения. Далее регистрируются выход разгрузочной части импульса сжатия и откол. Максимальное напряжение, реализованное в этих экспериментах, незначительно превышало динамический предел упругости, поэтому выхода на свободную поверхность второй пластической волны зарегистрировано не было. В экспериментах № 2.4 и 1.4 динамический предел упругости превышен не был, т.е. откольное разрушение произошло в упру-



**Рис. 3.** *a* — зависимость динамического предела упругости керамики на основе  $ZrO_2$  от плотности: 1 —  $t-ZrO_2+3 \text{ mol.}\% Y_2O_3$  (данные настоящей работы), 2 —  $t-ZrO_2+3 \text{ mol.}\% Y_2O_3+20\% Al_2O_3$  (данные настоящей работы), 3 —  $t-ZrO_2+3 \text{ mol.}\% Y_2O_3$  [7], 4 —  $t-ZrO_2+20 \text{ mass}\% Al_2O_3$  [6], 5 —  $t-ZrO_2$  [8], 6 —  $c-ZrO_2$  [8], 7 — кубический твердый раствор 8 mol.%  $Y_2O_3$  в  $ZrO_2$  [9], 8 —  $t-ZrO_2$  [9]; *b* — зависимость откольной прочности керамики на основе  $ZrO_2$  от максимального напряжения сжатия: 1 —  $t-ZrO_2+3 \text{ mol.}\% Y_2O_3$  (данные настоящей работы), 2 —  $t-ZrO_2+3 \text{ mol.}\% Y_2O_3+20\% Al_2O_3$  (данные настоящей работы), 3 —  $t-ZrO_2+3 \text{ mol.}\% Y_2O_3$  [7], 4 —  $t-ZrO_2$  [8].

гой области деформирования. Все экспериментальные профили, представленные на рис. 2, *a* и *b*, содержат нерегулярные осцилляции скорости свободной поверхности, свидетельствующие о неоднородности процесса деформирования.

На рис. 3, *a* представлены результаты измерений динамического предела упругости керамики  $ZrO_2$  и керамики  $ZrO_2$  с 20% добавкой  $Al_2O_3$ , которые сопоставлены с имеющимися литературными данными [6–9]. Как следует из рис. 3, *a*, динамический предел упругости керамики на основе  $ZrO_2$  возрастает с увеличением плотности материала. Динамический предел упругости исследованной керамики  $ZrO_2$  имеет ожидаемое (соответствующее ее плотности) высокое значение (эксперименты № 1.1 и 1.3 в таблице).

Значения динамического предела упругости керамики  $ZrO_2$  с 20% добавкой  $Al_2O_3$  находятся в диапазоне от  $\sim 6$  до  $\sim 10$  GPa, при этом они демонстрируют сильную зависимость от начальной плотности. Отличие полученного динамического предела упругости от данных работы [6] связано с методом изготовления образцов, их микроструктурой и исходными компонентами.

На рис. 3, *b* суммированы результаты измерений откольной прочности в зависимости от максимального напряжения сжатия в сопоставлении с литературными данными. Полученные значения откольной прочности исследованных керамик  $ZrO_2$  и  $ZrO_2$  с 20% добавкой  $Al_2O_3$  в упругой области деформирования находятся на одном уровне. При превышении динамического предела упругости величина откольной прочности керамики с добавкой 20%  $Al_2O_3$  падает почти в 2 раза в отличие от керамики  $ZrO_2$ , где уменьшение незначительно. Сильное

уменьшение откольной прочности при превышении динамического предела упругости может быть связано с растрескиванием материала.

Таким образом, регистрация профилей скорости свободной поверхности образцов керамик  $ZrO_2$  и  $ZrO_2$  с 20% добавкой  $Al_2O_3$  в процессе ударного сжатия позволила определить динамический предел упругости ( $\sigma_{HEL}$ ) и откольную прочность ( $\sigma_{sp}$ ) исследуемых материалов. Измеренная величина  $\sigma_{HEL}$  для керамики  $ZrO_2$  имеет ожидаемое (соответствующее плотности керамики) значение от 9.7 до 11.4 GPa, зависящее от толщины образца. Регистрируемое значение  $\sigma_{HEL}$  для керамики  $ZrO_2$  с 20% добавкой  $Al_2O_3$  сильно зависит от плотности образцов и лежит в диапазоне от 5.5 до 9.3 GPa. Добавка оксида алюминия ожидаемо уменьшает плотность керамики на  $\sim 12\%$  и незначительно уменьшает  $\sigma_{HEL}$ . Образцы керамики  $ZrO_2$  с 20% добавкой  $Al_2O_3$  демонстрируют почти двукратное уменьшение откольной прочности при превышении динамического предела упругости. Величина откольной прочности керамики  $ZrO_2$  слабо зависит от максимального значения давления ударного сжатия. Уменьшение откольной прочности при превышении динамического предела упругости для двух исследованных керамик, вероятно, связано с растрескиванием материала в пластической ударной волне.

### Финансирование работы

Работа, связанная с получением и исследованием образцов наноструктурной керамики, осуществлена за счет средств Российского научного фонда (проект 18-79-00153). Работа по динамическому нагружению образцов выполнена по теме государственного задания (номер

госрегистрации 0089-2014-0016) в рамках программы Президиума РАН „Конденсированное вещество и плазма при высоких плотностях энергии“, научное направление „Быстрые физико-химические превращения и разрушение твердых тел и жидкостей“ с использованием оборудования Московского регионального взрывного центра коллективного пользования РАН.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] Григорян В.А., Кобылкин И.Ф., Маринин В.М., Чистяков Е.Н. // Материалы и защитные структуры для локального и индивидуального бронирования / Под ред. В.А. Григоряна. М.: РадиоСофт, 2008. 406 с.
- [2] Protakhov V., Zhukov A., Dubkova Y., Zhukov I., Kovalchuk S., Zhukova T., Savkin N. // *Materials*. 2018. V. 11. N 12. С. 2361.
- [3] Промахов В.В., Жуков А.С., Ворожцов А.Б., Шульц Н.А., Ковальчук С.В., Кожевников С.В., Олисов А.В., Клименко В.А. // *Изв. вузов. Физика*. 2019. Т. 62. № 5. С. 132–137.
- [4] Канель Г.И., Разоренов С.В., Уткин А.В., Фортвов В.Е. // *Ударно-волновые явления в конденсированных средах*. М.: Янус-К, 1996. 407 с.
- [5] Barker L.M., Hollenbach R.E. // *J. Appl. Phys.* 1972. V. 43. N 11. P. 4669–4675.
- [6] Савиных А.С., Разоренов С.В., Канель Г.И. // *Физика экстремальных состояний вещества-2002* / Под ред. В.Е. Фортова, В.П. Ефремова, К.В. Хищенко, В.Г. Султанова, А.И. Темрокова, Г.И. Канеля, В.Б. Минцева. Черноголовка, 2002. С. 77–78.
- [7] Милявский В.В., Савиных А.С., Акопов Ф.А., Боровкова Л.Б., Бородин Т.И., Вальяно Г.Е., Зиборов В.С., Лукин Е.С., Попова Н.А. // *Теплофизика высоких температур*. 2011. Т. 49. № 5. С. 707–712.
- [8] Grady D.E., Mashimo T. // *J. Appl. Phys.* 1992. V. 71. N 10. P. 4868–4874.
- [9] Mashimo T., Nakamura A., Kodama M., Kusaba K., Fukuoka K., Syono Y. // *J. Appl. Phys.* 1995. V. 77. N 10. P. 5060–5068.