

ВЛИЯНИЕ ТЕРМОУДАРНЫХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ КЕРАМИКИ СОСТАВОВ $ZrO_2(Y_2O_3)$ И $ZrO_2(MgO)$

Е.А. Деркач^{1,2}, Ю.Л. Кретов², С.П. Буюкова^{1,2,3}, С.Н. Кульков^{1,2,3}

Научный руководитель: профессор, д. т. н. С.П. Буюкова

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет

²Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

³Национальный исследовательский Томский государственный университет

E-mail: eadtomsk@yandex.ru

Введение

Современные темпы развития аэрокосмического машиностроения задают требования к разработке и внедрению новых функциональных материалов, направленных на эффективную работоспособность как в условиях резкой смены температуры, так и при постоянных термических условиях. Особое внимание привлекает циркониевая керамика за счет своих уникальных свойств, таких как аномально низкая теплопроводность $\lambda=1,7-2,0$ Вт/(м·К) [1] и высокая температура плавления $t_{пл}=2715$ °С [1]. В частности, наибольший интерес представляют твердые растворы ZrO_2 с оксидами MgO, Y_2O_3 . Исследования стойкости циркониевых керамик к термическим воздействиям начаты довольно давно [2–9], однако до сих пор не определено влияние структурно-фазового состояния на устойчивость к термоударным нагрузкам. В связи с этим целью работы являлось изучение влияния состава циркониевой керамики на структурно-фазовое состояние при термоударных воздействиях.

Материалы и методики

Объектами исследования служили образцы керамики составов $ZrO_2(Y_2O_3)$ и $ZrO_2(MgO)$. Термоударные нагрузки осуществлялись охлаждением керамики в воду от температуры 1000 до 20 °С. Анализ микроструктуры керамик осуществлялся посредством оптической и электронной микроскопии. Исследования фазового состава производились по рентгеновским дифрактограммам в интервале углов дифракции 25–100°, полученным при фильтрованном $CuK\alpha$ излучении. По уширению рентгеновских рефлексов проводился расчет размеров областей когерентного рассеяния рентгеновских лучей (ОКР) [10].

Результаты и обсуждение

Данные рентгеноструктурного анализа показали наличие двух высокотемпературных фаз в керамике $ZrO_2(MgO)$: тетрагональной $t-ZrO_2$ и кубической $c-ZrO_2$. Фазовый состав керамики $ZrO_2(Y_2O_3)$ представлен только тетрагональной модификацией $t-ZrO_2$ диоксида циркония. Установили, что после термических воздействий фазовый состав керамики $ZrO_2(Y_2O_3)$ сохранялся неизменным вне зависимости от количества испытаний. Рентгенограммы показали наличие пиков только тетрагональной сингонии $t-ZrO_2$. В образцах $ZrO_2(MgO)$ наблюдалась иная картина: уже после первых нагружений происходило сокращение объема высокотемпературных фаз ($t-ZrO_2$ и $c-ZrO_2$), при этом наблюдалось возрастание доли моноклинной модификации $m-ZrO_2$. Одной из причин такого явления может являться расстабилизация твердого раствора ZrO_2-MgO , сопровождающаяся выходом ионов магния Mg^{2+} в процессе термоударных нагружений.

На основе данных рентгенограмм рассчитаны величины областей когерентного рассеяния для исследуемых керамик и установили, что значения ОКР для образцов $ZrO_2(Y_2O_3)$ оставались неизменными как до, так и после термических воздействий и составили около 60 нм вне зависимости от числа термоударных нагружений. В керамике $ZrO_2(MgO)$ наблюдалось уменьшение значений ОКР в процессе термоударных нагружений: величины ОКР до термических испытаний составляли около 45 нм, а уже после нескольких циклов значения составили 25 нм. Такие изменения можно объяснить наличием значительных сжимающих напряжений, возникающих при увеличении объема элементарной ячейки при фазовом переходе из высокотемпературной $c-ZrO_2$ модификации в низкотемпературную $m-ZrO_2$.

Взаимодействие растягивающих и сжимающих напряжений, возникающих в процессе нагревания и резкого охлаждения, приводило к формированию блочной фрагментарной структуры у всех исследуемых керамик, однако у каждого состава данный эффект проявлялся по-разному. На поверхности образцов состава $ZrO_2(Y_2O_3)$ начиная с третьего термического воздействия происходило формирование блочной структуры, причем с каждым последующим циклом термических испытаний наблюдалась дальнейшая фрагментация уже сформированных блоков, и на девятый цикл средний размер блоков составлял 268 мкм. Формирование фрагментарной структуры в образцах $ZrO_2(MgO)$ начиналось с первого термического нагружения, однако дальнейшего измельчения блоков не наблюдалось, при этом средний размер фрагментов составил 268 мкм. Несмотря на формирование фрагментарной структуры, все исследуемые образцы сохранили свою целостность в макрообъеме.

Заключение

Полученные в ходе исследований результаты свидетельствуют о том, что тип твердого раствора в керамике на основе ZrO_2 оказывает существенное влияние на структурно-фазовое состояние. Керамика,

стабилизированная твёрдым раствором Y_2O_3 , сохраняла свой фазовый состав, при этом значения ОКР сохранялись неизменными и составили порядка 60 нм, в отличие от твёрдого раствора MgO, который приводил к расстабилизации состава, и, как следствие, сокращению доли высокотемпературных фаз и ростом объёма низкотемпературной моноклинной сингонии, что приводило к снижению величины областей когерентного рассеяния с 45 до 25 нм. У всех исследуемых керамик наблюдалось формирование фрагментарной структуры, но с определенными различиями: в составе $ZrO_2(Y_2O_3)$ формирование блоков началось только с третьего цикла термических воздействий и происходило по границе зерна и с каждым последующим циклом наблюдалось образование внутри новых блоков, в то время как в составе $ZrO_2(MgO)$ кристаллиты дробились за счет фазовых превращений, и образование блоков начиналось и заканчивалось уже после первого термического воздействия.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ
(соглашение № RFMEFI60714X0056).*

Список литературы

1. Бабичев А.П., Бабушкина Н.А., Братковский А.М. и др. Физические величины. Справочник / под. ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова – М. : Энергоатомиздат, 1991. – 1232 с.
2. Fargas G., Casellas D., Llanes L., Anglada M. Thermal shock resistance of yttria-stabilized zirconia with Palmqvist indentation cracks // J. Eur. Ceramic Society. – 2003. – Vol. 23. – P. 107–114.
3. Angle J.P., Steppan J.J., Thompson P.M. et al. Parameters influencing thermal shock resistance and ionic conductivity of 8 mol% yttria-stabilized zirconia (8YSZ) with dispersed second phases of alumina or mullite // J. Eur. Ceramic Society. – 2014. – Vol. 34. – P. 4327–4336.
4. Pia G., Casnedi L., Sanna U. Porosity and pore size distribution influence on thermal conductivity of yttria-stabilized zirconia: Experimental findings and model predictions // Ceramics International. – 2016. – Vol. 42. – P. 5802–5809.
5. Wang R., Li W., Li D. et al. Thermal shock study of ceramic materials subjected to heating using a simple developed test method // J. Alloys and Compounds – 2015. – Vol. 626. – P. 56–59.
6. Гаршин А.П., Гропянов В.М., Зайцев Г.П. и др. Керамика для машиностроения. – М. : Научтехлитиздат, 2003. – 384 с.
7. Промахов В.В., Буякова С.П., Кульков С.Н. Структурные и фазовые превращения в керамике на основе ZrO_2 при термических воздействиях // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2011. – Т.8, № 4. – С. 11–16.
8. Promakhov V., Buyakova S., Illavszky V. et al. Thermal expansion of oxide systems on the basis of ZrO_2 // J. of Silicate Based and Composite Materials. – 2014. – № 3. – P. 81–83.
9. Дятлова Е.М., Баранцева С.Е., Какошко Е.С. и др. Особенности синтеза керамики с малым ТКЛР // Стекло и керамика. – 2005. – № 8. – С. 10–13.
10. Кульков С.Н., Буякова С.П. Современные методы анализа в материаловедении : учебное пособие. – Томск : Изд-во Томского политехн. ун-та, 2011. – 84 с.