

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

*Е.А. ДЕРКАЧ<sup>1,2</sup>, С.П. БУЯКОВА<sup>1,2,3</sup>, С.Н. КУЛЬКОВ<sup>1,2,3</sup>*

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет

<sup>2</sup>Институт физики прочности и материаловедения Сибирского Отделения Российской Академии Наук

<sup>3</sup>Национальный исследовательский Томский государственный университет

E-mail: [eadtomsk@yandex.ru](mailto: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  $t_{пл}=2715^\circ\text{C}$  [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 – 7], однако до сих пор не определено влияние структурно-фазового состояния на устойчивость к термоударным нагрузениям. 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  $1000^\circ\text{C}$  до  $20^\circ\text{C}$ . Анализ микроструктуры керамик осуществлялся посредством оптической и электронной микроскопии. Исследования фазового состава производились по рентгеновским дифрактограммам в интервале углов дифракции  $25 - 100^\circ$ , полученным при фильтрованном  $\text{CuK}\alpha$  излучении. По уширению рентгеновских рефлексов проводился расчет размеров областей когерентного рассеяния рентгеновских лучей (ОКР) [8].

**Результаты и обсуждения.** Данные рентгеноструктурного анализа показали наличие двух высокотемпературных фаз в керамике  $ZrO_2(MgO)$ : тетрагональной  $t\text{-ZrO}_2$  и кубической  $c\text{-ZrO}_2$ . Фазовый состав керамики  $ZrO_2(Y_2O_3)$  представлен только тетрагональной модификацией  $t\text{-ZrO}_2$  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  $t\text{-ZrO}_2$ . В образцах  $ZrO_2(MgO)$  наблюдалась иная картина: уже после первых нагружений происходило сокращение объема высокотемпературных фаз ( $t\text{-ZrO}_2$  и  $c\text{-ZrO}_2$ ), при этом наблюдалось возрастание доли моноклинной модификации  $m\text{-ZrO}_2$ . Одной из причин такого явления может являться расстабилизация твёрдого раствора  $ZrO_2\text{-MgO}$ , сопровождающаяся выходом ионов магния  $\text{Mg}^{2+}$  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 65 нм вне зависимости от числа термонагружений. 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  $c\text{-ZrO}_2$  модификации в низкотемпературную  $m\text{-ZrO}_2$ .

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 про-

являлся 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 макрообъёме.

**Заключение.** Полученные в ходе исследований результаты свидетельствуют о том, что тип твёрдого 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.; под ред. Григорьева И. С., Мейлихова Е. З. Физические величины. Справочник – 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 // Journal of the European Ceramic Society – 2003. V 23. – P. 107–114.
3. 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. V 42. – P. 5802–5809.
4. Гаршин А.П., Гропянов В.М., Зайцев Г.П., Семенов С.С. Керамика для машиностроения М.: Научтехлитиздат, 2003. – 384 с.
5. 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.
6. Promakhov V., Buyakova S., Illavszky V., Kulkov S., Gomze L. Thermal expansion of oxide systems on the basis of  $ZrO_2$  // Journal of Silicate Based and Composite Materials. – 2014. – № 3. – P. 81-83.
7. Дятлова Е.М., Баранцева С.Е., Какошко Е.С., Кононович В.М. Особенности синтеза керамики с малым ТКЛР // Стекло и керамика. 2005. №8.С. 10 – 13.
8. Кульков С.Н., Буякова С.П. Современные методы анализа в материаловедении: учебное пособие – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2011. – 84 с.