

Д. Т. Н. Д. А. Иванов (✉)

ФГБОУ ВО «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)», Москва, Россия

УДК 666.762.091

ПРИМЕНЕНИЕ КРИТЕРИЕВ ТЕРМОСТОЙКОСТИ ДЛЯ ОЦЕНКИ УСТОЙЧИВОСТИ К РАЗРУШЕНИЮ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ТЕРМИЧЕСКИХ НАПРЯЖЕНИЙ АЛЮМООКСИДНОЙ КЕРАМИКИ И КЕРМЕТА $t\text{-ZrO}_2\text{-Cr}$

Изучена термостойкость алюмооксидной керамики с мелкокристаллической (размер кристаллов 5–40 мкм) и слоисто-гранульной структурой, а также кермета $t\text{-ZrO}_2\text{-Cr}_{(40 \text{ об. } \%)}$. Слоисто-гранульная керамика состоит из хаотично ориентированных слоистых гранул, включающих чередующиеся плотные мелкокристаллические слои и пористые слои из корундовых микробаллонов. Структура кермета представлена двумя взаимопроникающими непрерывными каркасами, образованными зернами Cr и $t\text{-ZrO}_2$. Для оценки термостойкости, помимо известных критериев R_0 и R_1 , предложено использовать новые критерии R_0^* , R_1^* и кинетическую характеристику разрушения γ_F/γ_L . Данные критерии сравнивали с показателями термостойкости по количеству теплосмен до разрушения образцов N и по методике «локального термоудара», определяющей относительную потерю трещиностойкости образца после однократного термоцикла R_T . Лучшими показателями термостойкости обладает слоисто-гранульная Al_2O_3 -керамика благодаря дискретному и высокоэнергоемкому механизму разрушения. Использование Cr в составе кермета позволило значительно повысить его термостойкость по сравнению с термостойкостью керамической составляющей за счет присутствия теплопроводного металлического компонента. Показано, что применение новых критериев R_0^* и R_1^* позволяло достоверно прогнозировать термостойкость исследуемых материалов по показателям N и R_T .

Ключевые слова: кермет, термоциклирование, критерии термостойкости, трещиностойкость, работа разрушения, механизм разрушения, алюмооксидная керамика, частично стабилизированный диоксид циркония, слоисто-гранульная структура.

ВВЕДЕНИЕ

Разработка специальных керамических и керметных изделий для использования в условиях воздействия термических напряжений в процессе высокотемпературной эксплуатации требует предварительной оценки их устойчивости к разрушению вследствие термоудара [1–3]. Этот аспект является чрезвычайно важным, особенно при разработке крупногабаритных изделий, определение термостойкости которых путем их непосредственного термоциклирования в условиях реальных температурных перепадов является трудоемким и затратным.

В этом случае для прогнозирования термостойкости разрабатываемых изделий принято использовать известные критерии, которые могут определять устойчивость к инициированию и развитию

трещины в результате термоудара в соответствии с теорией двух стадий процесса разрушения [4, 5].

Критерии R_0 , R_1 и R_2 (соотношения (1)–(3)) используются для характеристики стадии инициирования термического разрушения, а критерии R_3 и R_4 (соотношения (4), (5)) — для оценки стадии его развития:

$$R_0 = \sigma \cdot (1 - \nu) / E \cdot \alpha, \text{ } ^\circ\text{C}, \quad (1)$$

$$R_1 = R_0 \cdot \lambda, \text{ Вт/м}, \quad (2)$$

$$R_2 = R_0 \cdot a, \text{ м}^2 \cdot ^\circ\text{C/с}, \quad (3)$$

$$R_3 = E / \sigma^2 \cdot (1 - \nu), \text{ МПа}^{-1}, \quad (4)$$

$$R_4 = u \cdot R_3, \text{ МПа}^{-1}, \quad (5)$$

где σ — предел прочности при изгибе; ν — коэффициент Пуассона; E — модуль нормальной упругости; α — ТКЛР; λ — коэффициент теплопроводности; a — температуропроводность; u — параметр, характеризующий поверхностную энергию.

Применение указанных критериев предполагает игнорирование влияния фактора формы и объема изделия на показатели термостойкости, тем не менее позволяет с определенной степенью достоверности выбирать оптимальные составы



Д. А. Иванов

E-mail: dali_888@mail.ru

для изготовления термостойких материалов. При этом учет влияния фактора формы и объема изделия на его термостойкость требует использования критерия Био, что существенно усложняет расчет [6]. Показано, что для более точного прогнозирования термостойкости керамики следует учитывать температурную зависимость свойств, входящих в состав вышеприведенных критериев [7, 8], а также условия ее термического нагружения [9–11].

Недостатком критериев, привлекаемых для описания стадии развития разрушения (соотношения (4), (5)), является отсутствие в их составе параметра, учитывающего продолжительность процесса распространения трещины при термическом нагружении, которая определяется особенностями структуры материала. К таким его структурным особенностям обычно относят специфику распределения по размерам зерен и пор, их геометрическую форму и наличие специально созданной микротрещиноватой структуры [12, 13]. Этот недостаток может быть устранен благодаря использованию критерия

$$\gamma_F/\gamma_I, \quad (6)$$

где γ_F — эффективная удельная работа разрушения; γ_I — удельная работа разрушения на стадии неконтролируемого роста трещины [14, 15].

Для получения данного критерия изучают диаграмму деформирования путем изгиба сосредоточенной нагрузкой (поперечный изгиб) надрезанного призматического образца при постоянной скорости нагружения в координатах нагрузка P — прогиб δ (рис. 1). Надрез обычно создают путем прорезания образца алмазным кругом толщиной 0,1 мм. Параметр $\gamma_F = U/2S$, где U — работа разрушения, оцениваемая по площади графика $P - \delta$ ($abcd$); S — поверхность разрушения. Параметр γ_I оценивается по части площади графика $P - \delta$ (Obc) либо может быть рассчитан как $\gamma_I = K_{lc}^2 \cdot (1 - \nu^2)/2E$ [16].

Величину отношения γ_F/γ_I можно рассматривать как кинетическую характеристику разру-

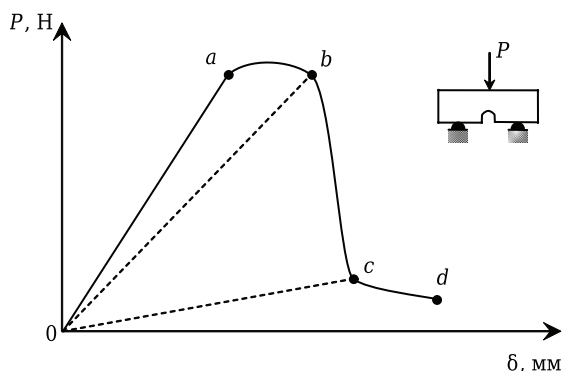


Рис. 1. Диаграмма деформирования надрезанного призматического образца: Oa — участок линейно-упругого деформирования; ab — участок контролируемого (докритического) роста трещины; bc — участок неконтролируемого роста трещины (скачок трещины); cd — участок контролируемого роста трещины до разрушения d

шения: чем она выше, тем медленнее будет развиваться трещина вследствие термоудара.

Следует отметить, что в описанном испытании проявления участка докритического роста трещины (ab) чаще всего не наблюдается (из практики известно, что такой участок при комнатной температуре может демонстрировать керамика с микротрещиноватой структурой либо со структурой, содержащей $t\text{-ZrO}_2$).

В настоящей работе исследована термостойкость алюмооксидной керамики с различными типами структуры и кермета $t\text{-ZrO}_2\text{-Cr}$ с привлечением критериев термостойкости, которые сравнивали с реальными показателями термической стойкости этих материалов по количеству теплосмен до разрушения образцов и по методике локального термоудара [17].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И ИССЛЕДОВАНИЯ

Для изучения термостойкости изготавливали образцы алюмооксидной керамики с мелкокристаллической и со слоисто-гранульной структурой.

Мелкокристаллическую алюмооксидную керамику получали спеканием в вакууме при 1750°C (1 ч) сырых образцов из дисперсного порошка $\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,5 \text{ мас. \% MgO}$ с размерами частиц 1–5 мкм.

Слоисто-гранульную алюмооксидную керамику получали прессованием шихты из слоистых кубических гранул (3 мм), состоящих из чередующихся слоев (100–150 мкм) дисперсного порошка $\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,5 \text{ мас. \% MgO}$ и корундовых микробаллонов диаметром 20–100 мкм с толщиной стенки 5–15 мкм, изготовленных методом плазменной сфероидизации (внешние слои в гранулах выполнены из дисперсного алюмооксидного порошка). В основе данной технологии лежит литье пленок из органосуспензии на движущуюся ленту-подложку [18]. Спекание слоисто-гранульных образцов проводили также в вакууме (1750°C , 1 ч). После спекания слои из дисперсного алюмооксидного порошка и слои из корундовых микробаллонов представляли собой чередующиеся плотные и пористые слои в объеме хаотично ориентированных гранул.

Вид структуры спеченной мелкокристаллической керамики фиксировали с поверхности шлифа после термического травления (рис. 2, а), а вид структуры слоисто-гранульной керамики — с поверхности шлифа спеченного материала (рис. 3, а), съемку производили с помощью оптического микроскопа Axio Observer A1m (Германия). Фрактограммы с поверхности изломов образцов получали на растровом электронном микроскопе Hitachi TM-3000 (Япония)

Для получения кермета $t\text{-ZrO}_2\text{-Cr}$ в качестве керамической составляющей использовали частично стабилизированный порошок $\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$ (3,5 мол. %) тетрагональной модификации, полученный методом химического осаждения. Удельная поверхность этого порошка, измеренная по мето-

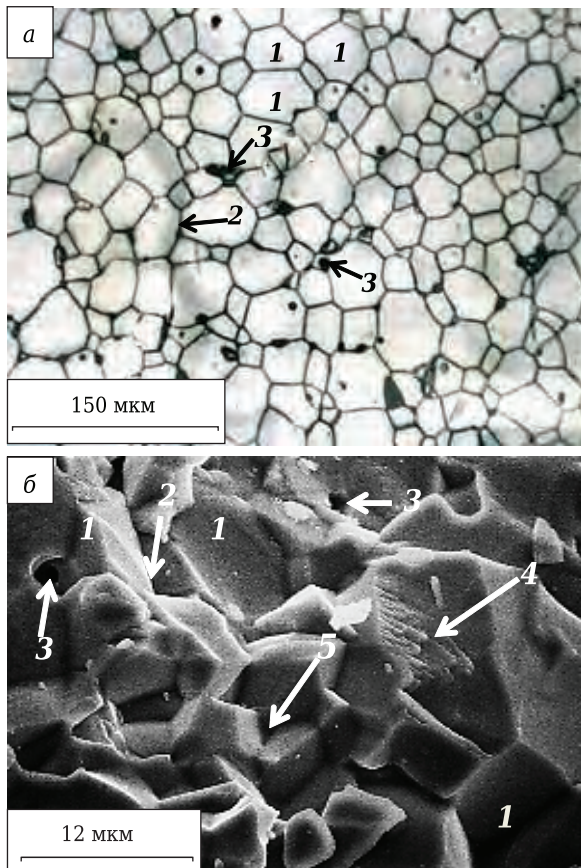


Рис. 2. Структура мелкокристаллической алюмооксидной керамики: а — поверхность шлифа спеченного материала после термического травления; б — фактограмма поверхности излома образца после механического испытания; 1 — кристаллы, 2 — межкристаллитные границы, 3 — поры, 4 — транскристаллитный излом, 5 — межкристаллитный излом

ду БЭТ на приборе Tristar Micromeritics (США), составляла 27 м²/г. В качестве металлической составляющей использовали порошок металлического хрома с размерами частиц 5–10 мкм, содержание которого в кермете составляло 40 об. %. Спекание образцов кермета проводили в вакууме при 1500 °С в течение 1 ч.

Для оценки термостойкости материалов использовали критерии термостойкости, характеризующие стадию инициирования термического разрушения: R_0 (1) и R_1 (2). Кроме того, использовали видоизмененные критерии (1) и (2), в которых величина σ заменена на σ_n , а также в их состав вводили множитель $\beta = \sigma_n/\sigma$. Таким образом, получали новые критерии (7) и (8):

$$R_0^* = \sigma_n \beta / E \cdot \alpha = \sigma_n^2 / E \cdot \alpha \cdot \sigma, \text{ } ^\circ\text{C}, \quad (7)$$

$$R_1^* = R_0^* \lambda, \text{ Вт/м}, \quad (8)$$

где σ_n — предел прочности при изгибе образца, содержащего тонкий надрез с радиусом кривизны вершины ~ 8 мкм, созданный по методике [19] (в работе [20] показано, что такой тонкий надрез адекватно моделирует трещину).

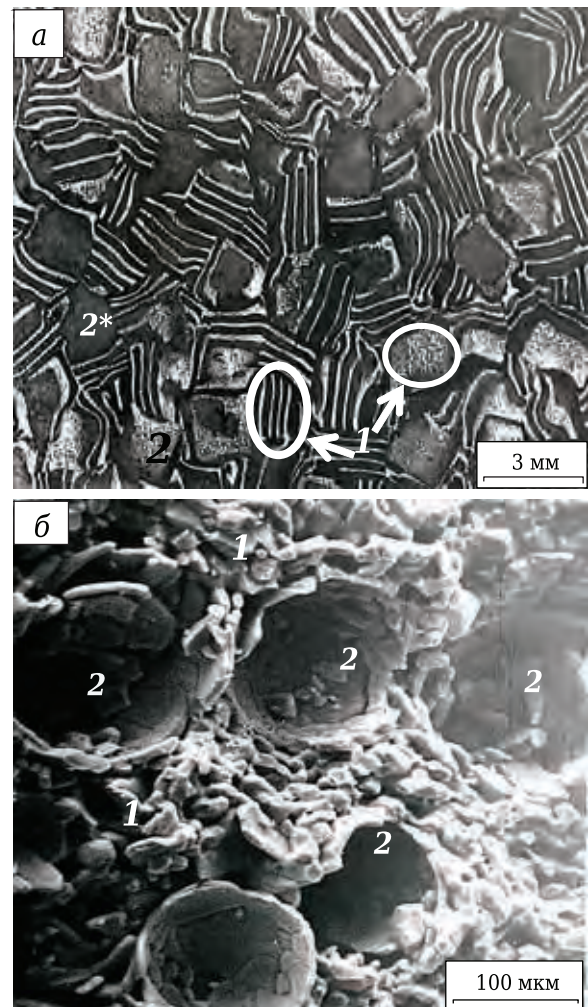


Рис. 3. Структура слоисто-гранульной алюмооксидной керамики: а — поверхность шлифа спеченного материала, 1 — хаотично ориентированные слоистые гранулы, состоящие из чередующихся плотных слоев (темные слои из порошка $\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,5 \text{ мас. \% MgO}$) и пористых слоев (светлые слои из корундовых микробаллонов), 2 — внешние пористые слои в грануле, 2* — внешние плотные слои в грануле; б — фактограмма поверхности излома образца после механического испытания, 1 — разрушенные плотные слои, 2 — разрушенные корундовые микробаллоны в пористых слоях

Замена σ на σ_n в выражениях (7) и (8) заключается в том, что в условиях термоудара разрушение инициируется на некотором структурном дефекте (микротрещина, микропора, зерно, межзеренная граница, инородное включение), который рассматривается как критический концентратор напряжений. В этом случае такая замена делает возможным при проведении механического испытания надрезанного образца получить представление о разрушении материала при термическом нагружении, поскольку надрез моделирует структурный дефект — концентратор напряжений, контролирующий разрушение при термоударе.

Подстановка в эти критерии множителя β — показателя нечувствительности структуры мате-

риала к надрезу [17] позволит учитывать способность его структуры к релаксации термических напряжений за счет протекания различных процессов диссипации энергии упругой деформации, запасаемой изделием при термоударе.

В используемых критериях (1), (2), (7), (8) для упрощения расчета коэффициент Пуассона не учитывали в связи с весьма малой и неизменной деформируемостью керамики в широком температурном интервале, что считается допустимым [5]. В этих критериях использовали модуль упругости E_d , измеренный динамическим методом [21], величины α и λ в интервале 20–1000 °С выбирали на основании справочных данных [22–24] (для кермета показатели α и λ рассчитывали по закону аддитивности).

Для оценки термостойкости алюмооксидной керамики на стадии развития разрушения использовали критерий γ_F/γ_I (6). Для его получения регистрировали диаграммы деформирования (рис. 4) при поперечном изгибе призматических образцов размерами 8×10×50 мм с тонким надрезом, выполненным на половину высоты, при скорости нагружения $8 \cdot 10^{-6}$ м/с на испытательной машине Instron 5581 (Великобритания). По результатам этих испытаний также рассчитывали трещиностойкость K_{Ic} образцов по максимальной нагрузке, соответствующей старту трещины из вершины надреза.

Прочность при поперечном изгибе опреде-

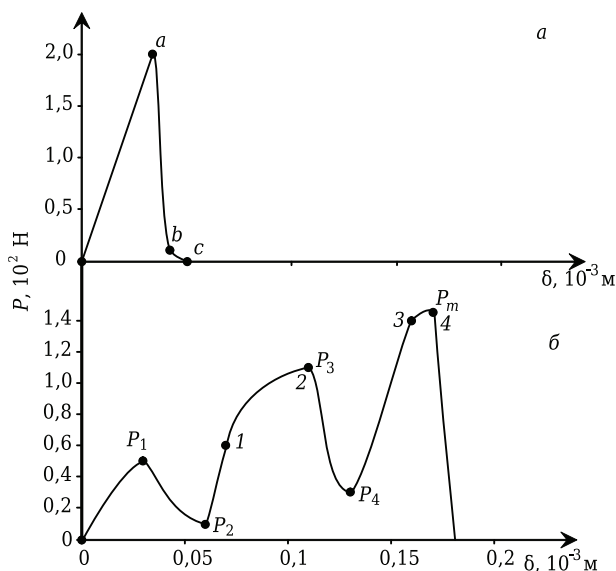


Рис. 4. Диаграмма деформирования P (нагрузка) – δ (прогиб) надрезанного алюмооксидного призматического образца с мелкокристаллической (а) и со слоистой-гранульной (б) структурой

ляли на призматических образцах при скорости перемещения траверсы нагружающего устройства 0,15 мм/мин.

Полученные расчетные критерии сравнивали с показателями термостойкости исследуемых материалов по общепринятой методике, фиксируя количество теплосмен (850 °С – вода) до разрушения образцов, и по методике локального термоудара (нагрев образца при 850 °С – охлаждение струей воды 20 °С, подаваемой в вершину надреза горячего образца). В данном случае показателем термостойкости служила характеристика R_T – относительная потеря трещиностойкости образца, %, после однократного термоцикла [17].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При проведении критериальной оценки термостойкости керамических материалов очень важным является определение особенностей их разрушения при механических испытаниях, поскольку характеристика прочности входит в состав используемых критериев, кроме того, могут быть выявлены общие закономерности развития трещины при механическом и термическом нагружении.

Для мелкокристаллической алюмооксидной керамики (размер кристаллов 5–40 мкм) (см. рис. 2, а) характерен как транскристаллитный, так и межкристаллитный тип излома (см. рис. 2, б) в результате механического испытания.

В первом случае наблюдается скол в плоскости кристалла (4), а во втором случае – разрушение происходило за счет сдвига и вырыва кристаллов по межкристаллитной границе (5). Однако, в целом, транскристаллитный излом превалировал над межкристаллитным благодаря значительному диффузионному сращиванию кристаллов по их границам при выбранных температурно-временных параметрах процесса спекания. Доминирование транскристаллитного излома достигается вследствие равнопрочности кристаллов и межкристаллитных границ.

Для мелкокристаллической алюмооксидной керамики наблюдаются высокие показатели физико-механических свойств (табл. 1). В то же время параметр γ_F незначительно превышает параметр γ_I , поскольку на диаграмме деформирования этого материала (см. рис. 4, а) отсутствовала стадия докритического роста трещины, а после скачка трещины (участок ab) наблюдается непродолжительная стадия контролируемого развития трещины (участок bc) вплоть до окончательного разрушения с.

Таблица 1. Физико-механические свойства алюмооксидной керамики

Тип структуры Al_2O_3 -керамики	ρ , г/см ³	E_d , МПа	σ , МПа	σ_n , МПа	$\beta = \sigma_n/\sigma$, отн. ед.	γ_F , Дж/м ²	γ_I , Дж/м ²	γ_F/γ_I , отн. ед.
Мелко-кристаллическая	3,98	$3,5 \cdot 10^5$	200	61	0,305	13	12,8	1,02
Слоисто-гранульная	3,20	$2,0 \cdot 10^5$	120	108	0,9	250	17,0	14,7

Вследствие этого кинетическая характеристика разрушения γ_F/γ_I для этого материала чрезвычайно мала (1,02 отн. ед.), а его разрушение сопровождается моментальным выделением энергии упругой деформации, запасенной в объеме образца на стадии его линейно-упругого деформирования (участок 0a). Также для этого материала наблюдается низкий показатель параметра β (0,305 отн. ед.) вследствие высокой чувствительности его структуры к концентратору напряжения — надрезу.

В основе идеи создания слоисто-гранульной структуры алюмооксидной керамики (см. рис. 3, а) лежит использование технологического подхода, позволяющего конструировать специальную структуру материала, состоящую из хаотично ориентированных слоистых гранул, включающих чередующиеся плотные и пористые слои. Плотные слои образуют несущий каркас, воспринимающий нагрузку, а пористые слои выполняют функцию специально организованных слабых звеньев, по которым предполагается развитие трещины после инициирования разрушения в несущем каркасе. Благодаря хаотичной ориентации слоистых гранул открывается возможность вовлекать в разрушение значительный объем материала, усложняя траекторию трещины и тем самым повышая сопротивление ее развитию под воздействием термических или механических напряжений.

Для слоисто-гранульной керамики наблюдается снижение плотности (до 3,2 г/см³) и прочности (до 120 МПа) по сравнению с мелкокристаллической керамикой (см. табл. 1), но при этом достигаются повышенные нечувствительность структуры к концентратору напряжений — надрезу ($\beta = 0,9$ отн. ед.) и кинетическая характеристика разрушения γ_F/γ_I (14,7 отн. ед.) благодаря значительному параметру γ_F .

Высокое значение этого параметра обеспечивается за счет проявления дискретного характера разрушения, сопровождающегося скачками нагрузки ($P_1 - P_2 - P_3 - P_4 - P_m$) на диаграмме деформирования (см. рис. 4, б). Механизм такого дискретного разрушения может быть представлен так (рис. 5, а): инициирование разрушения происходит из вершины надреза (точка 1) под воздействием растягивающих напряжений σ_p при достижении предельной нагрузки P_1 (см. рис. 4, б). Далее следует скачок образовавшейся магистральной трещины M_1 по пористому слою из микробаллонов и ее остановка вследствие ветвления с образованием определенного количества ветвей, например V_1, V_2, V_3 (на диаграмме деформирования наблюдается скачок нагрузки $P_1 - P_2$). Остановка трещины M_1 объясняется изменением угла ориентации ее фронта по отношению к направлению действия σ_p в момент ветвления (рис. 5, б). При этом снижение этого угла ($\alpha_3 < \alpha_2 < \alpha_1$) приводит к повышению сопротивления развитию разрушения.

В этом случае проявляется известный эффект углового распределения напряжений по вершинам образовавшихся ветвей трещины, приводя-

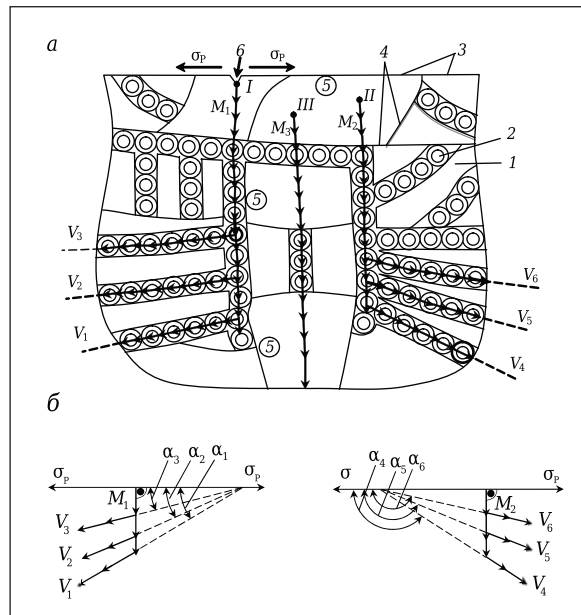


Рис. 5. Схематическое представление разрушения слоисто-гранульного алюмооксидного образца при испытании на трещиностойкость. а: 1, 2 — чередующиеся плотные алюмооксидные слои и пористые алюмооксидные слои из микробаллонов в хаотично ориентированных слоистых гранулах (3); 4 — межгранульные границы; 5 — внешние плотные слои в гранулах; 6 — надрез; I–III — точки инициирования магистральных трещин M_1, M_2 и M_3 ; $\sigma_p \rightarrow$ — направление действия растягивающих напряжений в поверхностном слое образца, $\rightarrow \rightarrow \rightarrow$ — траектория трещины, V_1-V_3 — ветви магистральной трещины M_1 ; V_4-V_6 — ветви магистральной трещины M_2 . б — изменение угла между направлением действия растягивающих напряжений σ_p и направлением распространения ветвей V_1-V_3 трещины M_1 ($\alpha_1 - \alpha_3 < 90^\circ$), а также между направлением действия σ_p и направлением распространения ветвей V_4-V_6 трещины M_2 ($\alpha_4 - \alpha_6 > 90^\circ$)

щий к значительному резкому сбросу энергии упругой деформации, запасенной образцом при его нагружении [25]. Вследствие этого исчерпывается движущая сила процесса развития трещины.

Следует также отметить, что распространение трещины по пористым слоям в структуре слоисто-гранульной керамики приводит к разрушению микробаллонов путем их раскрытия (см. рис. 3, б). На этот процесс также затрачивается энергия трещины.

При продолжении нагружения образца наблюдается возрастание нагрузки (участок $P_2 - P_3$) (см. рис. 4, б), а при нагрузке P_3 имеет место второй акт разрушения в результате инициирования магистральной трещины M_2 из точки 2 в поверхностном слое образца (см. рис. 5, а), где действуют максимальные растягивающие напряжения при поперечном изгибе [26]. Тогда происходит скачок трещины M_2 , сопровождающийся ее ветвлением с образованием ветвей V_4, V_5, V_6 (см. рис. 5, б) (на диаграмме деформирования наблюдается второй скачок нагрузки $P_3 - P_4$).

Ветвление трещины M_2 , так же как и в случае трещины M_1 , служит причиной ее остановки

вследствие проявления эффекта углового распределения напряжений. В рассматриваемом случае увеличение угла $\alpha_4 < \alpha_5 < \alpha_6$ приводит к повышению сопротивления развитию разрушения.

Дальнейшее нагружение образца сопровождается возрастанием нагрузки (участок $P_4 - P_m$) вплоть до максимального ее значения P_m , при котором реализуется третий и окончательный акт разрушения вследствие инициирования магистральной трещины M_3 из точки 3 в зоне действия максимальных растягивающих напряжений (см. рис. 5, а).

В этом случае выраженного ветвления трещины M_3 не проявлялось и распространение ее фронта происходило с незначительным отклонением от направления действия σ_p , в итоге фиксировали окончательное разрушение вследствие неконтролируемого распространения трещины (скачок нагрузки от P_m до нуля на диаграмме деформирования) (см. рис. 4, б).

При анализе этой диаграммы деформирования важно также отметить проявление нелинейных участков 1–2 и 3–4 при нагружении на возрастающих кривых $P_2 - P_3$ и $P_4 - P_m$. Их можно рассматривать как докритическую стадию роста трещины, проявляющуюся за счет локального разрушения сдвигом части микробаллонов под воздействием касательных напряжений, также возникающих при поперечном изгибе [26].

Диаграммы деформирования изучаемой слоисто-гранульной алюмооксидной керамики статистически могут отличаться по количеству актов дискретного разрушения и по максимальным значениям нагрузок, предшествующих скачку трещин (представленная в данной работе диаграмма деформирования является одной из возможных, отражающих общие закономерности разрушения).

Установленные закономерности разрушения при механическом нагружении алюмооксидной керамики обоих структурных типов правильно описывают особенности поведения этих материалов при термоударе.

Для мелкокристаллической Al_2O_3 -керамики характерны наименьшие показатели механических свойств ($\beta = \sigma_n / \sigma$, γ_F / γ_I) (см. табл. 1) по сравнению со слоисто-гранульной керамикой и, соответственно, самые низкие значения термостойкости по методике локального термоудара и по количеству теплосмен до разрушения (табл. 2). При этом

прогнозирование термостойкости этой керамики по критерию R_0 нельзя считать однозначно корректным: значение данного расчетного критерия (67,2 °C) близко и сопоставимо со значением R_0 (70,5 °C) для слоисто-гранульной керамики.

В то же время использование критерия R_0^* нивелирует повышенный показатель R_0 и делает адекватным соответствие R_0^* реальным показателям термостойкости мелкокристаллической керамики по применяемым методикам (см. табл. 2). Для данной керамики наблюдался смешанный транс-кристаллитный / межкристаллитный тип излома вследствие термоциклирования, как и при механическом нагружении (см. рис. 2, б).

Слоисто-гранульная Al_2O_3 -керамика имеет лучшие показатели механических свойств (β и γ_F / γ_I) и термостойкости (см. табл. 1, 2) благодаря ее особой структуре, обеспечивающей энергоемкий, дискретный характер разрушения, сопровождающийся многократным ветвлением трещины, как при механическом нагружении, так и при термоциклировании. Ярко выраженный рельеф поверхности излома этой керамики после термоциклирования свидетельствует о вовлечении в разрушение значительного объема материала при распространении трещины вследствие термического нагружения (рис. 6).

Получение кермета $t-ZrO_2$ -Cr направлено на повышение термостойкости его керамической составляющей ($t-ZrO_2$), которая обычно демонстрирует высокую прочность благодаря эффекту трансформационного упрочнения (вследствие $t \rightarrow m$ -перехода), но отличается крайне низким сопротивлением разрушению при воздействии термических напряжений [17].

Установлено (рис. 7), что при содержании металлического хрома в количестве 40 об. % структура кермета представлена двумя взаимопроницаемыми непрерывными каркасами, образованными из зерен Cr и частично стабилизированного диоксида циркония $t-ZrO_2$.

В этом случае керамический каркас должен обеспечивать материалу достаточно высокую прочность, а металлический каркас — значительную теплопроводность для быстрого устранения температурного градиента, возникающего при термоударе.

Содержание хрома в составе кермета приводило к повышению его плотности и модуля нормальной упругости по сравнению с керамической составляющей $t-ZrO_2$ (табл. 3). При этом значения

Таблица 2. Показатели термостойкости алюмооксидной керамики

Тип структуры Al_2O_3 -керамики	K_{Ic} , МПа·м ^{1/2}	K_{Ic}^T , МПа·м ^{1/2}	$R_T = (1 - K_{Ic}^T / K_{Ic}) \cdot 100$, %	N^* , количество теплосмен (850 °C–вода) до разрушения	$R_0 = \sigma / \alpha \cdot E$, °C	$R_0^* = \sigma_n / \beta / \alpha \cdot E$, °C
Мелкокристаллическая	3,0	1,5	50	4–5	67,2	6,25
Слоисто-гранульная	2,6	2,3	11,6	65–70	70,5	57,1

* N определяли на цилиндрических образцах диаметром 30 и высотой 7 мм путем сбрасывания горячих образцов в воду (20 °C).

σ и σ_n для кермета ниже, чем для $t\text{-ZrO}_2$. Понижение этих прочностных характеристик связано с инициированием разрушения по границе раздела зерен $t\text{-ZrO}_2$ и Cr, между которыми реализуется механический тип связи [18]. В этом случае эффект трансформационного упрочнения в полной мере не проявлялся, его проявление становилось возможным только в тонком поверхностном слое керамического каркаса на границе раздела $t\text{-ZrO}_2/\text{Cr}$.

Следует отметить повышение параметра β для кермета по сравнению с $t\text{-ZrO}_2$, что объясняется возможной релаксацией напряжений у вершины надреза благодаря проявлению некоторой микропластичности хрома.

Установлено, что полученная двухкаркасная структура материала позволила достичь заметно-

го увеличения его термостойкости по сравнению с керамической составляющей (табл. 4). При этом необходимо учитывать, что разрушение данного кермета не только лимитировалось действующими термическими напряжениями, но также определялось термоусталостным эффектом из-за отличия ТКЛР составляющих фаз керметной пары и постепенным окислением хрома в процессе термоциклирования на воздухе.

Прогнозирование термостойкости кермета и его керамической составляющей с использованием критерия R_0 нельзя признать достоверным (рис. 8, а), поскольку, согласно данному критерию, максимальной термостойкостью обладает керамика из частично стабилизированного диоксида циркония $t\text{-ZrO}_2$, для нее $R_0 = 3,5 \cdot 10^2$ °C, а термостойкость кермета значительно меньше — $R_0 = 1,57 \cdot 10^2$ °C. Это противоречит показателям термостойкости этих материалов по методике локального термоудара и по количеству теплоуловов до разрушения (см. табл. 4).

Использование критерия R_0^* делает прогноз более достоверным: для керамики $R_0^* = 0,49 \cdot 10^2$ °C, а для кермета $R_0^* = 0,56 \cdot 10^2$ °C (наблюдаются сопоставимые значения критериев термостойкости кермета и керамики, можно говорить только о незначительном превышении критерия термостойкости кермета по сравнению с керамикой). Это связано с игнорированием вклада теплопроводности металлической составляющей кермета при расчете R_0^* .

Применение критериев R_1 и R_1^* позволяет достоверно оценить термостойкость исследуемых

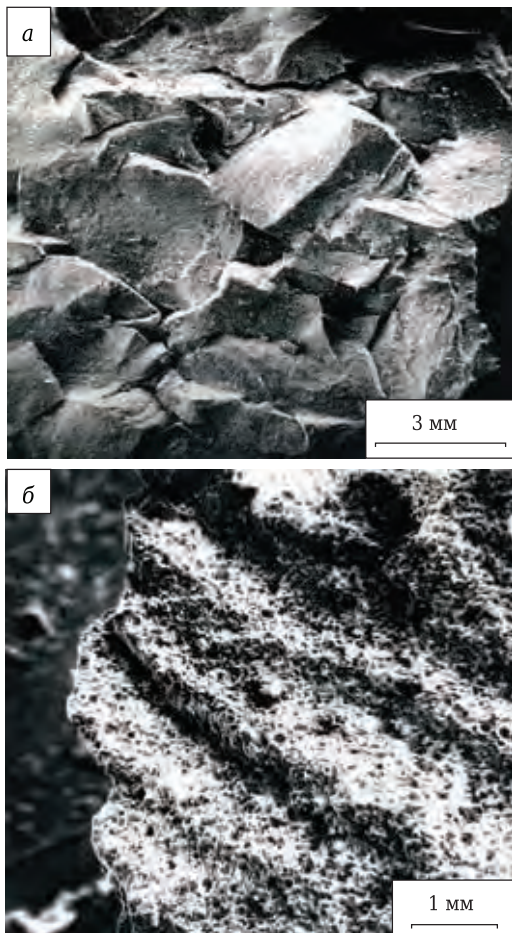


Рис. 6. Фрактограмма поверхности разрушения слоисто-гранульной керамики в результате термоциклирования: рельеф поверхности излома, образованный вследствие ветвления трещины по межслойным и межгранульным границам (а) и зафиксированный в результате пересечения трещиной слоев внутри гранул с образованием ступенек (б)

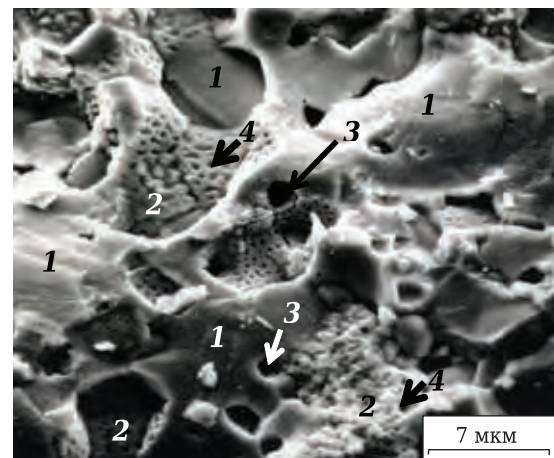


Рис. 7. Фрактограмма поверхности излома кермета $\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$ (3,5 мол. %)–Cr(40 об. %) после механического испытания: 1 — непрерывный металлический каркас, образованный из зерен хрома; 2 — непрерывный керамический каркас из зерен $\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$ (3,5 мол. %); 3 — поры в металлическом каркасе; 4 — поры в керамическом каркасе

Таблица 3. Физико-механические свойства кермета и его керамической составляющей

Тип материала	ρ , г/см ³	E_d , МПа	σ , МПа	σ_n , МПа	$\beta = \sigma_n/\sigma$, отн. ед.
Керамика $\text{ZrO}_2 / \text{Y}_2\text{O}_3$ (3,5 мол. %) [17]	6,0	$1,7 \cdot 10^5$	715	270	0,377
Кермет $\text{ZrO}_2 / \text{Y}_2\text{O}_3$ (3,5 мол. %) – Cr (40 об. %)	6,4	$2,0 \cdot 10^5$	300	180	0,60

материалов с учетом вклада теплопроводности металлической фазы (рис. 8, б): термостойкость кермета выше термостойкости керамики, что совпадает с показателями данного свойства для этих материалов по известным методикам (см. табл. 4).

При этом снижение показателей критериев R_1^* по сравнению с критериями R_1 (для керамики от $7,0 \cdot 10^2$ до $0,98 \cdot 10^2$ Вт/м и для кермета от $43,9 \cdot 10^2$ до $15,8 \cdot 10^2$ Вт/м) обусловлено повышенной чувствительностью керамической фазы к надрезу. Этот аспект является важным, так как указывает на возможность инициирования разрушения при термоударе преимущественно на концентраторах

напряжений, содержащихся в объеме керамической фазы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследована термостойкость алюмооксидной керамики с мелкокристаллической и слоисто-гранульной структурой, а также кермета $t\text{-ZrO}_2 - \text{Cr}_{(40 \text{ об. \%})}$.

Помимо критериев R_0 и R_1 для оценки термостойкости предложено использовать новые критерии R_0^* и R_1^* , полученные на основе указанных выше критериев путем замены в них параметра σ на σ_n и введением в их состав коэффициента $\beta = \sigma_n/\sigma$. Замена σ на σ_n позволяла получить представление о разрушении материала при термическом нагружении, так как полагали, что надрез моделирует структурный дефект — концентратор напряжений, контролирующий разрушение вследствие термоудара, а коэффициент β учитывает способность его структуры к релаксации термических напряжений. Кроме того, использовали критерий γ_F/γ_I , определяющий кинетику развития термической трещины.

Расчетные критерии сравнивали с показателями термостойкости исследуемых материалов по количеству теплосмен (850°C — вода) до разрушения образцов N и по методике локального термоудара, определяющей относительную потерю трещиностойкости образца (R_T , %) после однократного термоцикла.

Показано, что значительной термостойкостью (по критериям R_0^* , γ_F/γ_I и по показателям N и R_T) обладает алюмооксидная керамика со слоисто-гранульной структурой благодаря дискретному и высокоэнергоёмкому механизму разрушения, сопровождающегося ветвлением магистральной трещины, при котором реализуется эффект углового распределения напряжений по вершинам образовавшихся ветвей трещины. Это приводит к сбросу энергии упругой деформации, в результате чего исчерпывается движущая сила процесса развития трещины.

Мелкокристаллическая алюмооксидная керамика имеет самые низкие значения термостойкости по показателям N и R_T , при этом прогнозирование ее термостойкости по критерию R_0 не является вполне корректным: для нее значение R_0 ($67,2^\circ\text{C}$) близко и сопоставимо с R_0 ($70,5^\circ\text{C}$) для слоисто-гранульной керамики. Тогда как использование критерия R_0^* нивелирует повышенный показатель R_0 и делает адекватным соответствие R_0^* реальным показателям термостойкости мелкокристаллической керамики по показателям N и R_T .

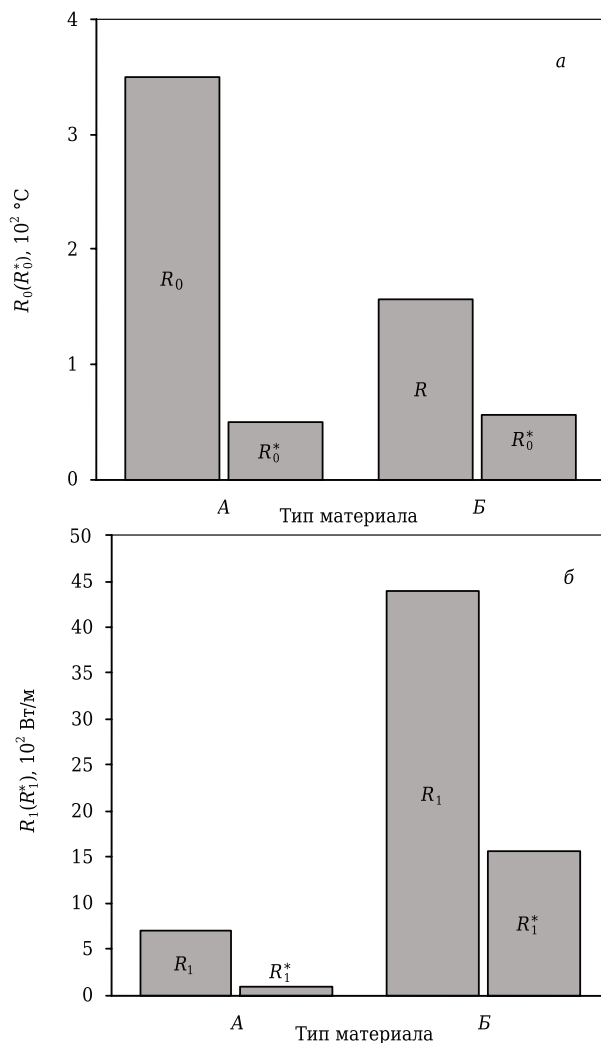


Рис. 8. Показатели критериев термостойкости для керамики $\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3(3,5 \text{ мол. \%})$ (А) и для кермета $\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3(3,5 \text{ мол. \%}) - \text{Cr}_{(40 \text{ об. \%})}$ (Б): а — критерии R_0 и R_0^* ; б — критерии R_1 и R_1^*

Таблица 4. Показатели термостойкости кермета и его керамической составляющей

Тип материала	K_{Ic} , МПа·м ^{1/2}	K_{Ic}^* , МПа·м ^{1/2}	$R_T = (1 - K_{Ic}^*/K_{Ic}) \cdot 100$, %	N^* , количество теплосмен (850 °С–вода) до разрушения
Керамика $\text{ZrO}_2 / \text{Y}_2\text{O}_3(3,5 \text{ мол. \%})$ [17]	8,2	4,5	45,2	1–2
Кермет $\text{ZrO}_2 / \text{Y}_2\text{O}_3(3,5 \text{ мол. \%}) - \text{Cr}_{(40 \text{ об. \%})}$	4,0	3,8	5	20–25

* N определяли на цилиндрических образцах диаметром 30 и высотой 7 мм путем сбрасывания горячих образцов в воду (20°C).

Использование хрома в составе кермета позволило существенно повысить его термостойкость ($N = 20-25$) по сравнению с термостойкостью керамической составляющей ($N = 1-2$). При этом помимо термических напряжений, вклад в разрушение кермета вносили напряжения, возникающие из-за отличия термических коэффициентов линейного расширения составляющих керметной пары и вследствие окисления металлической фазы при термоциклировании на воздухе.

Применение критериев R_1 и R_1^* позволяет корректно оценить термостойкость кермета и его керамической составляющей. Для них зафиксиро-

вано снижение критериев R_1^* по сравнению с критериями R_1 . Это можно объяснить повышенной чувствительностью керамической фазы к надрезу, следовательно, можно ожидать инициирования разрушения при термическом нагружении на концентраторах напряжений в объеме керамической фазы.

Исследования выполнены в рамках базовой части государственного задания вузам № 11.7568.2017/Б4 с использованием оборудования ресурсного центра коллективного пользования «Авиационно-космические материалы и технологии» МАИ.

Библиографический список

1. Дятлова, Е. М. Химическая технология керамики и огнеупоров, ч. 1 / Е. М. Дятлова, Ю. А. Климош. — Минск : БГТУ, 2014. — 224 с.
2. Волочко, А. Т. Огнеупорные и тугоплавкие керамические материалы / А. Т. Волочко, К. Б. Подболотов, Е. М. Дятлова. — Минск : Беларус. навука, 2013. — 385 с.
3. Салахов, А. М. Современные керамические материалы / А. М. Салахов. — Казань : КФУ, 2016. — 407 с.
4. Гаршин, А. П. Машиностроительная керамика / А. П. Гаршин, В. М. Гропянов, Г. П. Зайцев, С. С. Семёнов. — СПб. : изд-во СПбГТУ, 1997. — 726 с.
5. Стрелов, К. К. Теоретические основы технологии огнеупорных материалов / К. К. Стрелов, И. Д. Кащеев. — М. : Металлургия, 1996. — 608 с.
6. Lu, T. J. The thermal shock resistance of solids / T. J. Lu, N. A. Fleck // *Acta Materialia*. — 1998. — Vol. 46, № 13. — P. 4755–4768.
7. Han, J.-C. Thermal shock resistance of ceramics with temperature-dependent material properties at elevated temperature / J.-C. Han, B. L. Wang // *Acta Materialia*. — 2011. — Vol. 59, № 4, February. — P. 1373–1382.
8. Li, D. Theoretical research on thermal shock resistance of ultra-high temperature ceramics focusing the adjustment of stress reduction factor / D. Li, W. Li, D. Li [et al.] // *Materials*. — 2013. — № 6. — P. 551–564.
9. Panda, P. K. Thermal shock and thermal fatigue of ceramic materials on newly developed ascending thermal shock test equipment / P. K. Panda, T. S. Kannan, J. Dubois [et al.] // *Science and technology of advanced materials*. — 2002. — № 3. — P. 327–334.
10. Wang, Y. W. Improving the thermal shock resistance of ceramics by crack arrest / Y. W. Wang, B. Xia, H. H. Su [et al.] // *Science China technological sciences*. — 2016. — Vol. 59, № 6. — P. 913–919.
11. Das, D. Thermal shock resistance of porous silicon carbide ceramics prepared using clay and alumina as additives / D. Das, N. Kayal // *Trans. of Indian Ceramic Society*. — 2019. — Vol. 78, № 3. — P. 165–171.
12. Belghalem, H. Thermal shock resistance of two micro-structured alumina obtained by natural sintering and SPS / H. Belghalem, M. Hamidouche, L. Gremillard [et al.] // *Ceram. Int.* — 2014. — Vol. 40. — P. 619–627.
13. Aksel, C. Magnesia-spinel ($MgAl_2O_4$) refractory ceramic composites / C. Aksel, F. L. Riley // *Ceramic matrix composites. Microstructure, properties and applications*; ed. by I. M. Low. — 2006. — 632 p.
14. Красулин, Ю. Л. Пористая конструкционная керамика / Ю. Л. Красулин, В. Н. Тимофеев, С. М. Баринов. — М. : Металлургия, 1980. — 100 с.
15. Красулин, Ю. Л. Структура и разрушение материалов из порошков тугоплавких соединений / Ю. Л. Красулин, С. М. Баринов, В. С. Иванов. — М. : Наука, 1985. — 148 с.
16. Черепанов, Г. П. Механика хрупкого разрушения / Г. П. Черепанов. — М. : Наука, 1974. — 640 с.
17. Иванов, Д. А. Изучение термостойкости керамических материалов по чувствительности их структуры к концентратору напряжений / Д. А. Иванов // *Новые огнеупоры*. — 2020. — № 10. — С. 39–45.
18. Иванов, Д. А. Композиционные материалы / Д. А. Иванов, А. И. Ситников, С. Д. Шляпин. — М. : Юрайт, 2019. — 253 с.
19. Иванов, Д. А. Физико-химические закономерности процессов получения композиционных материалов на основе высокодисперсного алюминиевого порошка ПАП-2 / Д. А. Иванов : дис. ... докт. техн. наук. — М., 2019. — 301 с.
20. Ivanov, D. A. Some methodological features of determination of crack resistance in ceramic materials / D. A. Ivanov, G. A. Fomina // *Refract. Ind. Ceram.* — 1996. — Vol. 37, № 9/10. — P. 318–322.
21. Иванов, Д. А. О некоторых методических особенностях определения трещиностойкости керамических материалов / Д. А. Иванов, Г. А. Фомина // *Огнеупоры и техническая керамика*. — 1996. — № 9. — С. 26–30.
22. Вибрация и удар. Определение динамических свойств вязкоупругих материалов, ГОСТ Р ИСО 18437-1-2014. — Ч. 1. — М. : Стандартиформ, 2015. — 16 с.
23. Химическая технология керамики ; под ред. И. Я. Гузмана. — М. : ООО РИФ «Стройматериалы», 2003. — 496 с.
24. Зиновьев, В. Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах : справочник / В. Е. Зиновьев. — М. : Металлургия, 1989. — 384 с.
25. Казанцев, Е. И. Промышленные печи (справочное руководство) / Е. И. Казанцев. — М. : Металлургия, 1975. — 368 с.
26. Финкель, В. М. Физические основы торможения разрушения / В. М. Финкель. — М. : Металлургия, 1977. — 360 с.
27. Степин, П. А. Сопротивление материалов / П. А. Степин. — М. : Интеграл-Пресс, 1997. — 320 с. ■

Получено 25.10.20
© Д. А. Иванов, 2020 г.