

7. **Dhami, T. L.** Oxidation behaviour of pitch based carbon fibers / *T. L. Dhami, L. M. Manocha, O. P. Bahl* // Carbon. — 1991. — Vol. 29, № 1. — P. 51–60.
8. **Matsumoto, T.** Oxygen distribution in oxidatively stabilized mesophase pitch fiber / *T. Matsumoto, I. Mochida* // Carbon. — 1993. — Vol. 31, № 1. — P. 143–147.
9. **Blanco, C.** The stabilisation of carbon fibers studied by micro-thermal analysis / *C. Blanco, S. Lu, S. P. Appleyard, B. Rand* // Carbon. — 2003. — Vol. 41, № 1. — P. 165–171.

10. **Миронов, Ю. М.** Оценка структурных дефектов углеродных волокон и полимерных композиционных материалов на их основе / *Ю. М. Миронов, Ю. В. Храповицкая, М. О. Макеев* [и др.] // Инженерное образование. — 2011. — № 11. — С. 1–8. ■

Получено 10.09.15

© А. В. Говоров, А. А. Галигузов, Н. А. Тихонов,
А. П. Малахо, А. Д. Rogozin,
2015 г.



К. т. н. **В. В. Промахов** (✉), к. т. н. **И. А. Жуков**, к. т. н. **С. А. Ворожцов**,
д. ф.-м. н. **А. С. Жуков**, д. ф.-м. н. **А. Б. Ворожцов**

Национальный исследовательский Томский государственный университет, г. Томск, Россия

УДК 666.762.5.017:536.495

ТЕРМОСТОЙКИЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ*

Изучены изменения структуры, фазового состава и параметров кристаллической структуры керамических материалов системы ZrO_2-MgO после циклических термоударных воздействий. Выявлены закономерности формирования структурно-фазового состояния керамики при реализации внутренних напряжений, связанных с резким изменением температуры. Установлены оптимальные составы огнеупорных материалов на основе ZrO_2 , отвечающие высоким требованиям термостойкости и огнеупорности.

Ключевые слова: керамические композиты, система ZrO_2-MgO , термостойкость, диоксид циркония, области когерентного рассеяния (ОКР).

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что термостойкость является важным функциональным свойством для материалов, работающих в условиях частых циклических изменений температуры. К числу термостойких материалов принято относить керамические материалы, предназначенные для работы в условиях термического удара и высоких градиентов температур, возникающих при больших тепловых потоках через керамику [1].

Большое внимание исследователи уделяют бескислородным керамикам, в частности нитриду и карбиду кремния и композитам на их основе [2–5]. Несмотря на высокую температуру плавления бескислородной керамики, ее использование для эксплуатации в условиях термомеханических воздействий в кислородосо-

* По материалам Международной конференции огнеупорщиков и металлургов (19–20 марта 2015 г., Москва).

держащей атмосфере ограничено температурой окисления (~1100 °С). Огнеупорные материалы на основе ZrO_2 обладают уникальным сочетанием высокой (~2700 °С) температуры плавления, повышенной прочности, низкой теплопроводности, высокой трещиностойкости, устойчивости к изнашиванию, термической и химической стойкости. При этом ТКЛР ZrO_2 близок к ТКЛР металлов, что дает возможность использовать циркониевую керамику в гибридных металлокерамических конструкциях и композитах.

В настоящее время актуальными являются вопросы теоретического и экспериментального изучения термостойкости композитных керамических материалов. Это обусловлено тем, что в композитах возможно формирование новых свойств, определяющих их высокую устойчивость к термоударным воздействиям и улучшенные огнеупорные свойства. Большую значимость в области термостойких керамических материалов имеют композиты с добавками MgO за счет его высокой термостабильности [6, 7]. В частности, показано [8], что добавка 0,2 % MgO к Al_2O_3 в α -фазе способствует понижению температуры спекания ке-

✉
В. В. Промахов
E-mail: vvpromakhov@mail.ru

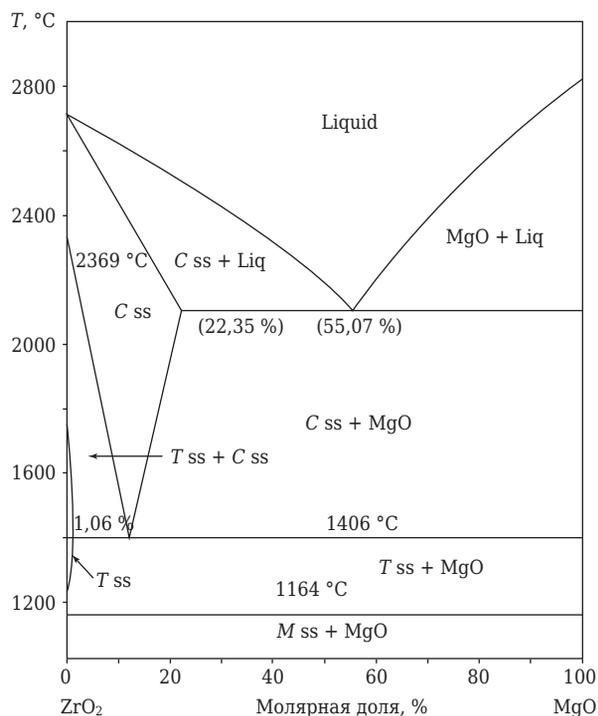


Рис. 1. Диаграммы состояния системы ZrO₂-MgO

рамики до 1500 °С при пористости получаемых композитов 1–2 %. При этом температурный перепад, при котором происходит зарождение трещин, составляет (873 ± 444) °С, что значительно превышает предельный перепад температуры для чистого Al₂O₃. Однако на сегодняшний день нет однозначного ответа о влиянии термических нагрузок на микроструктуру и фазовый состав оксидных керамических композитов, формирующих макроструктурный отклик. Кроме того, большая часть работ в этом направлении выполнена на материалах с размером структурных элементов в микронном диапазоне, уменьшение размеров субзерен до десятков нанометров может привести к существенным изменениям в устойчивости керамики к термическим нагрузкам.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ

В качестве исходных материалов были взяты порошки системы ZrO₂-MgO, полученные методом термического разложения водных растворов азотнокислых солей циркония и магния в низкотемпературной плазме. Согласно диаграмме состояния системы ZrO₂-MgO (рис. 1) соотношение компонентов в порошках соответствовало доэвтектоидному (8,6 мол.% MgO), эвтектоидному (13,9 мол.% MgO) и заэвтектоидному (25,4, 35,0 и 43,3 мол.% MgO) составам. Исследования показали, что порошки состояли из сферических частиц, частиц формы,

близкой к сферической, частиц, не имеющих регулярной формы, среди которых обломки пустотелых сфер и пленки. Частицы, не имеющие регулярной формы, образовывали многочисленные агрегаты в порошках, в то время как сферические частицы оставались в основном обособленными. Преимущественное количество частиц имеет поликристаллическое строение. Увеличение содержания концентрации азотнокислой соли магния в прекурсор сопровождалось повышением доли сферических частиц и, соответственно, сокращением числа агрегатов в получаемых порошках. Согласно данным рентгенофазового анализа в порошках ZrO₂(MgO) преобладает высокотемпературная кубическая модификация ZrO₂, количество низкотемпературной моноклинной модификации невелико и сокращается по мере роста количества MgO в системе ZrO₂-MgO. С увеличением содержания MgO в порошках ZrO₂(MgO) наблюдалось повышение размеров кристаллитов кубической модификации ZrO₂ с переходом от наночастиц со средним размером кристаллитов 25 нм в порошке ZrO₂ (8,6 мол.% MgO) к субмикронным частицам со средним размером кристаллитов 275 нм в порошке ZrO₂ (43,3 мол.% MgO) [9].

Синтез образцов керамики проводили путем прессования исходных порошков в стальных формах под давлением 0,5 т/см². Давление прессования было выбрано опытным путем для получения прессовок равномерной плотности. Прессовки спекали на воздухе при 1600 °С с выдержкой 1 ч. После спекания образцы в форме дисков диаметром 10 и высотой 4 мм полировали на алмазных пастах различной дисперсности до получения зеркальной поверхности.

Согласно общепринятой методике термостойкость хрупких материалов оценивают с использованием критериального подхода. По этому способу устойчивость материалов к термическому удару выражается критерием $\Delta T = RC$, где R — параметр, характеризующий сопротивление материала действию термических напряжений, определяемый либо через механические характеристики материала, либо через механические характеристики и энергетические параметры; C — параметр, характеризующий режим теплового нагружения материала [10]. Однако исследования показывают [11], что устойчивость материалов к термическому удару определяется комплексным сочетанием особенностей структуры и фазового состава материалов, а теоретические оценки термостойкости с использованием критериального подхода требуют экспериментальной верификации в каждом частном случае. В

Свойства керамических материалов системы ZrO_2 -MgO

Свойства	ZrO_2 (8,6% MgO)	ZrO_2 (13,9% MgO)	ZrO_2 (25,4% MgO)	ZrO_2 (35,0% MgO)	ZrO_2 (43,3% MgO)
Модуль упругости E , ГПа	228	237	239	249	259
ТКЛР α , $10^{-6}/K$	6,7	7,7	9,2	10,0	11,1
Плотность ρ , г/см ³	5,78	5,63	5,45	5,40	5,38
HV , ГПа	10,7	12,8	12,2	10,6	11,2

связи с этим в настоящей работе термостойкость исследуемых материалов оценивали по изменению структуры и свойств керамики после многоциклового закалки в воду. Для этого образцы нагревали в печи до 1000 °С в течение 2 ч, после чего проводили выдержку в течение 20 мин при этой температуре, затем образцы помещали в воду при 20 °С. После каждого цикла термоударных воздействий исследовали структуру, фазовый состав и механические свойства керамики. Было проведено более 200 циклов термических ударов. Структуру керамики изучали на микроскопе «Philips SEM 515» при ускоряющем напряжении 20 кВ, фазовый состав и размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) фаз ZrO_2 анализировали по рентгеновским дифрактограммам.

ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Показано [12], что фазовый состав керамических материалов системы ZrO_2 -MgO после спекания представлен высокотемпературными фазами (кубической и тетрагональной), а также низкотемпературной (моноклинной) фазой ZrO_2 . Изучены структура и механические свойства керамики из порошков, полученных плазмохимическим методом. Установлено, что в образцах заэвтектидных составов формируется композитная структура с матрицей из твердого раствора $ZrO_2(MgO)$ и включениями зерен MgO. Сделаны выводы о том, что фазовый состав полученных образцов определяется содержанием MgO в системе, при этом параметры структуры контролируются содержанием кубической фазы ZrO_2 . В данной работе проведены дополнительные исследования свойств керамики, результаты представлены в табл. 1.

После первого термоударного воздействия 1000 °С – вода происходит растрескивание приповерхностных слоев образцов с образованием трещиноватой блочной структуры (рис. 2). Результаты исследований структуры образцов после различного количества циклов термоиспытаний показали, что после второго и последующих циклов термоударных воздействий существенных изменений в структуре

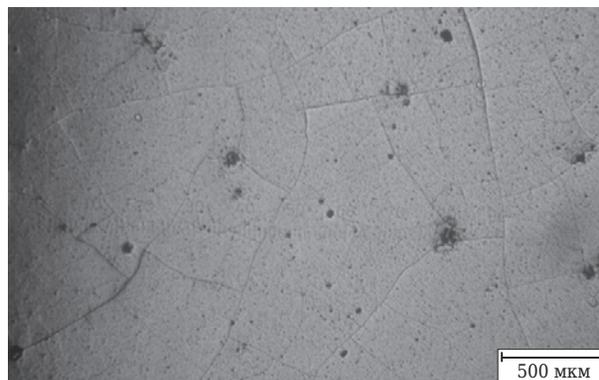


Рис. 2. Структура поверхности керамики ZrO_2 (25,4% MgO) после первого термоударного нагружения

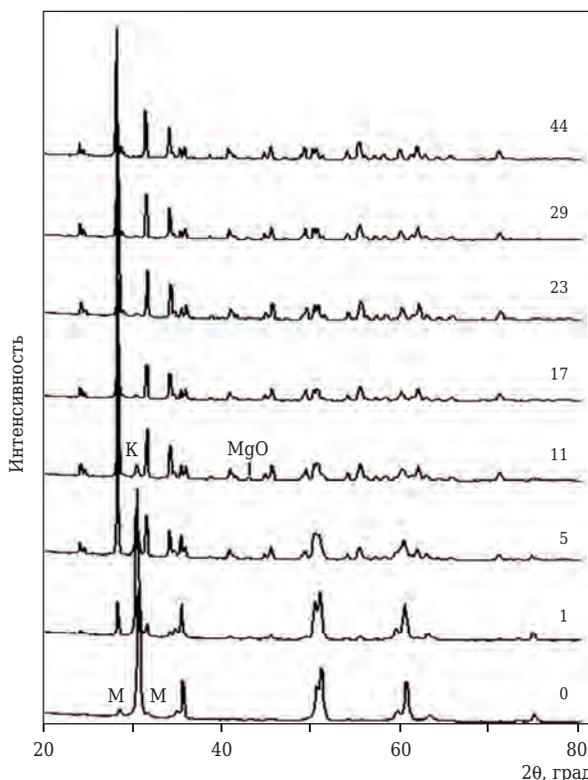


Рис. 3. Дифрактограммы образцов керамики ZrO_2 (8,6% MgO) после различного количества термоударных нагружений (указаны на кривых)

керамики не наблюдалось. Плотность трещин, сформировавшихся на поверхности образцов после первого термонагружения, оставалась неизменной при увеличении числа термоудар-

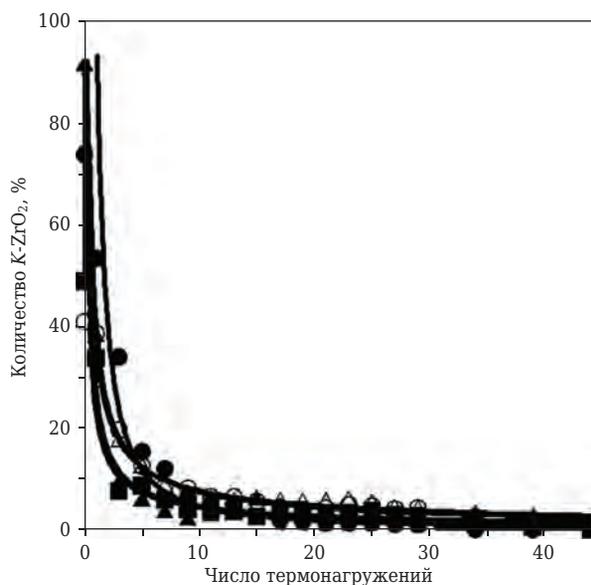


Рис. 4. Содержание кубической фазы ZrO_2 в зависимости от числа термонагрузений: ● — ZrO_2 (8,6 мол. % MgO); ▲ — ZrO_2 (13,9 мол. % MgO); ■ — ZrO_2 (25,4 мол. % MgO); △ — ZrO_2 (35,0 мол. % MgO); ○ — ZrO_2 (43,3 мол. % MgO)

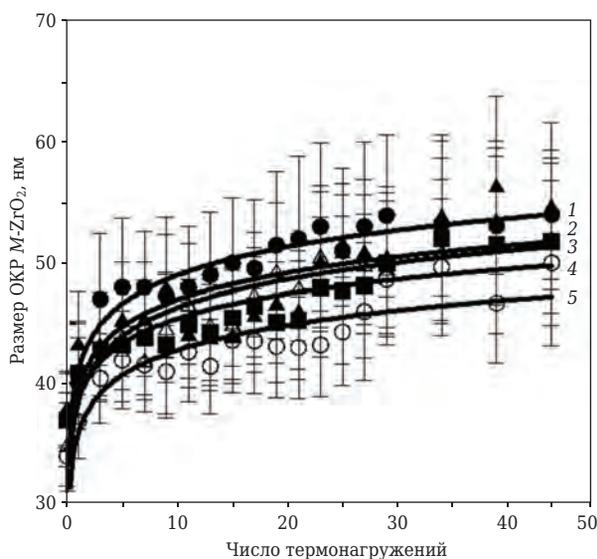


Рис. 6. Зависимость размеров ОКР моноклинной модификации ZrO_2 от числа термонагрузений: 1, ● — ZrO_2 (8,6 мол. % MgO); 2, ▲ — ZrO_2 (13,9 мол. % MgO); 3, ■ — ZrO_2 (25,4 мол. % MgO); 4, △ — ZrO_2 (35,0 мол. % MgO); 5, ○ — ZrO_2 (43,3 мол. % MgO)

ных воздействий. Сформировавшаяся сетка микротрещин не приводила к катастрофическому разрушению образцов. Более того, исходя из структурной (фрагментарной) теории термостойкости [10], формирование трещиноватой блочной структуры повышает стойкость материалов к воздействию градиента температур.

Увеличение числа термоударных воздействий привело к перераспределению фазового состава относительно исходного состояния

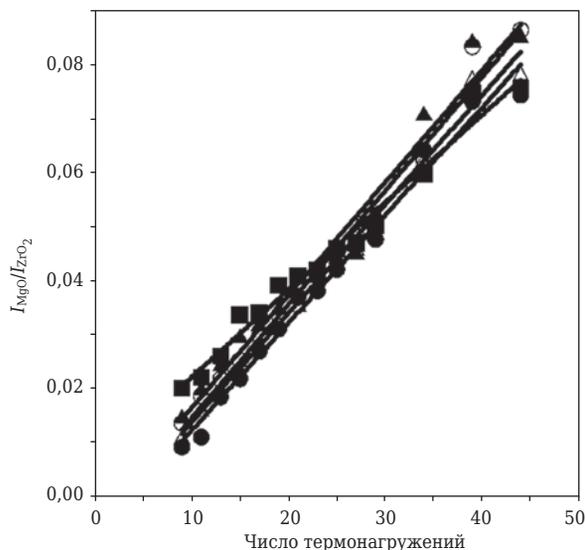


Рис. 5. Зависимость приращения интенсивности I рефлексов MgO и ZrO_2 от числа термонагрузений; обозначения такие же, как на рис. 4

керамики. На рис. 3 показаны дифрактограммы образцов после разного числа термонагрузений. После первого термонагружения на рентгенограммах наблюдались увеличение интенсивности рефлексов низкотемпературной моноклинной модификации ZrO_2 и уменьшение интенсивности рефлексов высокотемпературной кубической модификации ZrO_2 . После 5 термонагрузений в керамике всех составов практически не наблюдалось рефлексов кубической модификации ZrO_2 . Несмотря на практически полное исчезновение высокотемпературной модификации ZrO_2 в нагружаемых образцах, они не имели сколов и не разрушались при дальнейших экспериментах.

Установлено, что на дифрактограммах всех исследуемых составов керамики после 5–10 циклов термонагрузений наблюдались рефлексы, принадлежащие MgO . Увеличение количества термонагрузений привело к росту относительной интенсивности рефлексов MgO . Это обстоятельство может быть обусловлено разложением твердого раствора ZrO_2 – MgO с выделением MgO .

Расчеты показали, что разница в фазовом составе образцов керамики системы ZrO_2 – MgO доэвтектоидного, эвтектоидного и заэвтектоидных составов сохранялась до 10 циклов термонагрузений. После 10 термонагрузений в образцах всех составов доля высокотемпературной фазы ZrO_2 не превышала 10 % (рис. 4). После 20 термонагрузений доля моноклинной фазы ZrO_2 в образцах всех составов превышала 95 %. Увеличение содержания моноклинной фазы при циклических термоударных нагру-

жениях явилось результатом распада твердого раствора ZrO_2-MgO — на дифрактограммах всех исследуемых образцов после нескольких термонагрузений появлялись рефлексы MgO . На рис. 5 показаны зависимости отношения интенсивностей рентгеновских рефлексов MgO и ZrO_2 от числа термонагрузений.

Расчет средних размеров ОКР фаз ZrO_2 показал, что образцы с разным количеством MgO в системе ZrO_2-MgO практически не различались по размеру ОКР моноклинной фазы — у всех образцов размер ОКР до термоиспытаний находился в пределах 25–35 нм. Размер ОКР кубической фазы ZrO_2 , напротив, зависел от соотношения компонентов в системе ZrO_2-MgO . В образцах доэвтектидных и заэвтектидных составов средний размер ОКР кубической фазы составил 40–50 нм, а в образцах эвтектидного состава 80 нм. Термоциклирование привело к увеличению среднего размера ОКР моноклинной фазы ZrO_2 в образцах всех составов (рис. 6). Интенсивные изменения размеров ОКР моноклинной модификации ZrO_2 происходили до тех пор, пока наблюдались изменения в соотношении фаз ZrO_2 . К 10-му термоциклу средний размер ОКР моноклинной фазы ZrO_2 во всех образцах составил около 45 нм.

По мере увеличения числа термонагрузений в образцах всех составов наблюдалось уменьшение размеров ОКР кубической модификации ZrO_2 . Причиной этого могло служить увеличение количества моноклинной модификации ZrO_2 , сопровождающееся значительными сжимающими напряжениями вследствие роста объема элементарной ячейки при фазовом переходе высокотемпературной модификации ZrO_2 в низкотемпературную. Этот переход приводил к дроблению кристаллитов кубической фазы. Фиксируемые изменения в размере ОКР кубической фазы ZrO_2 хорошо согласуются с данными по приращению количества моноклинной модификации ZrO_2 в исследуемых образцах, а именно с приращением доли моноклинной фазы в керамике фиксировалось уменьшение размера кристаллитов кубической фазы.

На рис. 7 показана зависимость среднего размера ОКР рентгеновских лучей кубической модификации ZrO_2 от содержания кубической фазы диоксида циркония ($K-ZrO_2$) в образцах керамики ZrO_2-MgO доэвтектидного, эвтектидного и заэвтектидных составов. Видно, что независимо от состава керамики при снижении содержания кубической фазы ZrO_2 происходит уменьшение размеров ОКР кубической модификации ZrO_2 . Это, по-видимому, обусловлено ростом содержания моноклинной фазы ZrO_2 , сопровождающимся увеличением разме-

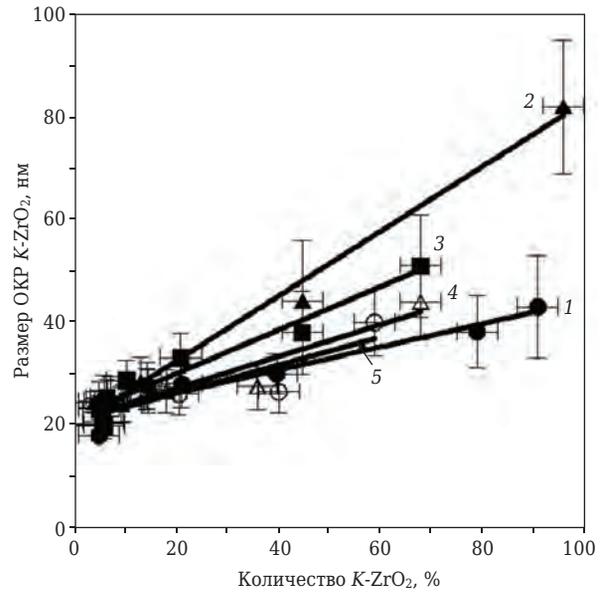


Рис. 7. Зависимость размеров ОКР кубической модификации ZrO_2 от содержания кубической фазы в образцах; обозначения такие же, как на рис. 6

ров кристаллитов моноклинной модификации ZrO_2 , что, в свою очередь, приводит к дроблению кристаллитов кубической фазы ZrO_2 . Интересным является тот факт, что имеющаяся разница в размере ОКР кубической фазы ZrO_2 до термонагрузений нивелируется к моменту полного преобладания в образцах моноклинной фазы ZrO_2 . Установлено, что минимальный размер ОКР кубической фазы ZrO_2 соответствует 25 нм.

Таким образом, проведенные исследования показали, что по мере увеличения числа термоиспытаний в образцах всех составов сокращалось количество кубической модификации ZrO_2 и, соответственно, возрастало количество моноклинной модификации. При этом увеличение доли низкотемпературной фазы ZrO_2 наблюдалось уже после первого термонагружения. Увеличение количества моноклинной фазы при термонагружениях явилось результатом распада твердого раствора ZrO_2-MgO : на дифрактограммах всех исследуемых образцов после нескольких термонагрузений появлялись рефлексы MgO . Размер кристаллитов кубической фазы ZrO_2 зависел от соотношения высокотемпературной и низкотемпературной фаз в керамике. Независимо от состава минимальный размер кристаллитов кубической фазы ZrO_2 составил 25 нм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что после первого термоударного нагружения вследствие низкой теплопро-

водности ZrO_2 на поверхности образцов всех составов происходит микрорастрескивание с образованием трещиноватой блочной структуры, а сформировавшаяся при этом моноклинная фаза не влияет на механические свойства. Это обусловлено релаксацией напряжений, возникающих при фазовом тетрагонально-моноклинном переходе за счет сформировавшейся на поверхности сетки трещин.

Проведенные исследования показали, что по мере увеличения числа термоиспытаний в образцах всех составов сокращалась доля кубической модификации ZrO_2 и, соответственно, возрастало содержание моноклинной модификации. При этом увеличение доли низкотемпературной фазы ZrO_2 наблюдалось уже после первого термонагружения. Повышение количества моноклинной фазы при термонагружениях явилось результатом распада твердого раствора ZrO_2 - MgO : на дифрактограммах всех исследуемых образцов после нескольких

термонагружений появлялись рефлексы MgO . Размер кристаллитов кубической фазы ZrO_2 определялся соотношением высокотемпературной и низкотемпературной фаз в керамике. Минимальный размер кристаллитов кубической фазы ZrO_2 составил 25 нм.

* * *

Работа проведена при частичной финансовой поддержке Программы «Научный фонд им. Д. И. Менделеева Томского государственного университета» в 2015 г. (№ 8.2.28.2015) и поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы», соглашение № 14.578.21.0034, уникальный идентификатор ПНИ RFMEFI57814X0034, а также в рамках грантов Президента и МК-5883.2014.8 и МК-5681.2014.8.

Библиографический список

1. **Андреевский, Р. А.** Наноструктурные материалы / Р. А. Андреевский, А. В. Рагуля. — М.: Академия, 2005. — 192 с.
2. **She, J. H.** Thermal shock resistance of porous silicon nitride ceramics / J. H. She, J. F. Yang, T. Ohji // J. of Materials Science Letters. — 2003. — № 22. — P. 331–333.
3. **Lee, S. P.** Microstructure and thermal shock property of liquid phase sintered C/SiC composites / S. P. Lee, I. S. Son, J. K. Lee [et al.] // Fusion Engineering and design. — 2012. — № 87. — P. 1478–1482.
4. **Ding, S.** Thermal shock resistance of in situ reaction bonded porous silicon carbide ceramics / S. Ding, Yu-Ping Zeng, D. Jiang // Materials Science and Engineering. — 2006. — A 425. — P. 326–329.
5. **Andrew, A.** Deason Thermal Shock Resistance of an AlN–BN–SiC Ceramic / A. Andrew, G. E. Hilmas, W. G. Fahrenholtz, D. M. Deason // J. Amer. Ceram. Soc. — 2009. — Vol. 92, № 6. — P. 1358–1361.
6. **Hannink, R. H. J.** Microstructural development of sub-eutectoid aged MgO - ZrO_2 alloys / R. H. J. Hannink // Journal of Materials Science. — 1983. — № 18. — P. 457–470.
7. **Aksel, C.** Improvements on thermal shock behavior of MgO -spinel composite refractories by incorporation

- of zircon – 3 mol. % Y_2O_3 / C. Aksel, T. Aksoy // Ceramic International. — 2012. — № 38. — P. 3673–3681.
8. **Panda, P. K.** Thermal shock study of α -alumina doped 0,2 % MgO / P. K. Panda, V. A. Jaleel, G. Lefebvre // Materials Science and Engineering. — 2008. — A 485. — P. 558–561.
9. **Буякова, С. П.** Формирование структуры в нанокристаллической порошковой системе $ZrO_2(Me_xO_y)$ / С. П. Буякова // Перспективные материалы. — 2007. — № 6. — С. 74–78.
10. **Кингери, У. Д.** Введение в керамику / У. Д. Кингери. — М.: Металлургия, 1967. — 495 с.
11. **Becher, P. F.** Thermal Shock Resistance of Ceramics: Site and Geometry Effects in Quench Tests / P. F. Becher, D. Lewis, K. R. Carman, A. C. Gonzalez // J. Amer. Ceram. Soc. — 1980. — Vol. 59, № 5. — P. 542–545.
12. **Buyakova, S. P.** Thermal tests and their effect on the micro- and macrostructure of nanocrystalline ZrO_2 / S. P. Buyakova, V. V. Promakhov, S. N. Kulkov // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. — 2012. — Vol. 51. — P. 267–272. ■

Получено 20.04.15

© В. В. Промахов, И. А. Жуков, С. А. Ворожцов, А. С. Жуков, А. Б. Ворожцов, 2015 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

<p>MAGFORUM 2016 Magnesium Minerals & Markets Conference Vienna, 9-11 May 2016</p>	<p>Конференция «Магnezит и рынок»</p>	
<p>9–11 мая 2016 г.</p>	<p>www.imformed.com</p>	<p>г. Вена, Австрия</p>