К. т. н. Ю. А. Балинова (🖂), к. т. н. Н. В. Бучилин, к. т. н. В. Г. Бабашов

ФГУП «Всероссийский институт авиационных материалов» ГНЦ РФ, Москва, Россия

удк 666.3:620.22-419.8]-486.001.5 СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СВОЙСТВ ВОЛОКНИСТЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ СОСТАВОВ ZrO_2 -SiO₂ и ZrO_2 -Al₂O₃-SiO₂

Проанализированы прочность, морфология и фазовый состав керамической композиционной системы на основе волокон тетрагонального ZrO_2 и матрицы с различным содержанием SiO_2 и Al_2O_3 . Показано, что при содержании Al_2O_3 от 0 до 20 мас. % происходят формирование дисперсно-упрочненной структуры и увеличение предела прочности при изгибе материала. Снижение прочности при дальнейшем увеличении содержания Al_2O_3 обусловлено возникающим дефицитом связующего из SiO_2 и недостаточным спеканием частиц Al_2O_3 и муллита между собой. Показаны особенности структуры и фазового состава композита на основе волокон ZrO_2 с разным соотношением Al_2O_3 : SiO_2 в матрице.

Ключевые слова: керамические композиционные материалы (ККМ), дискретные волокна ZrO₂, матрица из SiO₂, золь-гель прекурсоры.

введение

Композиционные материалы являются ключевыми объектами исследования и разработки для машиностроения, добывающей, энергетической, авиационной и космической отраслей промышленности [1–3]. Пористые материалы на основе тугоплавких оксидов, разработки которых ведутся в рамках реализации комплексного научного направления 14.3 «Многофункциональные теплозащитные и теплоизоляционные материалы» [1–10], востребованы в металлургии, в процессах глубокой переработки нефти, очистки топлива, утилизации отходов, а также для теплозащиты и медицинских целей.

Сведения о применении керамических композиционных материалов (ККМ) системы ZrO₂-Al₂O₃-SiO₂ в качестве селективных катализаторов в процессах переработки нефти и нефтехимического синтеза встречаются в патентных источниках прошлого столетия [11]. В наши дни интерес к материалам ZrO₂, Al₂O₃, SiO₂ вновь возрос в связи с растущими потребностями промышленности и народного хозяйства. По-прежнему разрабатывают и исследуют работоспособность подобных материалов в качестве катализатора процессов синтеза и нефтесинтеза, глубокой переработки нефти, процессов очистки [12–18], для твердых электролитов в

> ⊠ Ю. А. Балинова E-mail: zoltech@yandex.ru

твердотельных топливных ячейках [19]. В последнее время появились публикации, в которых композиционная система на основе пористого каркаса из волокон ZrO₂ и связующего из Al₂O₃ и SiO₂ рассматривается для применения в качестве теплоизоляционного материала [20, 21].

ККМ системы ZrO₂ (ЧСЦ)–Al₂O₃ обладают высокими прочностью, жесткостью и ударной вязкостью, а также биосовместимостью [22]. В связи с этим такие ККМ часто применяют в медицине. Если планируемое применение материала не связано с медициной, то в композит целесообразно вводить SiO₂ для улучшения спекания [18, 23], повышения пластичности и прочностных характеристик композита. Диоксид кремния выше 1000 °С способен размягчаться, образовывать вязкую жидкую фазу, заполняя пространство между частицами порошка и связывая материал.

Процесс получения ККМ, в том числе пористых, так или иначе связан с порошковыми методами [23, 24]. Преимущество материалов, свойства которых являются объектом исследований авторов настоящей статьи, заключается в применении более простой и менее энергоемкой технологии пропитки золь-гель составами волокнистой заготовки с последующей термообработкой. Помимо технологической эффективности золь-гель процесс позволяет получать материалы с малым размером кристаллитов и высокими прочностными характеристиками, а развитая поверхность и высокая поверхностная энергия способствуют консолидации материала [23, 24]. Состав композиции подобран таким образом, чтобы обеспечить возможность формования изделия необходимой формы из готового материала в режиме пластической деформации.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Композиционные материалы составов ZrO₂-SiO₂ и ZrO₂-SiO₂-Al₂O₃ получали методом пропитки заготовки из дискретных волокон ZrO₂ матричным составом с последующим процессом гелирования и удалением части летучих компонентов под давлением в пресс-форме. При изготовлении ККМ соблюдалось одинаковое значение степени наполнения композита волокнами. Полученные образцы подвергали термообработке в соответствии с температурными интервалами формирования фаз из золь-гель прекурсоров матрицы. Температурные интервалы формирования фаз определяли методом синхронного термического анализа на синхронном термоанализаторе STA 449 со скоростью нагрева 5 К/мин.

Для исследования физико-механических свойств ККМ применяли метод статического четырехточечного изгиба, имеющий более простую и стабильную, поддающуюся анализу схему распределения напряжений по сравнению с другими методами испытаний и широко применяемый отечественными и зарубежными исследователями [21–25]. Термомеханические испытания образцов проводили на машине Instron 5882 с программным обеспечением. Морфологию излома материалов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе Hitachi S-405А. Перед проведением исследования на поверхность образца напыляли электропроводящий слой серебра толщиной, не превышающей 7 нм. Для идентификации фазового состава материала применяли метод рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-3М. В качестве источника рентгеновского излучения служил медный катод (излучение K_α). Экспозицию проводили в интервале 20 от 20 до 70 град с шагом сканирования 0,05 град, длительность экспозиции 5 с.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Для проведения исследований были изготовлены образцы пористых композиционных материалов с наполнителем из волокон ZrO₂. Пористость композитов составила (40±2) об. %. Матрица исследуемых композитов содержала различное количество Al₂O₃ и SiO₂ — от чистого SiO₂ до состава 20 мас. % SiO₂ — 80 мас. % Al₂O₃.

На основании данных по температурному интервалу формирования муллита из используемых золь-гель прекурсоров (рис. 1) выбрана температура синтеза образцов с различным соотношением SiO₂ : Al₂O₃, равная 1280 °C. При этой температуре превращение гель-компонентов матрицы в муллит протекает достаточно быстро ориентировочно в течение 0,6-1,0 ч.

Результаты исследования физико-механических свойств при комнатной температуре и микроструктуры полученных образцов позволили установить, что при содержании Al₂O₃ в материале матрицы от 0 до 80 мас. % все ККМ проявляют хрупкий характер разрушения, типичный для ККМ (рис. 2, *a*). Зависимости прочности и плотности образцов от содержания Al₂O₃ в матрице имеют максимум при содержании Al₂O₃ в 20 мас. % (рис. 2, *б*). Увеличение прочности об-



Рис. 1. Результаты исследования термических процессов в золь-гель прекурсорах, полученные методом синхронного термического анализа



Рис. 2. Свойства ККМ с различным содержанием Al_2O_3 в матрице при комнатной температуре: a — кривые нагружения образцов композитов; δ — зависимости плотности и прочности образцов от содержания в матрице Al_2O_3



Рис. 3. Структура композитов на основе волокон ZrO₂ с SiO₂-содержащей матрицей (СЭМ). Температура термообработки 1280 °С, продолжительность 1 ч: *a* — 5 % Al₂O₃; *б* — 80 % Al₂O₃

разцов в интервале содержания Al₂O₃ от 0 до 20 мас. % связано с тем, что частицы Al₂O₃ выступают в роли дисперсного упрочняющего компонента в матрице из SiO₂ (см. рис. 2, б, 3, а). Развитая поверхность частиц Al₂O₃, распределенных в SiO₂, способствует эффективному отклонению трещины, возникающей в хрупкой при низких гомологических температурах матрице. Кроме того, происходит частичное «залечивание» крупных пор высокодисперсными частицами фаз на основе Al₂O₃, способствуя повышению плотности материала. Значительное снижение прочности и плотности образцов при содержании Al₂O₃ более 20 мас. % обусловлено возникающим дефицитом связки из SiO₂. В данном случае значительное количество зерен кристаллических фаз (рис. 3, б) при недостаточной для эффективного спекания температуре представляют собой порошок, не обладающий механической прочностью. Так, композит, содержащий 80 % Al₂O₃, при температуре 1280 °C и продолжительности процесса 1 ч не имеет элементарной прочности, поэтому для достижения максимальной прочности целесообразно повысить температуру спекания вплоть до подсолидусного интервала при одновременном увеличении длительности процесса.

Наиболее интенсивные рефлексы на рентгенограмме всех композитов соответствуют материалу волокон t-ZrO₂ (рис. 4). Одновременно данные СЭМ позволяют визуализировать кристаллическую структуру SiO₂-матрицы и кристаллические фазы на основе Al₂O₃. В композитах с содержанием Al₂O₃ менее 50 % в спектре появляется линия кристобалита. Малая интенсивность пика кристобалита, заметно более низкая по сравнению с табличными значениями, и высокая интенсивность пиков t-ZrO₂ свидетельствуют о преимущественной текстуре, создаваемой каркасом из волокон ZrO₂. Текстура является следствием слоистой структуры заготовки из волокон, которые ориентируются в направлении, перпендикулярном усилию формования заготовки. В пределах одного слоя волокна ориентированы хаотично, но сами слои ориентированы строго параллельно друг другу. В композитах, матрица которых содержит более 50 % Al₂O₃, в качестве сопутствующих фаз присутствует муллит, также с малой интенсивностью пика, что подтверждает существование в композите анизотропии. При содержании в образце 80 мас. % Al₂O₃ с увеличением продолжительности изотермической выдержки от 1 до 3,5 ч при 1300 °С в материале матрицы формируется корунд, а интенсивность пика муллита не возрастает, что указывает на полноту превращения Al_2O_3 и SiO_2 в муллит в течение 1 ч.

Образец, обладающий максимальной прочностью (20 % Al_2O_3), не имеет на рентгенограммах выраженных пиков муллита и кристобалита. Следовательно, существует вероятность, что при количественном соотношении Al_2O_3 : $SiO_2 = 1 : 4$ происходит взаимное подавление формирования этих двух кристаллических фаз. Количества Al_2O_3 в этом случае достаточно для формирования количества муллита, который можно обнаружить методом РФА, однако на рентгенограмме пики муллита отсутствуют. Также отсутствуют выраженные пики кристобалита.

При температуре синтеза материала 1300 °С в спектре помимо *t*-ZrO₂ появляются следы *m*-ZrO₂. Это позволяет предположить, что протекает взаимодействие волокна и матрицы. При 1300 °С происходят диффузия SiO₂ в поверхностный слой волокна и вытеснение Y₂O₃ из твердого раствора, которым является материал волокон, а также разрушение твердого раствора ZrO₂. Однако линии продуктов химического взаимодействия на дифрактограмме не обнаружены, следовательно, их количество мало или они распределены по поверхности волокон.

При температуре синтеза 1350 °C кроме *m*-ZrO₂ в спектре появляются линии циркона, которые подтверждают протекание химической реакции между волокном и матрицей. Полученные результаты РФА ставят под сомнение возможность проведения спекания композиции при температурах выше 1300 °C из-за протекания межфазных физико-химических процессов. Кроме того, следствием взаимодействия компонентов матрицы и наполнителя является ограничение температуры применения рассматриваемых композитов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты изучения физико-механических свойств композитов на основе волокон ZrO_2 в зависимости от содержания SiO_2 и Al_2O_3 в матрице методом статического четырехточечного изгиба позволили установить зависимость механических свойств композита от состава матрицы, найти оптимальное соотношение Al_2O_3 : SiO_2 для достижения наибольшей механической прочности, а также обосновать причины ее изменения при разном составе матрицы.

Библиографический список

1. **Каблов, Е. Н.** Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» / Е. Н. Каблов // Авиационные материалы и технологии. — 2015. — № 1 (34). — С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.

2. **Каблов, Е. Н.** России нужны материалы нового поколения / *Е. Н. Каблов* // Редкие земли. — 2014. — № 3. — С. 813.



Рис. 4. Рентгенограммы композитов на основе волокон ZrO₂ и SiO₂-матрицы. Температура синтеза 1280 °C

Показано, что в интервале содержания Al_2O_3 от 0 до 20 мас. % прочность ККМ увеличивается, поскольку частицы Al_2O_3 выступают в роли дисперсного упрочняющего компонента в матрице из SiO₂. Снижение прочности и плотности при содержании Al_2O_3 более 20 мас. % обусловлено возникающим дефицитом связки из SiO₂ и недостаточным спеканием частиц Al_2O_3 и муллита между собой.

По результатам РФА образцов ККМ установлено, что материалы имеют текстуру, сформированную волокнами ZrO_2 . Композиции, матрица которых обогащена SiO_2 , имеют кристаллическую форму $SiO_2 - \alpha$ -кристобалит. В образцах, матрица которых обогащена Al_2O_3 , в качестве сопутствующей фазы присутствует муллит. Обнаружена аномалия фазового состава образца с максимальной прочностью (20 % Al_2O_3), которая проявляется в отсутствии на рентгенограммах выраженных пиков муллита и кристобалита, что позволяет предположить взаимное подавление формирования этих двух кристаллических фаз.

Проведенные исследования позволяют оценить возможные технологические параметры изготовления композитов рассматриваемой системы и в перспективе создать легковесные пластичные материалы функционального назначения.

* * *

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 14.3 «Многофункциональные теплозащитные и теплоизоляционные материалы» (1) в рамках проекта № 13-08-12110 офи_м с Российским фондом фундаментальных исследований.

3. *Гращенков, Д. В.* Стратегия развития композиционных и функциональных материалов / *Д. В. Гращенков, Л. В. Чурсова* // Авиационные материалы и технологии. — 2012. — № S. — С. 231–242.

4. **Каблов, Е. Н.** Высокотемпературные конструкционные композиционные материалы на основе стекла и керамики для перспективных изделий авиационной техники / Е. Н. Каблов, Д. В. Гращенков, Н. В. Исаева [и др.] // Стекло и керамика. — 2012. — № 4. — С. 7–11. 5. **Каблов, Е. Н.** Перспективные высокотемпературные керамические композиционные материалы / Е. *Н. Ка*блов, Д. В. Гращенков, Н. В. Исаева [и др.] // Российский химический журнал. — 2010. — Т. LIV, № 1. — С. 20–24.

6. **Каблов, Е. Н.** Стратегические направления развития конструкционных материалов и технологий их переработки для авиационных двигателей настоящего и будущего / Е. Н. Каблов, О. Г. Оспенникова, Б. С. Ломберг // Автоматическая сварка. — 2013. — № 10. — С. 23–32.

7. **Варрик, Н. М.** Оксид-оксидные композиционные материалы для газотурбинных двигателей (обзор) / *Н. М. Варрик, Ю. А. Ивахненко, В. Г. Максимов* // Труды ВИАМ : электрон. науч.-техн. журн. — 2014. — № 8. — Ст. 03. DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-8-3-3.

8. *Ивахненко, Ю. А.* Высокотемпературные теплоизоляционные и теплозащитные материалы на основе волокон тугоплавких соединений / Ю. А. Ивахненко, В. Г. Бабашов, А. М. Зимичев, Е. В. Тинякова // Авиационные материалы и технологии. — 2012. — № S. — С. 380–386.

9. Proceeding of the 15th Annual Conference on Composites and Advanced Ceramic Materials. Part 2 of 2: Ceramic Engineering and Science Proceeding. — 2009. — Vol. 12, N_{\odot} 9/10. — 2273 p.

10. Керамика и композиционные материалы : тез. докладов VII Всероссийской научной конференции. — Сыктывкар, 2010. — 174 с.

11. Пат. US 2608525 A. Catalyc cracking of hydrocarbons with a silica-alumina-zirconia composite ; заявл. 11.01.46 ; опубл. 26.08.52.

12. **Aguila**, **G**. CuO and CeO₂ catalysts supported on Al₂O₃, ZrO₂ and SiO₂ in the oxidation of CO at low temperature / *G. Aguila*, *F. Gracia*, *P. Araya* // Applied Catalysis A-General. — 2008. — Vol. 343. — P. 16–24. URL: http:// repositorio.uchile.cl/bitstream/handle/2250/125036/ Aguila_Gonzalo.pdf?sequence=1&isAllowed=y (дата обращения 14.09.2017). DOI: 10.1016/j.apcata.2008.03.015

13. **Wang, W.** Hydrodeoxygenation of *p*-cresol over Pt/Al₂O₃ catalyst promoted by ZrO₂, CeO₂ and CeO₂-ZrO₂ / W. Wang, K. Wu, P. Lui [et al.] // Ind. Eng. Chem. Res. — 2016. — Vol. 55. — P. 7598-7603. URL: http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.iecr.6b00515 (дата обращения 04.09.2017) DOI: 10.1021.acs. iecr.6b00515.

14. *Kumar, V. V.* An investigation on the influence of support type for Ni catalyzed vapour phase hydrogenation of aqueous levulinic acid to γ-valerolactone / *V. V. Kumar, G. Naresh, M. Sudhakar* [et al.] // RSC Advanced. — 2016. — Vol. 6. — P. 9872–9879.

15. *Banus, E. D.* Structured catalyst for soot combustion for diesel engines. Diesel engine — combustion,

emissions and condition monitoring / E. D. Banus, M. A. Ulla, E. E. Miro, V. G. Milt // InTech. — 2013. — P. 118-142. URL: http://cdn.intechopen.com/pdfs/44436/ InTech-Structured_catalysts_for_soot_combustion_ for_diesel_engines.pdf (дата обращения 04.09.2017). DOI:10.5772/54516.

16. **Головин, Ю. И.** Композиты на основе оксида циркония и их применение для иммобилизации радиоактивных отходов / Ю. И. Головин, Д. Г. Кузнецов, В. М. Васюков [и др.] // Вестник ТГУ. — 2013. — Т. 18, вып. 6. — С. 3150.

17. *Gomez, R.* Zirconia/silica sol-gel catalysts: effect of surface heterogeneity on the selectivity 2-propanol decomposition / *R. Gomez, T. Lopez, T. Tzompantzi* [et al.] // Langmuir. — 1997. — Vol. 13. — P. 970–973.

18. **Wang, Q. P.** Phase transformation of Al₂O₃-SiO₂-ZrO₂ composite membranes / *Q. P. Wang, X. S. Tian, S. X. Liu* [et al.] // Adv. Mater. Res. — 2010. — Vol. 177. — P. 329–333. URL: https://www.scientific.net/AMR.177.329 (дата обращения 25.08.2017). DOI: 10.4028/www. scientific.net/AMR.177.329.

19. **Barry, C. C.** Ceramic materials. Science and engineering / C. C. Barry, N. M. Grant. — Springer, 2007. — P. 16.

20. **Zhang, R.** Novel Al₂O₃-SiO₂ aerogel/porous zirconia composite with ultra-low thermal conductivity / *R. Zhang, Y. Changshou, W. Baoling //* J. Porous Mater. — 2017. — P. 1–8.

21. **Zhang**, **R**. Enhanced mechanical and thermal properties of anisotropic fibrous porosmullite-zirconia composites prodused using sol-gel impregnation / *R. Zhang* // J. Alloys Compd. — 2017. — Vol. 699. — P. 511–516. URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838817300099 (дата обращения 04.09.2017). DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.01.007.

22. **Olabi, Abdul-Ghani.** Caracterisation of aluminazirconia composites prodused by micron-sized powders / *Abdul-Ghani Olabi.* — DCU, 2005. — P. 115.

23. **Bosh, P.** Ceramic materials. Processes, propeties and applications / *P. Bosh, J.-C. Niepsce.* — ISTE, 2007. — P. 573.

24. *Loehman, R. E.* Characterization of ceramics / *R. E. Loehman.* — N. Y. : Momentum Press, 2010. — 316 p.

25. *Freiman, S. W.* The fracture of brittle materials. Testing and analysis / *S. W. Freiman, J. J. Mecholsky.* — Wiley, 2012. — P. 68–72. ■

Получено 26.10.17 © Ю. А. Балинова, Н. В. Бучилин, В. Г. Бабашов, 2018 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

