

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2025-4-29-40>

УДК 539.213.26

РОЛЬ РАЗМЕРНЫХ ЭФФЕКТОВ И ФАЗОВЫХ ПОЛИМОРФНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В КОМПОЗИТНЫХ КЕРАМИКАХ НА ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И СОПРОТИВЛЯЕМОСТЬ К ВНЕШНИМ ВОЗДЕЙСТВИЯМ

И. Е. Кенжина^{1,2}, А. Л. Козловский^{1,2*}, Ш. Хаметов³, П. Блынский^{1,4}

¹ Satbayev University, Алматы, Казахстан

² РГП «Институт ядерной физики» Агентства РК по атомной энергии, Алматы, Казахстан

³ НАО «Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева», Астана, Казахстан

⁴ Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия

* E-mail для контактов: kozlovskiy.a@inp.kz

В работе рассмотрена роль изменений морфологии зерен, связанных с процессами фазовых полиморфных превращений в ZrO_2 при варьировании концентрации стабилизирующего допанта Y_2O_3 на изменение теплофизических параметров, а также устойчивости к внешним воздействиям, вызванным резкими изменениями температур, механических нагрузок, длительным термическим нагревом. Оценка фазовых трансформаций, вызванных изменением концентрации стабилизирующего допанта Y_2O_3 показала, что при малых концентрациях доминирующую роль в фазовых изменениях играют процессы превращений типа $m - ZrO_2 \rightarrow t - Zr(Y)O_2$, в то время как при концентрациях допанта выше 0,10 М доминируют процессы с образованием фазы пироклора $Y_2Zr_2O_7$, процессы фазообразования которой приводят к укрупнению зерен при спекании. Согласно оценке теплоизоляционных характеристик установлено, что доминирование в составе композитных керамик фазы пироклора $Y_2Zr_2O_7$ приводит к снижению теплопроводности керамик, а также увеличению эффективности теплоизоляции, как в случае низких температур, так и при длительном воздействии высокотемпературного нагрева. Оценка устойчивости керамик к процессам термошоковых воздействий, связанных с резким изменением температуры нагрева – охлаждения, показала, что композитные керамики с доминирующей в составе фазой пироклора обладают большей устойчивостью к температурным перепадам, за счет сохранения стабильности к внешним воздействиям и низкой теплопроводности.

Ключевые слова: композитные керамики; термошоковое воздействие; теплоизоляционные материалы; полиморфные мартенситные трансформации; прочностные характеристики.

ВВЕДЕНИЕ

Повышение рабочих температур реакторов, а также газовых турбин, требует сохранения стабильности металлических конструкций при длительном термическом воздействии (при температурах выше 1000 °С), а также снижению процессов высокотемпературного окисления, связанного с проникновением кислорода в приповерхностные слои, с последующей деструкцией и охрупчиванием, сопровождающимся отслаиванием приповерхностных слоев [1–3]. При этом, повышение сопротивляемости стальных конструкций к высокотемпературной деградации, связанных с модификацией стали за счет добавления стабилизаторов, сдерживающих процессы окисления, является весьма дорогостоящим, и требует проведения большого количества научных работ в данном направлении [2, 4]. Одним из способов решения проблемы повышения устойчивости стальных конструкций к процессам высокотемпературной деградации является нанесение на них так называемых «жертвенных керамических покрытий», выступающих в роли барьерных покрытий, сдерживающих процессы высокотемпературного окисления за счет исключения прямого контакта кислорода и продуктов горения с поверхностью стали, а также снижению температурного воздействия за счет термоизоляции [5–7].

Большой интерес в области высокопрочных жаропрочных композитных керамик направлен на возможность применения их в качестве термобарьерных защитных покрытий, способных эксплуатироваться в экстремальных условиях, связанных с воздействием высоких температур (порядка 1000–1500 °С) в течение длительного времени, а также возможности сохранения их прочностных свойств при термошоковых воздействиях в случае резких перепадов температур [8, 9]. Одним из ключевых требований к материалам, рассматривающихся в качестве термобарьерных защитных покрытий, является их низкие показатели теплопроводности, коэффициента термического расширения, а также стабильности кристаллической структуры к процессам деструкции, вызванных окислением при высоких температурах [10, 11]. Также немаловажную роль в определении потенциала использования композитных керамик в качестве термобарьерных материалов является возможность сохранения стабильности прочностных характеристик, а также адгезионной прочности на разрушение, характеризующей сохранение поверхности покрытий к разрушению при внешних механических воздействиях [12–14].

Основная цель данного исследования заключается в определении кинетики изменения фазового состава и морфологических особенностей $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ керамик при добавлении в состав стабилизирующего допанта Y_2O_3 на упрочнение и повышение устойчивости к термическим воздействиям, а также изменению теплоизоляционных характеристик, определяющих перспективность использования подобных композитных керамик в качестве термобарьерных материалов для защиты от высокотемпературной коррозии. Добавление стабилизирующего допанта в состав керамик при вариации его концентрации (весового объема) способствует инициированию процессов полиморфных трансформаций в диоксиде циркония, структурные изменения в котором, как правило, сопровождаются процессами рекристаллизации зерен, приводящим к изменению их размеров, а также формированию керамик по типу « Al_2O_3 матрица с включениями в виде ZrO_2 зерен».

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве метода получения композитных $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ керамик стабилизированных Y_2O_3 был применен метод твердофазного механохимического синтеза, совмещенный с термическим отжигом образцов после перемалывания. Выбор компонент для получения композитных керамик осуществлялся на следующих факторах, связанных с теплофизическими и прочностными характеристиками исходных компонент. Оксид алюминия был выбран за счет высокой температуры плавления (более 2000°C), устойчивостью к процессам окисления при высоких температурах, прочностными параметрами и устойчивостью к термическому расширению. При этом теплопроводность Al_2O_3 значительно выше, чем у ZrO_2 , что требует необходимости ее снижения в случае использования данного типа материалов в качестве термобарьерных защитных покрытий. Выбор ZrO_2 в качестве компонента композитной керамики обусловлен низкими показателями теплопроводности (менее $2 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$), высокими прочностными характеристиками и трещиностойкостью, показатели которой зависят от полиморфной фазы ZrO_2 , изменение которой можно достичь путем стабилизации ее различными компонентами, в том числе Y_2O_3 добавление которого приводит к инициализации процесса замещения типа $\text{Zr}^{4+} \rightarrow \text{Y}^{3+}$, которые сопровождаются образованием кислородных вакансий, формирование которых обусловлено необходимостью соблюдения электронной нейтральности в кристаллической решетки. Возможность стабилизации ZrO_2 зерен допантом Y_2O_3 позволяет повысить сопротивляемость керамик к внешним воздействиям, а также усилить сопротивляемость керамик к термическому расширению за счет изменения как теплофизических параметров стабилизированного ZrO_2 , так и исключением эффектов полиморфных трансформаций, которые сопровождаются увеличением объема и образованием микропор в структуре. При этом формирование мелкодисперсных стабилизированных ZrO_2 зерен в межзерен-

ном пространстве, образующемся между крупными Al_2O_3 зернами, приводит к повышению устойчивости к растрескиванию за счет создания барьеров в виде границ зерен при плотной упаковке мелкодисперсных зерен, которые также сдерживают рост Al_2O_3 зерен при термическом спекании.

Синтез осуществлялся путем механического измельчения исходных порошков в заданном стехиометрическом соотношении, варьирование которого осуществлялось за счет изменения весового вклада стабилизирующего допанта Y_2O_3 в диапазоне от 0,01 до 0,20 М. При этом компоненты оксида алюминия и диоксида циркония брались в равном весовом соотношении друг к другу. Навеска образцов осуществлялась с использованием лабораторных весов Radwag (Radwag Wagi Elektroniczne, Радом, Польша), точность навесок составляла не менее 0,001 г. Общий вес исходных компонент для перемалывания составлял порядка 20 г. Механохимический синтез осуществлялся путем перемалывания исходных компонент композитных керамик в заданном стехиометрическом соотношении в планетарной мельнице PULVERISETTE 6 (Fritsch, Берлин, Германия), при скорости помола 250 об/мин в течение 30 минут. Перемалывание осуществлялось в соотношении 1:2 компонент порошков к мелющим телам в виде шариков диаметром 10 мм. Общий объем стакана составлял 80 мл. После перемалывания полученные порошки подвергались термическому отжигу в муфельной печи Nabertherm LE 4/11/R6 (Nabertherm, Лилиенталь, Германия) при температуре 1500°C в течение 5 часов с последующим остыванием порошков в камере печи вместе с печью в течение суток до полного остывания печи.

Анализ морфологических особенностей исследуемых керамик, а также влияния вариации соотношения компонент на изменение морфологических особенностей полученных образцов был проведен с применением метода растровой электронной микроскопии. Реализация данного метода была осуществлена на растровом электронном микроскопе PhenomTM ProX (Thermo Fisher Scientific, Эйндховен, Нидерланды). Снимки были получены при одинаковом увеличении, выбор которого основывался на возможностях визуализации морфологических особенностей и формы зерен с максимально возможной детализацией. При обработке снимков был использован метод энергодисперсионного анализа, который позволил определить различие в составе исследуемых керамик при оценке светлополюсных и темнопольных зерен на представленных изображениях. Анализ проводился с учетом априорной информации о том, что более легкие элементы и соединения при получении растровых электронных изображений имеют больший контраст и представлены темнопольными областями на снимках.

Изучение кинетики изменений фазового состава исследуемых керамик осуществлялось путем сравнительного анализа рентгеновских дифрактограмм полученных образцов с эталонными значениями из базы данных, что в свою очередь позволило определить не

только фазовый состав каждого из исследуемых образцов, но и установить влияние вариации соотношения компонент в составе керамик на фазовые полиморфные превращения. Дифрактограммы были получены на рентгеновском порошковом дифрактометре D8 ADVANCE ECO (Bruker, Карлсруэ, Германия). Съемка дифрактограмм была выполнена в геометрии Брегг – Брентано, в угловом диапазоне $2\theta = 20\text{--}90^\circ$, с шагом $0,05^\circ$, время набора в точке составило 1 с. Дифрактограммы были обработаны и проанализированы в программном коде DiffraEVA v.4.2.

Анализ фазового состава проводился с использованием метода сравнения положения дифракционных линий с карточными значениями, а оценка весовых вкладов использовалась для определения соотношения фаз в составе керамик. Определение весовых вкладов проводилось с применением стандартного метода, в основе которого лежит использование оценки весовых вкладов площадей всех дифракционных рефлексов представляющих данную фазу к общей площади дифрактограммы. Также при уточнении весового вклада каждой фазы использовались величины корундовых чисел, определенных из базы данных PDF-2.

Эксперименты на устойчивость к термошоковым воздействиям проводились путем быстрого нагрева образцов до температур 1500°C , выдержке их при данной температуре в течение 30 минут с последующим резким извлечением из камеры печи на воздух, что приводит к резкому перепаду температур, имитирующему термошоковое воздействие, приводящее к дестабилизации кристаллической структуры и ее окислению за счет контакта разогретой поверхности образцов с воздухом. Оценка устойчивости керамик к подобным явлениям осуществлялась путем измерений значений твердости и адгезионной прочности на отрыв и последующего сравнения полученных данных с исходными значениями, полученными для исследуемых образцов. Количество испытаний на термошоковое воздействие осуществлялось путем циклических испытаний, измерение твердости и адгезионной прочности проводились после 3, 5 и 7 и 10 циклов.

Тесты на определение адгезионной прочности проводились с использованием испытательной машины Unitest framework SKU UT-750 (Unitest, США). Величина адгезионной прочности оценивалась методом царапания путем воздействия на индентор переменной нагрузки приводящей к частичному отрыву приповерхностного слоя от основного материала.

Тесты на определение твердости образцов проводились на микротвердомере Duroline M1 (Metkon, Бурса, Турция). В качестве индентора использовалась пирамида Виккерса, нагрузка на индентор составляла 100 Н, время воздействия индентора на поверхность керамики составляло порядка 15 с, с последующей идентификацией отпечатка индентора на образце и определения значений твердости.

Определение возможности использования керамик в качестве термобарьерных материалов было проведе-

но путем проведения экспериментов направленных на выявление сдерживания теплового воздействия при длительном термическом нагреве. Эксперименты проводились путем размещения образцов керамик на нагревательных элементах с контролем температур двух сторон образца: лицевой стороны, подвергающейся непосредственному нагреву за счет прямого контакта с нагревателем, и обратной стороны, температура которой свидетельствует о том, насколько прогрелся образец за прошедшее время. Разница температур лицевой и обратной стороны (ΔT) позволила оценить теплоизоляционные свойства керамик при длительном термическом воздействии. Эксперименты проводились в 4 температурных режимах: при температурах 500, 700, 1000 и 1500°C , время испытаний составляло порядка 100 часов, контроль проводился с периодическим замером ΔT .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 1 приведены детализированные изображения морфологии поверхности полученных $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ керамик в зависимости от добавления в состав стабилизирующего допанта Y_2O_3 в случае вариации его концентрации при перемалывании и последующем термическом отжиге. Согласно ранее проведенным исследованиям, было установлено, что в силу нерастворимости оксида алюминия в диоксиде циркония, механохимическое перемалывание данных оксидов и последующий термический отжиг полученной смеси приводит к формированию композита по типу « Al_2O_3 матрица с включениями в виде ZrO_2 зерен» [15, 16]. При этом на размеры ZrO_2 зерен оказывают влияние, как условия термической обработки, так и вариация соотношения компонент в составе композитной керамики. В случае исходных нестабилизированных $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ керамик, согласно представленным изображениям на рисунке 1а отчетливо видно, что керамики представляют собой матрицу из крупных темнопольных зерен с включениями в них более мелких светлопольных зерен, а также заполненном межзеренном пространстве более крупными светлопольными зернами. Согласно данным энергодисперсионного анализа установлено, что темнопольные включения зерна соответствуют оксиду алюминия, а светлопольные частицы соответствуют диоксиду циркония, что в свою очередь имеет хорошее согласие с результатами ранее проведенных исследований, указывающих на формирование подобного типа композитов при термическом спекании $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$. При этом отчетливо видно, что формирование ZrO_2 зерен происходит в межзеренном пространстве с заполнением его и образованием тройных–четверных стыков зерен, а также образованием мелкодисперсных включений в структуре крупных Al_2O_3 зерен матрицы. При этом в составе керамик присутствует достаточное количество пор, обусловленных процессами спекания, а также деформационными искажениями при кристаллизации ZrO_2 зерен, формирование которых происходит при термическом отжиге.

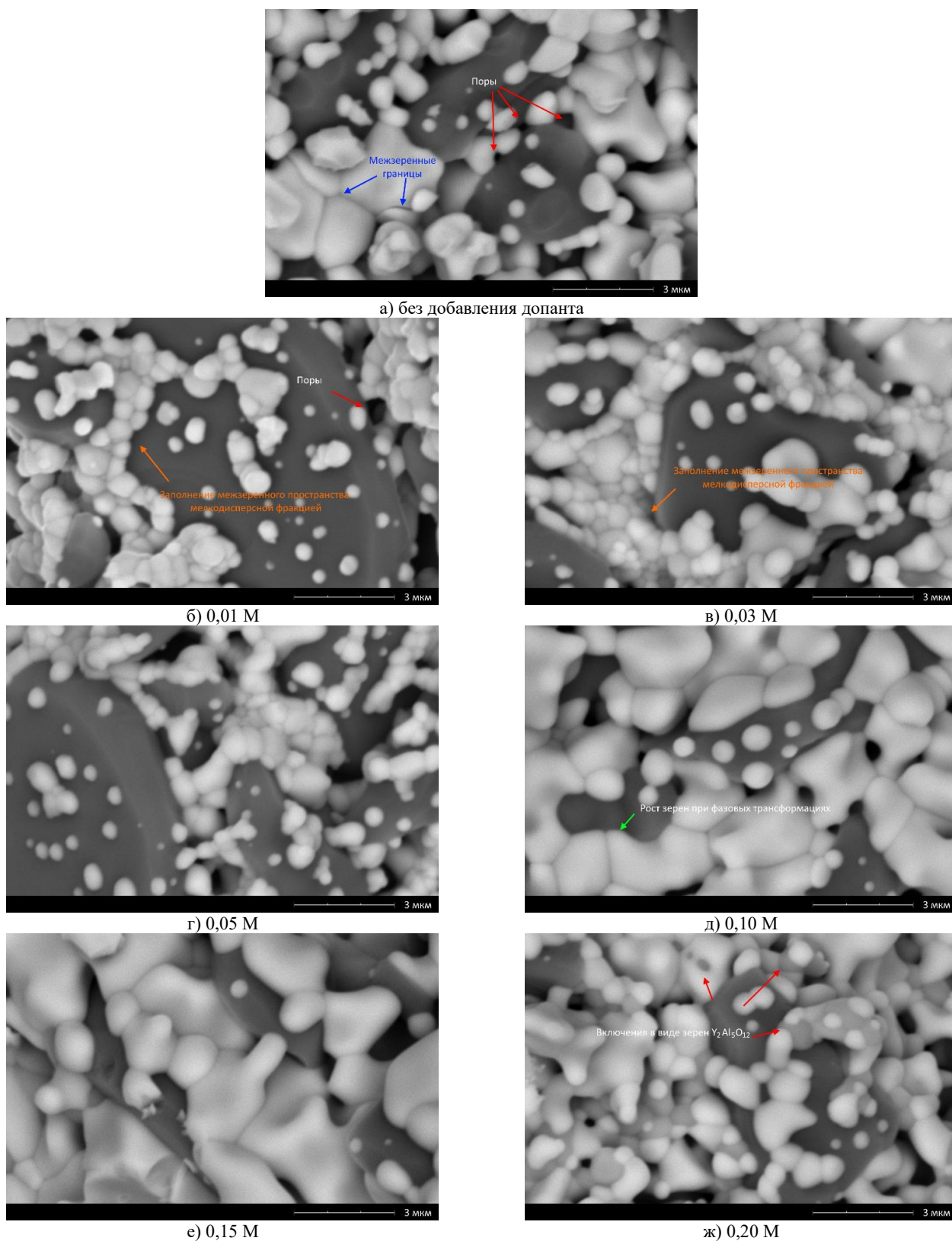


Рисунок 1. Детализированные изображения поверхности полученных керамик при вариации концентрации стабилизирующего допанта в составе

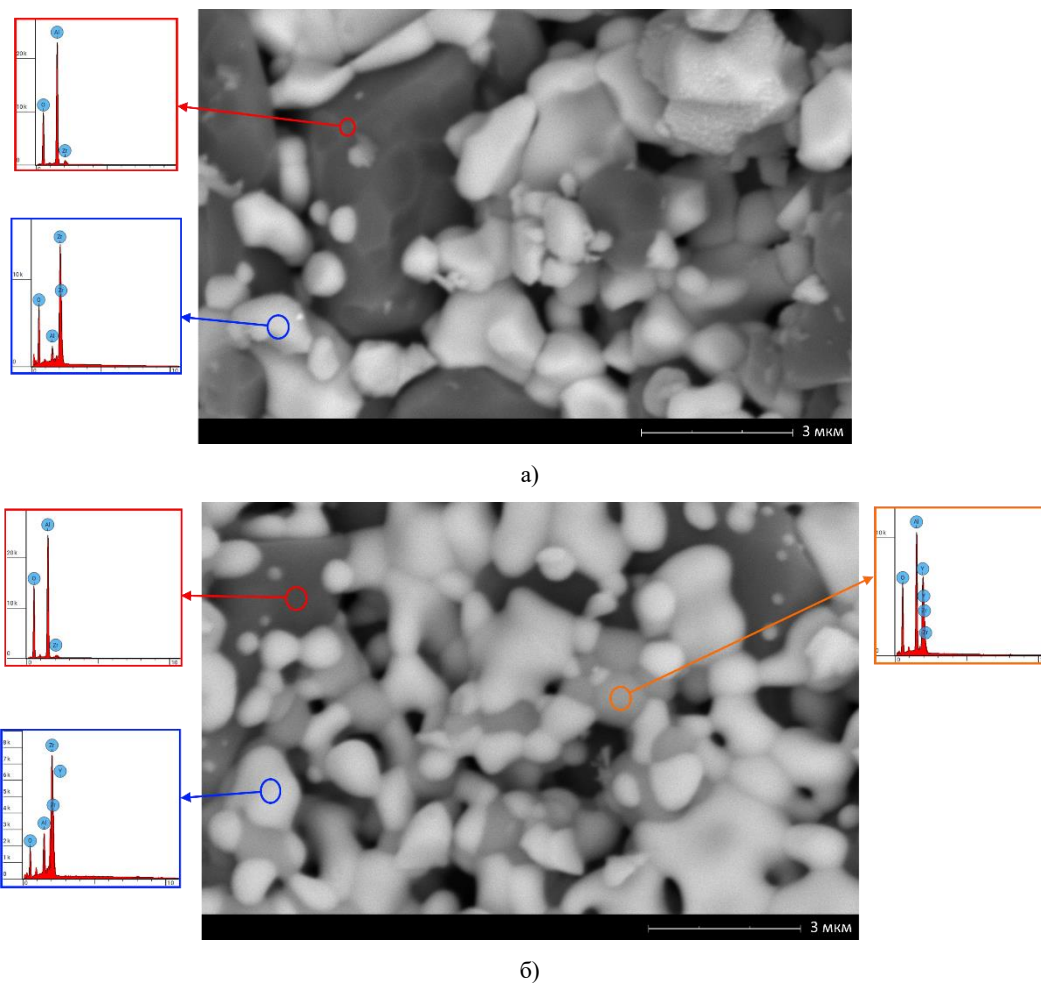


Рисунок 2. Результаты оценки элементного состава зерен в составе керамик, отражающие формирование зерен с различным содержанием элементов (на вставках приведены результаты элементного анализа исследуемых участков, отражающих различия в элементном составе частиц, имеющих явно отличную друг от друга форму): а) в случае исходных компонент; б) в случае образца с концентрацией стабилизирующего допанта Y_2O_3 равной 0,20 М

На рисунке 2 приведены результаты сравнительного анализа двух типов керамик: без добавления стабилизирующего допанта и с добавлением в состав Y_2O_3 с концентрацией равной 0,20 М, отражающие элементный состав зерен, имеющих различия при их визуализации с применением метода растровой электронной микроскопии. Данные приведены с целью сравнения изменений, вызванных процессами фазовых трансформаций, связанных с образованием зерен ZrO_2 , а также отличных от основных наблюдаемых зерен при большой концентрации допанта Y_2O_3 (равной 0,20 М), появление которых обусловлено процессами взаимодействия между оксидом иттрия и алюминия, в случае большой концентрации оксида иттрия, и как следствие, кислородных вакансий, возникновение которых связано с процессами замещения $Zr^{4+} \rightarrow Y^{3+}$, сопровождающимся образованием кислородных вакансий (V_O). Энергодисперсионный анализ темнопольных зерен, выполненный с целью определения состава частиц показал, что данные ча-

стицы состоят из алюминия и кислорода, соотношение которых в целом соответствует стехиометрии соединению Al_2O_3 . При этом малый пик на вставке энергодисперсионного спектра, характерный для циркония может быть обусловлен условиями съемки спектров, связанными с размерами измеряемой области в глубину (глубина измерений составляет порядка 1,5–5 мкм при ускоряющем напряжении 15 кВ).

На рисунке 3 приведены результаты рентгенофазового анализа исследуемых Al_2O_3 – ZrO_2 керамик в зависимости от вариации стабилизирующего допанта Y_2O_3 в составе, изменение которого как было установлено методами растровой электронной микроскопии и энергодисперсионного анализа приводит к изменениям морфологических особенностей, а также образованию включений, имеющих соотношение элементов близкое к образованию иттрий-алюминиевого граната ($Y_2Al_5O_{12}$), появление которого обусловлено процессами взаимодействия оксидов иттрия и алюминия.

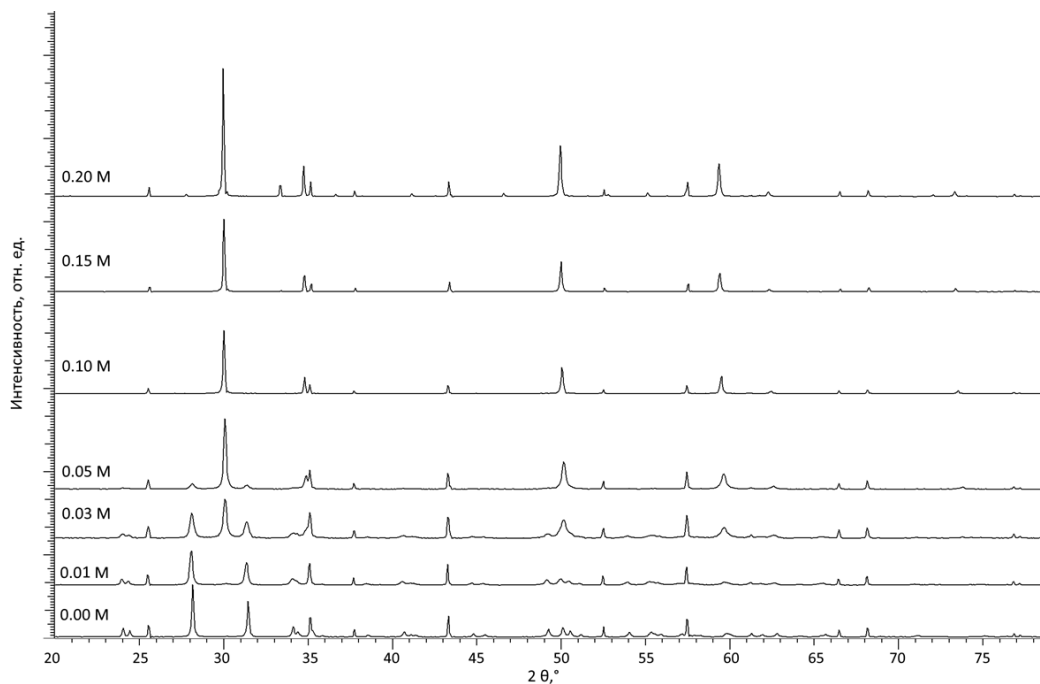


Рисунок 3. Результаты рентгенофазового анализа исследуемых образцов $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ керамик, стабилизированных Y_2O_3 с различной концентрацией, отражающие изменения фазового состава и структурных особенностей образцов

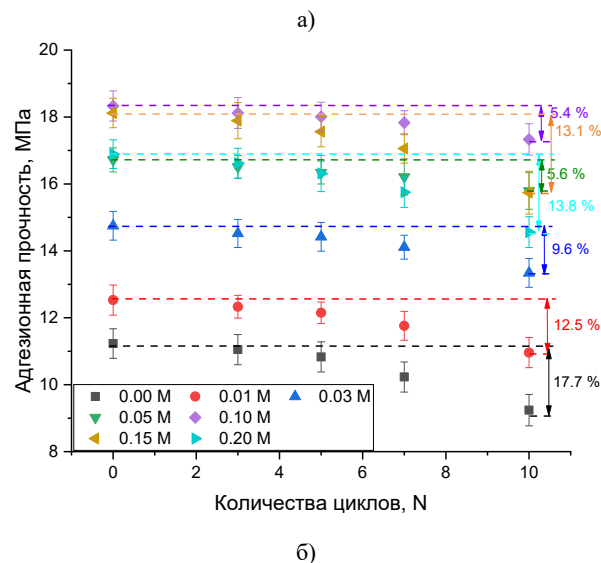
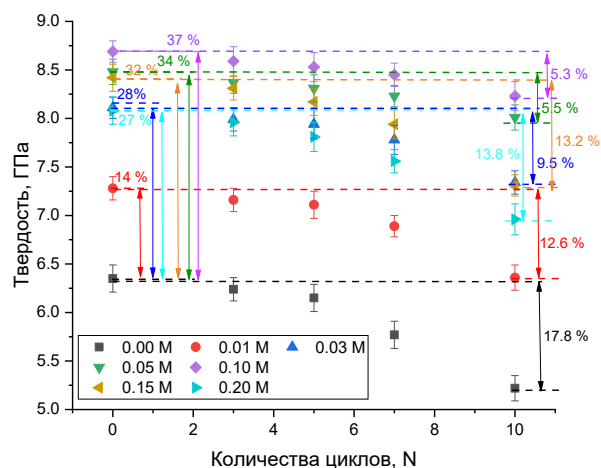
Согласно результатам рентгенофазового анализа было установлено, что добавление в состав $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ керамик стабилизирующего допанта Y_2O_3 при малых концентрациях (0,01–0,05 М) приводит к инициализации полиморфных мартенситных превращений типа $m\text{-ZrO}_2 \rightarrow t\text{-Zr(Y)O}_2$, с последующим увеличением весовой доли тетрагональной фазы в составе керамик. При этом формирование фазы тетрагональной Zr(Y)O_2 сопровождается процессами замещения $\text{Zr}^{4+} \rightarrow \text{Y}^{3+}$, что в свою очередь сопровождается увеличением параметров кристаллической решетки, обусловленному различиями в ионных радиусах, ввиду того, что ионный радиус Y^{3+} составляет 1,02 Å, а ионный радиус Zr^{4+} составляет порядка 0,84 Å [17, 18]. Таким образом рост параметров кристаллической решетки, установленный при оценке формы и положения дифракционных рефлексов в область малых углов, свидетельствующее об увеличении межплоскостных расстояний, а также увеличению параметров кристаллической решетки. При концентрациях допанта Y_2O_3 выше 0,05 М в составе керамик наблюдается формирование кубической фазы $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ со структурой пироклора, образование которой свидетельствует о процессах полиморфных трансформаций типа $m\text{-ZrO}_2 / t\text{-Zr(Y)O}_2 \rightarrow c\text{-Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (пироклор). При этом увеличение концентрации допанта Y_2O_3 выше 0,10 М к полному вытеснению из структуры включений моноклинной и тетрагональной фаз, с последующим доминированием фазы пироклора. В случае концентрации допанта Y_2O_3 равной 0,20 М, в составе керамик помимо фазы пироклора наблюдается формирование кубической фазы

$\text{Y}_2\text{Al}_5\text{O}_{12}$, соответствующей включениям иттрий-алюминиевого граната, формирование которого как было установлено при анализе данных морфологических особенностей происходит в межзеренном пространстве, с последующим формированием дополнительных деформационных искажений, воздействие которых может привести к снижению прочностных свойств керамик.

На рисунке 4а приведены результаты оценки изменений значений твердости керамик в зависимости от количества циклов испытаний на термостойкость, включающих в себя нагрев образцов до 1500 °С и быстрого охлаждения путем извлечения образцов на воздух, что создает резкий градиент температур, провоцирующий процессы окисления приповерхностного слоя при контакте с атмосферой нагретой поверхности. Значения твердости, приведенные для нулевого цикла испытаний, отражают результаты влияния вариации фазового состава керамик и размерных эффектов, связанных с изменением соотношения компонент в составе керамик на эффективность упрочнения. Как видно из представленных данных, добавление в состав $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ керамик стабилизирующего допанта Y_2O_3 при концентрациях 0,01–0,05 М приводит к увеличению значений твердости с 6,35 ГПа до 7,3–8,5 ГПа, что свидетельствует об упрочнении от 14 до 33% в сравнении с нестабилизированными керамикami. При этом максимальное значение твердости 8,7 ГПа достигается при концентрации стабилизирующего допанта 0,10 М, при добавлении которого наблюдается полное вытеснение моноклинной фазы и доминированием в структуре фазы пироклора. При

этом, как видно из данных морфологических особенностей, представленных на рисунке 1, при данных концентрациях стабилизирующего допанта, приводит к формированию мелкодисперсной фракции в составе керамик, что способствует упрочнению за счет наличия межзеренных границ, большая плотность которых приводит к созданию дополнительных препятствий для микротрещин. В данном случае, изменение фазового состава керамик за счет вариации концентрации стабилизирующего допанта в составе, сопровождающееся уменьшением размеров зерен, а также формированием мелкодисперсной фракции, заполняющей межзеренное пространство, образующееся между зернами матрицы, приводит к увеличению сопротивляемости к внешним воздействиям при механических испытаниях. Однако, увеличение концентрации допанта выше 0,10 М, которое согласно данным исследований морфологических особенностей приводит к укрупнению зерен, за счет процессов спекания фазы пироклора, а также формированию включений в виде зерен $Y_2Al_5O_{12}$ приводит к незначительному снижению эффекта упрочнения до 27–30% по сравнению с исходными нестабилизированными образцами керамик, а сам эффект снижения составляет не более 3–5% по сравнению с данными, полученными для образцов с максимальными значениями твердости. Подобное снижение твердости образцов керамик в исходном состоянии объясняется эффектом укрупнения зерен, приводящим к снижению плотности дислокаций, а также формированием дополнительных включений в виде $Y_2Al_5O_{12}$, формирование которых приводит к деформационному искажению кристаллической структуры матрицы, что сказывается на устойчивости и сопротивляемости к внешним механическим воздействиям. Результаты тестовых испытаний на определение устойчивости к термошоковым воздействиям, показанные в виде зависимости изменений значений твердости после прохождения определенного количества циклов (см. данные на рисунке 4а) являются прямым подтверждением влияния размерных эффектов и фазовых трансформаций на изменение сопротивляемости к термошоковым воздействиям. При этом, как видно из представленных зависимостей, снижение твердости наблюдается после 3–5 циклов последовательного термошокового воздействия на образцы, в сами тренды изменений имеют явно нелинейный характер, свидетельствующий об ускорении процессов дестабилизации в зависимости от количества термоциклов. В случае исходных нестабилизированных керамик максимальное снижение твердости после 10 циклов циклических испытаний на термостойкость составляет порядка 18%, что превышает порог допустимого значения (10%) более чем в 1,5 раза и свидетельствует о деструктивном влиянии термошоковых воздействий на устойчивость к внешним воздействиям керамик. При этом изменение фазового состава керамик за счет добавления стабилизирующего до-

панта приводит к увеличению сопротивляемости к растрескиванию и сохранению твердости при большом количестве термошоковых воздействий. В случае керамик, в составе которых доминирует фаза пироклора $Y_2Zr_2O_7$, максимальное снижение твердости после 10 циклов испытания составляет менее 6%, что более чем в 2,5–2,7 раза меньше, чем аналогичные изменения, наблюдаемые для нестабилизированных керамик.



пунктирными линиями обозначена разница между начальными значениями и после 10 циклов испытаний на термостойкость в процентном отношении, отражающем степень деградации показателей в результате накопления термострессовых напряжений

Рисунок 4. Результаты оценки изменения: твердости образцов керамик в результате циклических испытаний на термостойкость при нагреве образцов до 1500 °С и быстрого охлаждения (а) и адгезионной прочности исследуемых керамик (б) в зависимости от количества циклов испытаний на термостойкость

Также следует отметить, что не смотря на то, что формирование включений в виде зерен $Y_2Al_5O_{12}$ в составе керамик при большой концентрации стабилизирующего допанта приводит к уменьшению твердо-

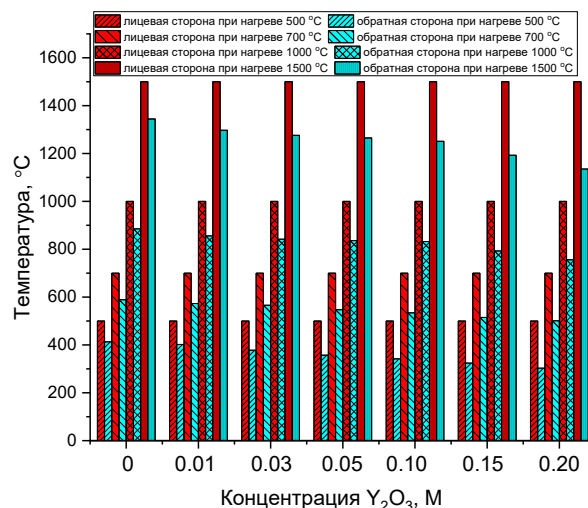
сти, показатели устойчивости к деградации при термошоковом воздействии меньше, чем полученные для нестабилизированных керамик. В данном случае, более высокие показатели устойчивости к термическому воздействию обусловлены структурными особенностями фазы пироклора, укрупнение зерен которой хоть и приводит к снижению значений твердости в исходном состоянии, сохраняет более высокие показатели сопротивляемости к высокотемпературной деградации за счет более плотной упаковки кристаллической структуры и более высоких показателей степени структурного упорядочения.

На рисунке 4б представлены результаты оценки изменений параметров адгезионной прочности керамик в зависимости от количества циклов испытаний на термостойкость, отражающие устойчивость поверхностного слоя к отрыву при накоплении стрессовых напряжений в структуре, вызванных термошоковым воздействием. Результаты были получены с целью оценки устойчивости приповерхностного слоя к отслаиванию при накоплении деформационных искажений и продуктов высокотемпературной коррозии в случае термошоковых испытаний. Общий тренд наблюдаемых изменений адгезионной прочности как в случае вариации концентрации стабилизирующего допанта, так и в случае увеличения количества циклов термошоковых воздействий, сравним с результатами изменения твердости, представленных на рисунке 4а. Подобное сходство изменений свидетельствует о прямой взаимосвязи между твердостью и устойчивостью к отслаиванию поврежденного слоя при термошоковом воздействии, а также, является подтверждением прямой роли изменений фазового состава и размерных эффектов на изменение прочностных свойств керамик и их сопротивляемость к внешним воздействиям, включая механическое воздействие и резкие перепады температур, возникающие при термострессовых воздействиях.

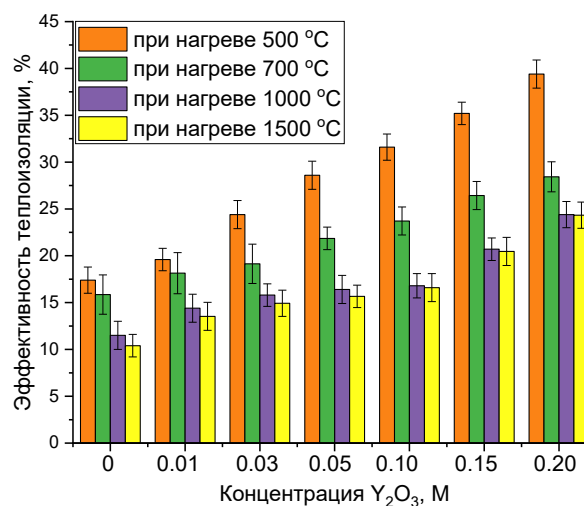
Согласно полученным данным, можно сделать вывод о том, что увеличение сопротивляемости к термострессовым воздействиям в данном случае обусловлено совокупностью факторов, вызванных вариацией соотношения компонент в составе керамик за счет добавления в них стабилизирующего допанта Y_2O_3 . При малых концентрациях стабилизирующего допанта, наблюдаемые изменения прочностных характеристик связаны с изменениями фазового состава керамик, вызванных фазовыми трансформациями моноклинной фазы в тетрагональную, которые в свою очередь сопровождаются, как это видно из данным анализа морфологических изменений, уменьшением размеров зерен и формированием более плотной упаковки зерен, тем самым создавая больше межзеренных границ, а также снижая пористость. При термошоковом воздействии, быстрый нагрев образцов керамик приводит к проникновению кислорода из атмосферы в приповерхностный слой, который в случае стабилизированных керамик, представляет

собой плотноупакованными мелкодисперсными зернами, заполняющими межзеренное пространство Al_2O_3 матрицы. В данном случае сдерживание процессов диффузии кислорода приводит к увеличению сопротивляемости к охрупчиванию и формированию микрострессовых включений, способных дестабилизировать приповерхностный слой. При этом снижение пористости за счет уменьшения размеров зерен, также снижает вероятность деструкции при внешних воздействиях, обусловленных термическим нагревом и резким перепадом температур. В свою очередь стабилизация фазового состава керамик за счет вариации концентрации стабилизирующего допанта приводит к снижению стрессовых микронапряжений в кристаллической структуре, что также увеличивает устойчивость к внешним воздействиям [13, 19]. Однако, наблюдаемое снижение сопротивляемости к процессам термошоковых воздействий при больших концентрациях стабилизирующего допанта Y_2O_3 в составе керамик, обусловлено двумя факторами. Во-первых, при большой концентрации стабилизирующего допанта полное вытеснение моноклинной и тетрагональной фазы в составе керамик с последующим доминированием фазы пироклора приводит к росту зерен пироклора, что в свою очередь приводит к уменьшению количества границ зерен в составе керамик, тем самым уменьшая дислокационную плотность, которая сдерживала распространение микротрещин в поврежденном слое. Во-вторых, при больших концентрациях Y_2O_3 в составе керамик происходит формирование включений в виде зерен $Y_2Al_5O_{12}$, которые образуются в составе Al_2O_3 матрицы, что приводит к ее дестабилизации и разупрочнению. Таким образом, можно сделать вывод о том, что добавление в состав Y_2O_3 при заданных концентрациях позволяет варьировать сопротивляемость керамик к внешним воздействиям, включая механические нагрузки и термострессовые воздействия. Также следует отметить, что немаловажную роль в устойчивости керамик к термострессовым воздействиям играет их теплопроводность, изменение которой обуславливает скорость передачи тепла от поверхности вглубь материала. При снижении теплопроводности керамик скорость передачи тепла замедляется, что в свою очередь приводит к созданию градиента температур в образцах и способствует меньшему воздействию на кристаллическую структуру тепловых воздействий, тем самым снижая вероятность образования в керамике термически дестабилизированных областей за счет изменений тепловых колебаний кристаллической решетки. Также в данном случае, изменение фазового состава керамик приводит к снижению коэффициента термического расширения, что также способствует уменьшению вклада термической дестабилизации кристаллической структуры керамик при длительном термическом воздействии или резком изменении температур.

На рисунке 5а приведены результаты испытаний образцов на теплоизоляцию, включающих в себя нагрев образцов с одной из сторон и измерением разности температур с лицевой стороны (с которой осуществлялся нагрев) и обратной стороны образца. Данные приведены в виде разности температур по истечению 100 часов с лицевой и обратной сторон керамики в случае вариации температур испытаний с 500 до 1500 °С. Представленные зависимости наглядно демонстрируют не только роль изменения фазового состава керамики, обусловленного вариацией концентрации стабилизирующего допанта в составе керамики, но влияние температуры нагрева на процессы теплопереноса, и как следствие, эффективность теплоизоляции. Согласно полученным данным оценки разности температур с лицевой и обратной сторон керамики видно, что добавление в состав керамики стабилизирующего допанта Y_2O_3 приводит к увеличению разности температур, которое наиболее проявлено при высоких температурах воздействия. При этом наблюдаемые изменения в разнице температур с лицевой стороны (с той с которой осуществляется нагрев) и обратной в зависимости от соотношения компонент в составе керамики свидетельствуют о том, что изменение фазового состава керамики приводит к росту теплоизоляционных характеристик, которые наиболее проявлены для образцов в составе которых доминирует фаза пироклора. В данном случае рост эффективности сдерживания процессов теплопереноса в керамиках может быть объяснен тем, что при добавлении в состава Y_2O_3 процессы фазовых трансформаций сопровождаются образованием кислородных вакансий в результате процессов замещения $Zr^{4+} \rightarrow Y^{3+}$, появление которых в составе керамики обусловлено необходимостью соблюдения электронейтральности в кристаллической решетке. Рост концентрации кислородных вакансий в свою очередь приводит к созданию дополнительных рассеивающих центров для тепловых фононов, что приводит к их замедлению при теплопередаче. Также свою роль в процессах замедления теплопередачи играют и размерные эффекты, связанные с уменьшением размеров зерен, что приводит к созданию большого количества барьерных границ, что при баллистической передачи тепла фононами также приводит к увеличению эффекта перерассеяния и замедлению теплообмена [20]. Следует также отметить, что в случае больших концентраций стабилизирующего допанта Y_2O_3 , при которых размерный эффект менее выражен, рост эффективности сдерживания процессов теплопередачи обусловлен доминированием в составе концентрации кислородных вакансий, большая плотность которых играет ключевую роль в замедлении теплопередачи.



а)



б)

Рисунок 5. Результаты оценки теплоизоляционных характеристик исследуемых керамик: (а) результаты сравнительного анализа разности температур с лицевой и обратной сторон керамик при определении их теплоизоляционных свойств в зависимости от вариации температуры нагрева, а также при изменении концентрации стабилизирующего допанта; (б) сравнительная диаграмма оценки эффективности теплоизоляции в зависимости от вариации состава керамик и изменения температуры испытаний

На рисунке 5б представлены результаты оценки величины эффективности теплоизоляции, которые были рассчитаны путем сравнения результатов разности температур при нагреве образцов с одной из сторон и контрольному измерению температуры с обратной стороны. Эффективность теплоизоляции оценивалась путем сравнительного анализа изменений разницы температур между лицевой стороной, на которую осуществляется нагрев и обратной стороной, с которой происходит съем тепла прошедшего через керамику. Данная величина приведена в про-

центном соотношении с целью определения эффективности вариации состава керамик. Данные представлены в процентном соотношении величин, с целью наиболее наглядного отражения разности и эффективности теплоизоляции при вариации температуры воздействия. Согласно представленным данным, в случае нестабилизированных керамик, максимальная эффективность теплоизоляции составляет 15–17% для умеренных температур нагрева (500–700 °C), и снижается до 8–10% для высоких температур (1000–1500 °C). При этом добавление 0,01 М Y_2O_3 в состав керамик приводит к незначительному росту эффективности теплоизоляции во всем измеряемом диапазоне, в виду того, что при малых концентрациях основные изменения связаны со структурным упорядочением керамик, в то время как процессы фазовых трансформаций при малых концентрациях практически не выражены. При увеличении концентрации стабилизирующего допанта в составе керамик, инициируемые процессы фазовых трансформаций приводят к росту эффективности сдерживания процессов теплопередачи, тем самым увеличивая эффективность теплоизоляции, величина которой в случае температур 500 °C для керамик с доминирующей в составе фазой пироклора составляет порядка 35–40%, а в случае высоких температур порядка 20–25%. При этом в случае керамик с концентрацией допанта 0,10–0,20 М наблюдается сохранение эффективности в случае температур нагрева 1000–1500 °C, что свидетельствует о том, что при высоких температурах нагрева, сдерживание теплообмена зависит от коэффициента термического расширения, который в случае керамик с фазой пироклора значительно ниже, чем для керамик с доминирующими моноклинной и тетрагональной фазами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе рассмотрено влияние изменения фазового состава и морфологических особенностей композитных Al_2O_3 – ZrO_2 керамик при стабилизации их Y_2O_3 , на устойчивость к термическим воздействиям и теплоизоляционным свойствам, определяющим перспективность использования данного типа керамик в качестве термобарьерных материалов.

Согласно результатам рентгенофазового анализа и данных морфологических исследований была установлена кинетика изменения фазового состава в Al_2O_3 – ZrO_2 керамиках при стабилизации их Y_2O_3 в зависимости от вариации концентрации стабилизирующего допанта. Основные изменения фазового состава обусловлены полиморфными трансформациями, имеющими прямую зависимость от концентрации допанта Y_2O_3 . При малых концентрациях доминирующую роль в полиморфных трансформациях играют процессы типа $m - ZrO_2 \rightarrow t - Zr(Y)O_2$, сопровождающиеся вытеснением моноклинной фазы в структуре керамик. При больших концентрациях стабилизирующего допанта доминирующую роль в составе играет фаза пироклора $Y_2Zr_2O_7$, появление ко-

торой обусловлено увеличением доли допанта, и как следствие, фазовым трансформациям, возникающим при росте процессов замещения $Zr^{4+} \rightarrow Y^{3+}$, приводящему к росту зерен пироклора.

В ходе оценки устойчивости керамик к термошоковым воздействиям, вызванным резкими изменениями температурных режимов, было установлено, что формирование мелкодисперсной фракции пироклора приводит к увеличению сопротивляемости к деформации прочностных характеристик и повышению устойчивости к процессам высокотемпературного окисления. При этом укрупнение зерен, наблюдаемое при больших концентрациях стабилизирующего допанта, приводит к снижению сопротивляемости к разупрочнению примерно в 1,5–2 раза по сравнению с керамиками, в составе которых доминируют мелкодисперсные включения.

При оценке теплоизоляционных характеристик керамик было установлено, что увеличение эффективности теплоизоляции напрямую связано с фазовым составом керамик, а также обусловлено как концентрацией кислородных вакансий в составе, так и коэффициентом термического расширения.

Благодарность

Исследование финансируется Комитетом науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан (No. BR21882237).

ЛИТЕРАТУРА / REFERENCES

1. Basu B., Vleugels J., Van Der Biest O. ZrO_2 – Al_2O_3 composites with tailored toughness //Journal of alloys and compounds. – 2004. – Vol 372, No. 1–2. – P. 278–284.
2. Zygmontowicz J. et al. Al_2O_3/ZrO_2 materials as an environmentally friendly solution for linear infrastructure applications //Materials. – 2021. – Vol. 14, No. 9. – P. 2375.
3. Shvydyuk K. O. et al. Holistic Characterization of MgO – Al_2O_3 , MgO – $CaZrO_3$, and Y_2O_3 – ZrO_2 Ceramic Composites for Aerospace Propulsion Systems //Ceramics. – 2024. – Vol. 7, No. 1. – P. 364–384.
4. Zhou J. et al. The phase-stabilized behavior of Sc_2O_3 – Y_2O_3 co-doped ZrO_2 nanopowders by co-precipitation synthesis //Ceramics International. – 2024. – Vol. 50, No. 13. – P. 24823–24834.
5. Tripathi H., Sharma N., Sharma J. D. Synergistic effects of ZrO_2 and La_2O_3 on the phase stability and optical–electronic properties of Y_2O_3 //International Journal of Applied Ceramic Technology. – 2025. – Vol. 22, No. 3. – P. e14909.
6. Liu B. et al. Drying kinetics and energy efficiency of Y_2O_3 – CeO_2 co-doped ZrO_2 powder under microwave heating //Ceramics International. – 2024. – Vol. 50, No. 21. – P. 43192–43205.
7. Salehi S. et al. Syngas production from dry reforming of glycerol by the NiO/M – Al_2O_3 catalysts: effect of various support promoters and various ZrO_2 content //Journal of CO_2 Utilization. – 2024. – Vol. 81. – P. 102737.
8. Zhao K. et al. Mechanical properties, thermal shock resistance and stress evolution of plasma-sprayed 56 wt% Y_2O_3 -stabilized ZrO_2 thick thermal barrier coatings

- //Surface and Coatings Technology. – 2024. – Vol. 494. – P. 131352.
9. Chen Z. et al. The effect of fibers addition on the microstructure and mechanical properties of ZrO₂ fibers toughened Al₂O₃/ZrO₂ (Y₂O₃) solidified ceramics //Materials Today Communications. – 2024. – Vol. 40. – P. 109817.
10. Kenzhina I. E. et al. Effects of the Zirconia-Alumina Composite Ceramics with Varying Compositions on Resistance to Helium Swelling //ES Materials & Manufacturing. – 2025. – Vol. 28. – P. 1463.
11. Khan A. R. et al. Study of microstructure, thermodynamic and powder properties of nano Y₂O₃, TiO₂, ZrO₂ dispersed W–Ni–Nb–Mo–Zr alloys //Materials Chemistry and Physics. – 2024. – Vol. 311. – P. 128567.
12. Ameta P. et al. Adsorption prospects of ultrafine, cubic 8 mol.% Y₂O₃-stabilized ZrO₂ nanoparticles //Journal of the American Ceramic Society. – 2024. – Vol. 107, No. 1. – P. 417–429.
13. Kenzhina I. E. et al. Study of Phase Transformations in ZrO₂ Ceramics Stabilized by Y₂O₃ and Their Role in Changing Strength Characteristics and Heat Resistance //Sustainability. – 2025. – Vol. 17, No. 10. – P. 4284.
14. Meena K. L., Mozammil S., Koshta E. Effect on Mechanical and Physical Properties of Microwave-Sintered Alumina Nanocomposite on Addition of ZrO₂ and MgO //Evolutionary Manufacturing, Design and Operational Practices for Resource and Environmental Sustainability. – 2024. – P. 113–123.
15. Kenzhina I. E. et al. Influence of the Change of Phase Composition of (1–x)ZrO₂–xAl₂O₃ Ceramics on the Resistance to Hydrogen Embrittlement //Materials. – 2023. – Vol 16, No. 22. – P. 7072.
16. Liu Y. et al. Irradiation response of Al₂O₃-ZrO₂ ceramic composite under He ion irradiation //Journal of the European Ceramic Society. – 2021. – Vol. 41, No. 4. – P. 2883–2891.
17. Franco D. et al. Wear behavior at high temperature of ZrO₂–Y₂O₃ (YSZ) plasma-sprayed coatings //Journal of Materials Science. – 2024. – Vol. 59, No. 1. – P. 20–37.
18. Zhu X. et al. Effect of Y₂O₃ doping content on phase composition, mechanical properties and cavitation erosion performance of ZrO₂ ceramics //Ceramics International. – 2024. – Vol. 50, No. 9. – P. 14718–14730.
19. Zhao Z. et al. Effect of Y₂O₃ on crystallization and mechanical properties of sodium aluminum silicate glass containing ZrO₂ //Ceramics International. – 2024. – Vol. 50, No. 17. – P. 29613–29619.
20. Gopinath N. K. et al. High emittance plasma sprayed ZrO₂-Y₂O₃/La₂Zr₂O₇ thermal barrier coatings for potential application in scramjets //Applied Surface Science. – 2024. – Vol. 652. – P. 159324.

**КОМПОЗИТТІК КЕРАМИКАЛАРДАҒЫ ӨЛШЕМДІК ӘСЕРЛЕР МЕН ФАЗАЛЫҚ
ПОЛИМОРФТЫҚ ТҮРЛЕНУЛЕРДІҢ ЖЫЛУ ИЗОЛЯЦИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ
МЕН СЫРТҚЫ ӘСЕРЛЕРГЕ ТӨЗІМДІЛІККЕ ТИГІЗЕТІН ЫҚПАЛЫ**

И. Е. Кенжина^{1,2}, А. Л. Козловский^{1,2*}, Ч. Хаметов³, П. Блынский^{1,4}

¹ *Satbayev University, Алматы, Қазақстан*

² *ҚР Атом энергиясы жөніндегі агенттігінің «Ядролық физика институты» РМК, Алматы, Қазақстан*

³ *Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Астана, Қазақстан*

⁴ *Ұлттық зерттеу Томск политехникалық университеті, Томск, Ресей*

* Байланыс үшін E-mail: kozlovskiy.a@inp.kz

Бұл жұмыста ZrO₂ негізіндегі керамикаларда Y₂O₃ тұрақтандырғыш қоспасының концентрациясын өзгерту кезінде туындайтын фазалық полиморфтық түрленулермен байланысты дән морфологиясының өзгерістерінің жылу-физикалық параметрлер мен температураның күрт өзгерістері, механикалық жүктемелер мен ұзақ мерзімді термиялық қыздыру сияқты сыртқы әсерлерге төзімділікке әсері қарастырылды. Y₂O₃ тұрақтандырғышының концентрациясы өзгерген кездегі фазалық түрленулерді бағалау нәтижесінде, қоспа концентрациясы төмен болған жағдайда, m – ZrO₂ → t – Zr(Y)O₂ түріндегі түрленулер басым рөл атқаратыны анықталды. Ал қоспа мөлшері 0,10 мольден жоғары болғанда, пироклор фазасы Y₂Zr₂O₇ түзілуімен жүретін процестер басым болып, ол күйдіру кезінде дәндердің іріленуіне әкеледі. Жылу оқшаулау қасиеттеріне жүргізілген бағалау нәтижесінде, композиттік керамикалар құрамында пироклор фазасы Y₂Zr₂O₇ басым болған жағдайда, материалдардың жылуөткізгіштігі төмендеп, жылуизоляция тиімділігі артады, бұл тек төмен температуралар жағдайында ғана емес, сондай-ақ ұзақ мерзімді жоғары температуралық қыздыру кезінде де байқалады. Температураның күрт өзгеруінен болатын термошоктық әсерлерге төзімділікті бағалау, пироклор фазасы басым болатын композиттік керамикалардың сыртқы әсерлерге тұрақтылығы мен төмен жылуөткізгіштігі есебінен температуралық ауытқуларға жақсы төзімділікке ие екенін көрсетті.

Түйін сөздер: композиттік керамикалар, термошоктық әсер, жылуизоляциялық материалдар, полиморфты мартенситтік түрленулер, беріктік сипаттамалар.

THE ROLE OF SIZE EFFECTS AND PHASE POLYMORPHOUS TRANSFORMATIONS
IN COMPOSITE CERAMICS ON THERMAL INSULATION CHARACTERISTICS
AND RESISTANCE TO EXTERNAL INFLUENCES

I. E. Kenzhina^{1,2}, A. L. Kozlovskiy^{1,2*}, Ch. Khametov³, P. Blynskiy^{1,4}

¹ Satbayev University, Almaty, Kazakhstan

² RSE "Institute of Nuclear Physics" of the Agency of the Republic of Kazakhstan for Atomic Energy, Almaty, Kazakhstan

³ NJSC L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan

⁴ National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia

* E-mail for contacts: kozlovskiy.a@inp.kz

The paper examines the role of changes in grain morphology associated with the processes of phase polymorphic transformations in ZrO_2 with varying concentrations of the stabilizing dopant Y_2O_3 on changes in thermophysical parameters, as well as resistance to external influences caused by sudden changes in temperature, mechanical loads, and prolonged thermal heating. An assessment of phase transformations caused by a change in the concentration of the stabilizing dopant Y_2O_3 showed that at low concentrations, the dominant role in phase changes is caused by processes of the $m - ZrO_2 \rightarrow t - Zr(Y)O_2$ type, while at dopant concentrations above 0.10 M, processes with the formation of the pyrochlore phase $Y_2Zr_2O_7$ dominate, the phase formation processes of which led to grain coarsening during sintering. According to the assessment of thermal insulation characteristics, it was established that the dominance of the pyrochlore $Y_2Zr_2O_7$ phase in the composition of composite ceramics leads to a decrease in the thermal conductivity of ceramics, as well as an increase in the efficiency of thermal insulation, both in the case of low temperatures and under prolonged exposure to high-temperature heating. An assessment of the resistance of ceramics to thermal shock processes associated with a sharp change in heating-cooling temperature showed that composite ceramics with a dominant pyrochlore phase in the composition have greater resistance to temperature changes due to maintaining stability to external influences and low thermal conductivity.

Keywords: composite ceramics, thermal shock effect, thermal insulation materials, polymorphic martensitic transformations, strength characteristics.