

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2026-1-141-150>

УДК: 539.213.26, МРНТИ 29.19.11; 29.19.21

## ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИОННЫХ ФАЗОВЫХ ТРАНСФОРМАЦИЙ В КОМПОЗИТНЫХ $(1-x)\text{ZrO}_2 - x\text{SiC}$ КЕРАМИКАХ ПРИ ИЗМЕНЕНИИ СООТНОШЕНИЯ КОМПОНЕНТ В СОСТАВЕ

Р. Б. Елшибеков<sup>1</sup>, А. Л. Козловский<sup>1,2\*</sup>, Ш. Г. Гиниятова<sup>1</sup>, А. Т. Жумажанова<sup>1,2</sup>, А. Хаметова<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Астанинский филиал РГП «Институт ядерной физики» Агентства РК по атомной энергии, Астана, Казахстан

<sup>2</sup> НАО «Евразийский национальный университет им. Л. Н. Гумилева», Астана, Казахстан

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

В статье приведены результаты оценки реакционных фазовых трансформаций в композитных  $(1-x)\text{ZrO}_2 - x\text{SiC}$  керамиках, связанных с изменением соотношения компонент в составе керамик при термическом спекании. Анализ проводился с применением методов рентгенофазового анализа, рамановской спектроскопии и оптической спектроскопии. Согласно результатам рентгенофазового анализа исследуемых образцов композитных  $(1-x)\text{ZrO}_2 - x\text{SiC}$  керамик установлено, что увеличение доли SiC до 0,5 в составе керамик приводит к инициализации реакционных фазовых трансформаций типа  $m\text{-ZrO}_2 \rightarrow \text{SiO}_2 + \text{ZrO}_2 \rightarrow t\text{-ZrSiO}_4$ , результатом которых является образование тетрагональной фазы циркона. При этом установлено, что формирование фазы циркона происходит за счет термического окисления карбида кремния, в результате которого происходит образование оксида кремния и увеличение концентрации кислородных вакансий в составе керамик. Определено, что при концентрации SiC равной 5,0 М фазовый состав керамик представлен смесью фаз циркона  $\text{ZrSiO}_4$  и гексагональной SiC фазы с малой примесью оксида кремния  $\text{SiO}_2$  в составе. Анализ оптических спектров пропускания исследуемых керамик показал, что формирование в составе  $\text{ZrSiO}_4$  сопровождается ростом кислородных вакансий, а также смещением края фундаментального поглощения.

**Ключевые слова:** цирконийсодержащие керамики, композитные материалы, фазовые трансформации, циркон, карбид кремния, диоксид циркония.

### ВВЕДЕНИЕ

Композитные керамики в последние годы все чаще рассматриваются как одни из перспективных кандидатных материалов, способных создать существенную конкуренцию традиционным сталям и сплавам, используемых в качестве конструкционных и функциональных материалов в энергетическом секторе. Интерес к композитным керамикам в данном направлении обусловлен возможностями повышения рабочих температур при которых эксплуатируются материалы за счет более высоких показателей устойчивости к внешним воздействиям, включая высокотемпературный нагрев и связанных с ним процессов высокотемпературной коррозии и разупрочнения. Использование композитных керамик в энергетике рассматривается для создания высокотемпературных топливных элементов, защитных материалов для сдерживания процессов коррозии в газотурбинных установках и теплообменниках, материалов инертных матриц дисперсного ядерного топлива, а также конструкционных материалов, эксплуатирующихся в условиях экстремальных тепловых и механических нагрузок, а также термошоковых воздействий, обусловленных резким изменением температурных режимов воздействия на материал. Увеличение интереса в данном направлении исследований обусловлено прежде всего возможностью увеличения рабочих температур эксплуатации оборудования за счет повышения термической стабильности, химической инертности и устойчивости к деградационным процессам, возникающим в процессе работы и

длительного контакта с агрессивными средами, теплоносителями и высокотемпературного нагрева. В отличие от традиционных металлов и сплавов, которые в случае эксплуатации в экстремальных условиях подвержены интенсивным процессам ползучести, охрупчивания, разупрочнения и образования примесных включений, связанных с накоплением продуктов коррозии, керамические материалы в большинстве случаев демонстрируют значительно выше показатели устойчивости к внешним воздействиям, а также обладают повышенной стойкостью к агрессивным средам, высоким температурам и процессам коррозии.

В данном случае основной подход в создании композитных материалов заключается в сочетании свойств различных компонент, что позволяет повысить устойчивость к внешним воздействиям за счет механизма межфазного или дисперсного упрочнения, повысить термостойкость и коррозионную устойчивость к воздействию высоких температур или агрессивных сред, а также исключить ряд эффектов характерных для однокомпонентных керамик. Одним из перспективных направлений в создании композитных керамических материалов является возможность целенаправленного управления их структурой, прочностными и теплофизическими свойствами за счет варьирования фазового состава, морфологии армирующих компонент и межфазных взаимодействий. Среди композитных керамических материалов можно выделить один из перспективных кандидатных композитов на основе диоксида циркония,

армированный карбидом кремния, который сочетает в себе теплофизические и прочностные свойства компонент, позволяющих рассматривать его в качестве материалов, способных сохранять свои свойства при работе в высокотемпературных режимах (1000–1500 °C), а также больших механических нагрузок.

В этой связи изучение способов получения и контролируемого управления фазовым составом композитных керамик, с детальным изучением процессов фазовых превращений и трансформаций, механизмов упрочнения и структурных дефектов является одной из актуальных задач в области создания керамических композитных материалов, обладающих высокими показателями прочностных характеристик, возможностью работы в экстремальных условиях, а также обладающих повышенной надежностью и устойчивостью к внешним воздействиям.

Основная цель представленного исследования заключается в определении реакционных фазовых трансформаций в композите  $(1-x)\text{ZrO}_2 - x\text{SiC}$  при вариации соотношения компонент в составе, а также определении процессов структурных изменений, вызванных данной вариацией при спекании керамик.

#### **МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ**

Синтез композитных  $(1-x)\text{ZrO}_2 - x\text{SiC}$  керамик осуществлялся путем смешивания диоксида циркония ( $\text{ZrO}_2$ ) и карбида кремния ( $\text{SiC}$ ) в различных соотношениях компонент, вариация  $x$  которых осуществлялась от 0,05 до 5,0 М. В качестве исходных порошков для получения композитных керамик использовался диоксид циркония с моноклинным типом кристаллической структуры и карбид кремния с гексагональным типом кристаллической структуры, химическая чистота порошков составляла 99,95%. Данные порошки были приобретены у компании Sigma Aldrich (США). Контроль за навеской образцов с целью соблюдения точности в весе используемых порошков осуществлялся с помощью лабораторных весов U. S. SOLID (U. S. SOLID Precision Balance, Кливленд, США), точность контроля за весом составляло  $\pm 0,0001$  г.

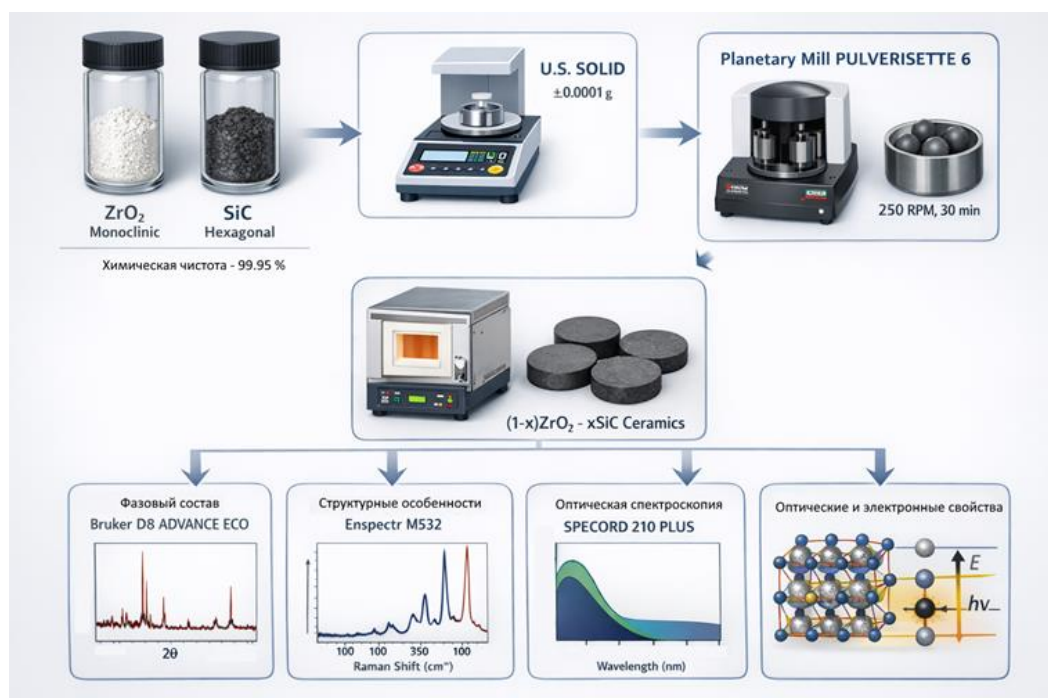
После навески образцов в заданном соотношении компонент полученные смеси были подвергнуты механическому твердофазному перемалыванию в планетарной мельнице PULVERISETTE 6 (Fritsch, Берлин, Германия). Перемалывание осуществлялось в мелющем стакане из карбида вольфрама объемом 80 мл, заполненном на 1/3 смесью перемалываемых компонент композита и 2/3 мелющими шарами из карбида вольфрама диаметром 10 мм. Скорость механического смешивания и перемалывания составляла 250 об/мин, длительность воздействия составляла 30 минут. Касательно размеров зерен в исходном состоянии размеры зерен порошков составляли порядка 5–10 мкм. После перемалывания размеры порошков составляли менее 1 мкм.

После перемалывания и получения порошков с равномерным распределением компонент в составе смеси, полученные порошки подвергались термическому спеканию в муфельной печи Nabertherm LHT04/18 30-3000 (Nabertherm, Лилиенталь, Германия). Температура спекания составляла 1500 °C, время спекания 5 часов, скорость нагрева 20 °C/мин. По достижении заданной температуры, образцы выдерживались в течение указанного времени в печи, по истечению которого нагрев печи отключался и образцы остывали вместе с печью в течение 20 часов до полного остывания камеры печи. Отжиг образцов проводился в воздушной атмосфере с целью отработки режимов спекания керамик без усложнения технологических процессов для возможности получения образцов композитов с инициализацией процессов образования фазы циркония в составе керамик.

Определение изменений реакционных фазовых трансформаций при вариации соотношения компонент в составе композитных  $(1-x)\text{ZrO}_2 - x\text{SiC}$  керамик после термического спекания было осуществлено с применением метода рентгенофазового анализа. Данный метод был реализован на порошковом дифрактометре D8 ADVANCE ECO (Bruker, Карлсруэ, Германия). Съемка дифрактограмм осуществлялась в геометрии Брегга-Брентано, в угловом диапазоне  $2\theta = 15 - 90^\circ$ , с шагом  $0,05^\circ$ . Анализ и расшифровка полученных рентгеновских дифрактограмм была осуществлена с использованием программного кода DiffraC EVA v.4.0, а определения фазового состава использовались данные эталонных значений структурных параметров из базы данных PDF-2. Уточнение весовых вкладов определенных фаз осуществлялось с использованием метода оценки веса каждой фазы, включающей определение площадей всех рефлексов, характерных для данной фазы, с последующим определением их общего вклада на дифрактограмме. Использование метода оценки весовых вкладов для количественной фазовой оценки было применено для определения фазовых изменений в составе керамик при вариации соотношения компонент. При этом в случае многокомпонентной керамики для уточнения весовых вкладов использовались также корундовые числа, которые позволяют уточнить вклады достаточно точно. Сравнение структурных параметров в зависимости от соотношения компонент в составе керамик было сделано с целью определения типа структурных изменений, связанных с деформационным искажением, изменением амплитуды тепловых колебаний или эффектов катионного замещения.

Изучение структурных особенностей, обусловленных процессами реакционных фазовых трансформаций в композитных  $(1-x)\text{ZrO}_2 - x\text{SiC}$  керамиках также было осуществлено с использованием метода рамановской спектроскопии, реализованной на рамановской спектрометре Enspectr M532 (Spectr-M LLC, Черноголовка, Россия).

**ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИОННЫХ ФАЗОВЫХ ТРАНСФОРМАЦИЙ В КОМПОЗИТНЫХ (1-x)ZrO<sub>2</sub> - xSiC КЕРАМИКАХ ПРИ ИЗМЕНЕНИИ СООТНОШЕНИЯ КОМПОНЕНТ В СОСТАВЕ**



*Рисунок 1. Схематичное представление отработки режимов получения и последующей характеристики фазового состава и структурных особенностей получаемых керамик*

Определение изменений оптических и электронных свойств, а также концентрации вакансионных дефектов в структуре композитных (1-x)ZrO<sub>2</sub> - xSiC керамик в случае вариации соотношения компонент и связанных с ними реакционных фазовых трансформаций было осуществлено путем всестороннего анализа оптических спектров. Спектры образцов были получены с применением УФ-спектрофотометра SPECORD 200/210/250 PLUS (Analytik Jena, Йена, Германия), съемка спектров осуществлялась в диапазоне длин волн от 190 до 1000 нм, с шагом 1 нм. Расчет концентрации дефектных центров, связанных с кислородными вакансиями, был выполнен с использованием формулы Смакулы:

$$N = C \cdot \frac{n}{(n^2 + 2)^2} \cdot K_{max} \cdot \Delta E,$$

где  $N$  – концентрация дефектных центров;  $C$  – константа,  $C = (6 \cdot 10^{15})/f$ , где  $f$  – сила осциллятора перехода,  $n$  – показатель преломления,  $K_{max}$  – коэффициент поглощения,  $\Delta E$  – ширина полосы поглощения. Показатель преломления определялся на основе полученных спектров пропускания. Толщина исследуемых образцов составляла порядка 5,0 мм для измерения оптических свойств. Вычисление величины  $K_{max}$  осуществлялось при анализе спектров поглощения.

На рисунке 1 приведена схема проведения экспериментов по отработке режимов получения керамик и их последующей характеристики фазового состава и структурных особенностей.

**РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ**

Одним из наиболее точных методов определения структурных особенностей и фазовых трансформаций является метод рентгенофазового анализа, позволяющий оценить изменение фаз в составе керамик и реакционных фазовых трансформаций, связанных с изменением соотношения компонент в составе при смешивании и последующей термической обработке. На рисунке 2 приведены результаты рентгенофазового анализа исследуемых образцов (1-x)ZrO<sub>2</sub>-xSiC керамик при вариации соотношения компонент в составе, которые отражают роль изменения компонент на фазовый состав и процессы реакционных фазовых трансформаций. Для оценки весовых вкладов использовались карточные данные из базы данных PDF-2: PDF-00-037-1484 ZrO<sub>2</sub>, моноклинный тип, пространственная сингония P21/a(14), PDF-00-049-1428 SiC, гексагональный тип, пространственная сингония P63mc(186), PDF-01-074-9378 SiO<sub>2</sub>, тетрагональный тип, пространственная сингония P41212(92), PDF-00-006-0266 ZrSiO<sub>4</sub>, тетрагональный тип, пространственная сингония I41/amd(141). В случае исходного образца ZrO<sub>2</sub> керамик, без добавления SiC в состав фазовый состав представлен моноклинной фазой, без присутствия каких-либо примесей в виде тетрагональной или кубической фазы диоксида циркония из чего следует сделать вывод, что механическое перемалывание и последующий термический отжиг диоксида циркония не приводит к инициализации фазовых полиморфных трансформаций, характерных для диоксида циркония (полиморфное превращение моноклинной фазы в тетра-

гональную происходит при температуре порядка 1170–1200 °С, а тетрагональной в кубическую при температурах порядка 2300 °С). В случае перемалывания и последующего термического воздействия полиморфных превращений не установлено, что может быть объяснено несколькими факторами, в том числе инициализацией обратных переходов при охлаждении из тетрагональной в моноклинную (при температурах порядка 850–950 °С), а также малой концентрацией кислородных вакансий, которые являются одним из ключевых факторов ускоряющих процесс полиморфизма в диоксиде циркония. Добавление в состав керамик карбида кремния с концентрацией 0,05 М приводит к формированию в структуре примесных включений в виде гексагональной фазы SiC, а также примеси ZrSiO<sub>4</sub> и SiO<sub>2</sub> весовые вклады которых составляют не более 2–5,3 вес.%. Формирование SiO<sub>2</sub> в составе керамик происходит в результате пассивного окисления SiC при термическом отжиге, что приводит к формированию дополнительных кислородных вакансий, а также соединений, которые активно вступают в реакцию с диоксидом циркония, образуя устойчивую тетрагональную фазу ZrSiO<sub>4</sub>. При этом следует отметить, что формирование фазы циркона ZrSiO<sub>4</sub> имеет явное отличие от механизмов мартенситных полиморфных напряженно-индуцированных превращений типа m-ZrO<sub>2</sub> → t-ZrO<sub>2</sub>, характерных для трансформационных упрочнений и изменений объема керамик. В данном случае формирование ZrSiO<sub>4</sub> происходит за счет реакционной фазовой трансформации, сопровождающейся химическим взаимодействием компонент и образованием новой термодинамически устойчивой фазы циркона, а также подавлению механизмов трансформационных упрочнений, связанных с мартенситными полиморфными трансформациями, что подтверждается отсут-

ствием дифракционных рефлексов, характерных для тетрагональной фазы диоксида циркония. Увеличение концентрации армирующей добавки SiC до 1,0 М приводит к явному проявлению дифракционных рефлексов фазы ZrSiO<sub>4</sub>, что свидетельствует об увеличении ее весового вклада в составе керамик за счет интенсификации процессов фазовых трансформаций, а также размерных эффектов, влияние которых выражается в увеличении контактной поверхности между фазами, что в свою очередь приводит к формированию развитых межфазных границ, облегчающих диффузию кремния и кислорода, что также ускоряет реакционное взаимодействие. При этом рост доли SiC в составе композита и его равномерное распределение во всем объеме приводит к усилению термических эффектов, связанных с различием коэффициентов теплового расширения в ZrO<sub>2</sub> и SiC, что создает дополнительные термоупругие напряжения, способствующие дефектогенерации и активизации диффузионных процессов, оказывающих влияние на снижение энергетического барьера для образования фазы циркона ZrSiO<sub>4</sub>. В то же время на дифрактограмме регистрируются малоинтенсивные рефлексы, характерные для фазы SiO<sub>2</sub>, весовой вклад которых составляет менее 3 вес.%. Увеличение концентрации добавки SiC до 2,0 М приводит к росту интенсивности рефлексов, характерных для фаз ZrSiO<sub>4</sub> и SiC, при снижении интенсивности рефлексов, характерных для ZrO<sub>2</sub> фазы, что является прямым подтверждением протекающих в структуре керамик реакционных фазовых трансформаций, интенсивность которых зависит от концентрации SiC, а также увеличением контактной площади между фазами за счет большей концентрации SiC и ее равномерному распределению в объеме керамик.

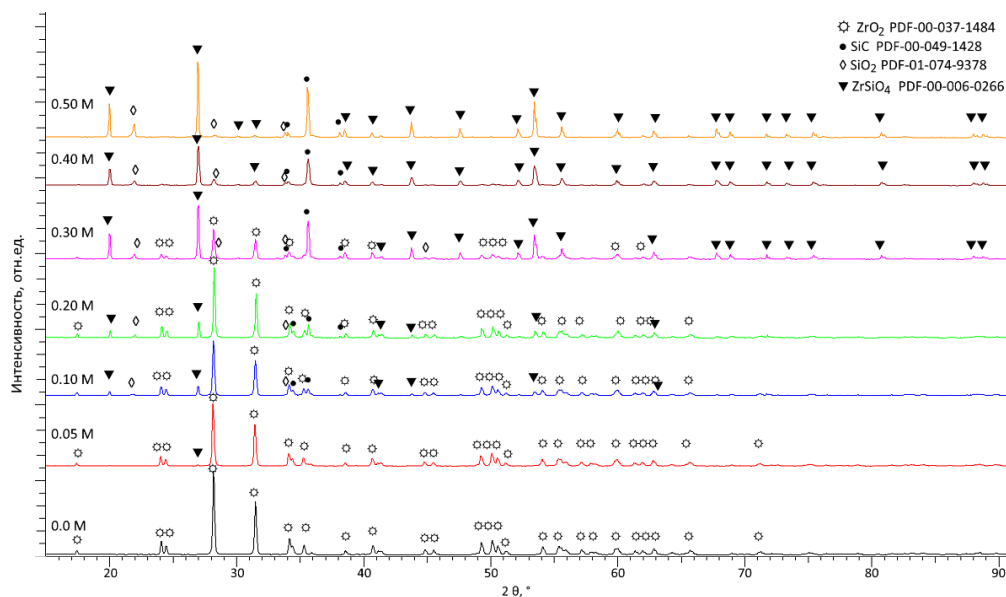


Рисунок 2. Результаты рентгенофазового анализа исследуемых образцов композитных (1-x)ZrO<sub>2</sub> - xSiC керамик при вариации соотношения компонент в составе

## ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИОННЫХ ФАЗОВЫХ ТРАНСФОРМАЦИЙ В КОМПОЗИТНЫХ $(1-x)\text{ZrO}_2 - x\text{SiC}$ КЕРАМИКАХ ПРИ ИЗМЕНЕНИИ СООТНОШЕНИЯ КОМПОНЕНТ В СОСТАВЕ

При концентрации SiC равной 4,0 М в на рентгеновских дифрактограммах не наблюдается рефлексов характерных для фазы  $\text{ZrO}_2$ , а доминирующую роль играют рефлексы фазы циркона, весовой вклад которой составляет более 55 вес.%. При этом на дифрактограммах становятся более проявлены рефлексы, характерные для фазы  $\text{SiO}_2$ , что свидетельствует об избытке данной фазы за счет окисления SiC.

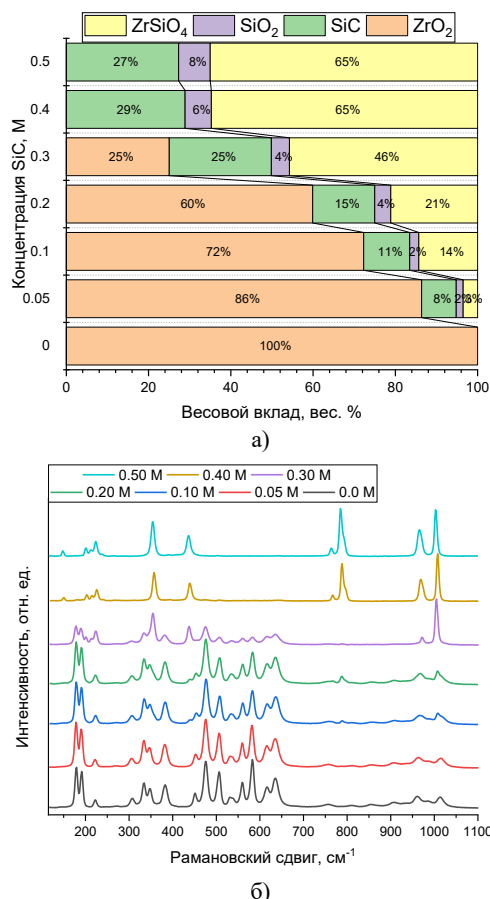


Рисунок 3. Результаты фазового состава и рамановской спектроскопии: а) результаты оценки весовых вкладов установленных фаз в составе композитных

(1-x)ZrO<sub>2</sub> - xSiC керамик; б) результаты рамановской спектроскопии исследуемых композитных (1-x)ZrO<sub>2</sub> - xSiC керамик

На рисунке 3а приведены результаты оценки весовых вкладов каждой фазы в составе керамик в зависимости от соотношения компонент, отражающие изменение реакционных фазовых трансформаций, обуславливающих структурные изменения керамик. Данные были рассчитаны путем оценки весовых вкладов каждой фазы, определенной на дифрактограмме с последующим определением их веса на дифрактограмме относительно общего веса всех фаз. Для точности оценки весовых вкладов использовались корундовые числа, применение которых позволяет определить долю каждой фазы с точностью до 1,0%. Как видно из представленной диаграммы, основные изменения фазового состава происходят при концентрациях армирующей компоненты SiC равной 2,0–4,0 М, при которой состав керамик представлен смесью трех–четырех фаз, с равновероятным распределением фаз в составе керамик, а также наличием примесных включений в виде стекловидной фазы SiO<sub>2</sub>, наличие которой обусловлено процессами окисления карбида кремния. При этом в случае концентрации SiC равной 4,0–5,0 М состав керамик представлен смесью двух основных фаз ZrSiO<sub>4</sub> и SiC и включениями в виде SiO<sub>2</sub> фазы.

В таблице приведены результаты оценки структурных параметров исследуемых композитных (1-x)ZrO<sub>2</sub> - xSiC керамик в зависимости от вариации соотношения компонент и фазовых трансформаций, вызванных данной вариацией. Представленные данные свидетельствуют о деформационных процессах и эффектах катионного и вакансионного замещения в зависимости от процессов фазообразования, протекающих в керамиках при термическом отжиге. При этом характер изменений обусловлен весовыми вкладами фаз, а также процессами реакционных фазовых трансформаций, ускоряющихся при увеличении концентрации SiC в составе.

Таблица. Данные структурных параметров исследуемых композитных (1-x)ZrO<sub>2</sub> - xSiC керамик

Фаза	Параметры кристаллической решетки, Å						
	Концентрация SiC в составе керамик, М						
	0,0	0,05	1,00	2,00	3,00	4,00	5,00
ZrO <sub>2</sub> , моноклинный тип	a=3,5087*, b=2,5063, c=1,5431, β=92,919°	a=3,5214, b=2,5125, c=1,5512, β=92,997°	a=3,5202, b=2,5033, c=1,5461, β=92,976°	a=3,5065, b=2,5021, c=1,5441, β=90,998°	a=3,5077, b=2,5094, c=1,5562, β=93,915°	—	—
ZrSiO <sub>4</sub> , тетрагональный тип	—	a=6,6119, c=9,5886	a=6,6053, c=9,5824	a=5,6846, c=9,5742	a=6,6051, c=9,5766	a=6,6029, c=9,5766	a=6,6155, c=9,5694
SiC, гексагональный тип	—	a=0,3847, c=11,5261	a=0,3792, c=11,5052	a=0,3773, c=11,5019	a=0,3772, c=11,5321	a=0,3785, c=11,5079	a=0,3847, c=11,5167
SiO <sub>2</sub> , гексагональный тип	—	a=9,4865, c=9,6617	a=9,4728, c=9,6493	a=9,4896, c=9,6632	a=9,4886, c=9,6369	a=9,4896, c=9,6466	a=9,4809, c=9,6438
Погрешность определения структурных параметров составляла не более 1%							
Степень структурного упорядочения, %	0,0	0,05	1,00	2,00	3,00	4,00	5,00
	83,9±4,1	84,9±2,1	92,0±6,1	90,1±5,1	96,0±4,1	98,0±7,1	94,1±5,1

Анализ величины степени структурного упорядочения, отражающего степень кристалличности исследуемых керамик показал, что малые изменения наблюдаемые при вариации соотношения компонент в составе свидетельствуют о доминировании процессов фазовых трансформаций и процессов кристаллизации, связанных с формированием фазы циркония, а также стекловидной фазы SiO<sub>2</sub>, обусловленной процессами окисления SiC в процессе термического отжига.

На рисунке 3б приведены результаты рамановской спектроскопии исследуемых композитных (1-x)ZrO<sub>2</sub> - xSiC керамик, отражающие результаты оценки изменения структурных особенностей керамик при вариации соотношения компонент. В случае исходного образца, на рамановском спектре наблюдается 16 мод при 179, 191, 222, 307, 334, 348, 383, 451, 476, 507, 531, 538, 560, 583, 617 и 635 см<sup>-1</sup> [16], характерных для моноклинной фазы диоксида циркония, что является прямым подтверждением результатов рентгенофазового анализа, согласно которым термический отжиг образцов не приводит к инициализации полиморфных трансформаций в составе керамик. В случае добавления в состав композитных керамик 0,05 M SiC рамановские спектры не отражают серьезных изменений, кроме слабовыраженных мод при 400 и 1008 см<sup>-1</sup>, характерных для зарождения фазы ZrSiO<sub>4</sub> [17], наличие которой было установлено с применением метода рентгеновской дифракции. Также на спектре наблюдается формирование слабоинтенсивной моды при 789 см<sup>-1</sup>, характерной для гексагональной фазы SiC [18]. При этом увеличение концентрации SiC в составе композита приводит к росту интенсивностей мод, характерных для ZrSiO<sub>4</sub>, а также проявлению новых мод при 201(E<sub>g</sub>), 213(B<sub>1g</sub>), 355(E<sub>g</sub>), 437(A<sub>1g</sub>), 972(A<sub>1g</sub>) и 1005(B<sub>1g</sub>) см<sup>-1</sup> [19], и для SiC. Следует также отметить, что моды B<sub>1g</sub> (1005 см<sup>-1</sup>) и A<sub>1g</sub> (972 см<sup>-1</sup>) отражают изменение растягивающих колебаний Si-O, искажение которых связано с изменением концентрации кислородных вакансий и структурных дефектов, вызванных реакционными фазовыми трансформациями при формировании фазы ZrSiO<sub>4</sub>. Моды A<sub>1g</sub> при 437 см<sup>-1</sup> и E<sub>g</sub> при 355 см<sup>-1</sup> связаны с колебаниями изгиба связей Si-O [20]. Моды при 201, 213 и 224 см<sup>-1</sup> могут быть обусловлены колебаниями атомов Zr или SiO<sub>4</sub> групп относительно атомов Zr [21]. В случае увеличения концентрации SiC до 4,0 M на спектрах не наблюдается присутствие мод, характерных для моноклинной фазы ZrO<sub>2</sub>, при этом в структуре проявляются дополнительные моды при 150, 767, 788 и 795 см<sup>-1</sup>, которые относятся к SiC. Результаты рамановской спектроскопии являются прямым подтверждением структурных и фазовых изменений, вызванных вариацией соотношения компонент в составе керамик, а также процессов фазовых трансформаций, возникающих при термическом спекании образцов.

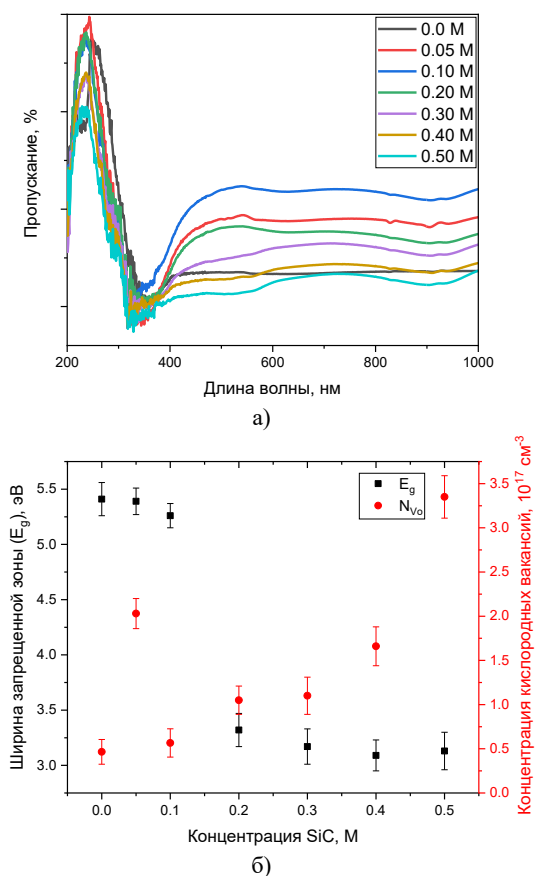
Одним из объяснений механизма формирования циркония в процессе спекания является наличие в

избытке диоксида кремния, возникновение которого происходит за счет окисления SiC при термической обработке в кислородсодержащей среде, что приводит к достижению величины энергии Гиббса ( $\Delta G$ ) меньше 0, и как следствие происходит формирование фазы ZrSiO<sub>4</sub>. В случае увеличения доли SiC в составе композита, наблюдаемый рост доли оксида кремния при термическом воздействии способствует ускорению процессов реакционного фазообразования типа  $ZrO_2 + SiO_2 \rightarrow ZrSiO_4$  с последующим формированием устойчивой фазы циркония в составе. В данном случае рост оксида кремния и усиления процессов фазообразования фазы ZrSiO<sub>4</sub> происходит за счет того, что процессы окисления карбида кремния происходят путем образования оксида кремния в виде реакционно-активной пленки на поверхности частиц SiC, в результате чего увеличивается контактная поверхность между оксидами кремния и циркония. При этом увеличение концентрации карбида кремния в составе керамик приводит к дополнительному усилению процессов дробления диоксида циркония, в результате чего зерна диоксида циркония становятся меньше, что также увеличивает площадь контакта в области соприкосновения частиц различного типа. В свою очередь повышенная реакционная способность диоксида кремния приводит к усилению интенсивности протекания химических реакций на межфазных границах, что приводит к росту доли фазы циркония ZrSiO<sub>4</sub>, а при больших концентрациях SiC (4,0–5,0 M) – к полному преобразованию диоксида циркония в циркон ZrSiO<sub>4</sub> с последующим образованием примеси в виде оксида кремния, как непрореагировавшей фазы, окружающей частицы карбида кремния. При этом рост оксидной фазы SiO<sub>2</sub> может привести к ускорению диффузии по межфазным границам, что ускоряет реакцию  $ZrO_2 + SiO_2 \rightarrow ZrSiO_4$ , а также приводит к накоплению кислородных вакансий в структуре керамик.

На рисунке 4а приведены результаты оценки оптических спектров пропускания исследуемых композитных (1-x)ZrO<sub>2</sub> - xSiC керамик при вариации соотношения компонент в составе. Согласно представленным данным, оптические спектры пропускания имеют явно выраженную зависимость от степени структурного упорядочения, фазовых трансформаций в составе керамик, обусловленную изменением соотношения компонент в составе керамик. Оптические спектры пропускания исследуемых образцов характеризуются широкой полосой поглощения в области 200–400 нм, характерной для наличия в структуре кислородных вакансий, изменение плотности концентрации которых обусловлено процессами фазообразования в керамиках, также наличия края фундаментального поглощения в области 350–380 нм связано с наличием межзонного поглощения характерного для широкозонных диэлектриков. При этом снижение пропускания в коротковолновой области связано с возникновением структурных неоднородностей в составе керамик, а

**ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИОННЫХ ФАЗОВЫХ ТРАНСФОРМАЦИЙ В КОМПОЗИТНЫХ  $(1-x)\text{ZrO}_2 - x\text{SiC}$  КЕРАМИКАХ ПРИ ИЗМЕНЕНИИ СООТНОШЕНИЯ КОМПОНЕНТ В СОСТАВЕ**

также изменением фазового состава. При малых концентрациях SiC наблюдаемое увеличение пропускания в области видимого и ближнего ИК-диапазона обусловлено изменением структурных особенностей исследуемых керамик, однако при увеличении концентрации SiC выше 3,0 М наблюдается монотонное снижение оптического пропускания, обусловленное совокупностью нескольких факторов, связанных с увеличением электронного поглощения за счет роста фазы SiC, ростом числе межфазных границ за счет фазовых трансформаций и формированием структурных дефектов, являющихся дополнительными рассеивающими центрами, что приводит к преобладанию эффектов поглощения и многократного рассеяния света за счет увеличения неоднородности структуры керамик.



*Рисунок 4. Результаты оценки оптических и электронных свойств керамик: а) результаты оценки оптических спектров пропускания композитных  $(1-x)\text{ZrO}_2 - x\text{SiC}$  керамик при вариации соотношения компонент в составе; б) результаты оценки ширины запрещенной зоны и концентрации кислородных вакансий в структуре керамик при вариации соотношения компонент*

На рисунке 4б приведены результаты оценки величин ширины запрещенной зоны ( $E_g$ ) и концентрации кислородных вакансий в структуре керамик, рассчитанные на основе изменений оптических спектров исследуемых керамик. Оценка величины ширины запрещенной зоны была выполнена путем анализа экспериментально полученных оптических

спектров пропускания и поглощения с использованием метода Таука. Построения выполнялись с учетом возможности реализации прямых разрешенных электронных переходов, значения ширины запрещенной зоны определялись путем линейной экстраполяции краевой области фундаментального поглощения. Согласно полученным данным установлено, что в случае доминирования в составе композитных керамик  $\text{ZrO}_2$  фазы, величина ширины запрещенной зоны составляет порядка 4,5–2,5 эВ, что соответствует оптическим свойствам широкозонного диэлектрика, которым является диоксид циркония. При этом добавление в состав карбида кремния приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны, однако доминирующую роль в формировании электронных состояний и распределение электронной плотности играет моноклинная  $\text{ZrO}_2$  фаза. При формировании фазы  $\text{ZrSiO}_4$  и увеличении ее весового вклада более 20 вес.% (для концентраций SiC равной 2,0 М и выше) наблюдается резкое уменьшение ширины запрещенной зоны до 3,3–2,3 эВ, что в свою очередь обусловлено как оптическими свойствами циркона, так и более оптически активной фазы SiC, обладающей меньшей шириной запрещенной зоны по сравнению с диоксидом циркония. Также вклад в изменение ширины запрещенной зоны вносят формирующиеся межфазные области  $\text{ZrO}_2/\text{SiC}/\text{ZrSiO}_4$ , увеличение дефектных и локализованных электронных состояний, возникающих при термическом спекании и реакционных фазовых трансформаций. При этом доминирование в составе композитных керамик фазы  $\text{ZrSiO}_4$  при концентрациях SiC равной 4,0–5,0 М наблюдается стабилизация ширины запрещенной зоны вблизи 1,3–1,35 эВ, а оптические свойства определяются развитой межфазной структурой и увеличением дефектной структуры. Следует также отметить, что увеличение фазы  $\text{ZrSiO}_4$  в составе керамик приводит к росту оптической неоднородности, усилению рассеяния и поглощения света, что отчетливо прослеживается в изменении интенсивностей спектров пропускания, а также размыванию края фундаментального поглощения, свидетельствующему о формировании в структуре большого количества дефектов, в том числе и кислородных вакансий.

Изменение концентрации кислородных вакансий ( $V_o$ ), определенной с использованием метода оценки интегральной интенсивности полос поглощения в области 200–400 нм и последующего вычисления с использованием формулы Смакулы показывает прямую взаимосвязь с установленными реакционными фазовыми трансформациями, вызванными изменением соотношения компонент в составе композитной керамики. В случае исходного образца  $\text{ZrO}_2$  механическое воздействие и последующий термический отжиг приводят к частичной релаксации кислородных вакансий, концентрация которых менее  $10^{17} \text{ см}^{-3}$ . При добавлении в состав SiC с малой концентрацией, равной 0,05 М, наблюдается резкое увеличение

концентрации кислородных вакансий, что связано с формированием оксидной фазы при окислении SiC, выступающей в качестве основы для протекания реакционных фазовых трансформаций с образованием фазы циркона. При увеличении концентрации SiC от 1,0 М и выше, наблюдаемое снижение концентрации кислородных вакансий при 1,0 М и постепенный рост  $V_O$  с увеличением концентрации SiC в составе имеет явно выраженную зависимость с процессами образования фазы  $\text{ZrSiO}_4$  структурное образование которой происходит в результате реакционных фазовых трансформаций по типу  $\text{ZrO}_2 + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{ZrSiO}_4$ . Рост концентрации вакансий при увеличении содержания SiC обусловлен локально восстановительной средой, формирующейся на межфазных границах  $\text{ZrO}_2/\text{SiC}$ , а также усилением дефектогенерации вследствие термоупругих напряжений и реакционного взаимодействия компонентов при спекании. При этом рост  $V_O$  при концентрациях SiC 2,0–3,0 М обусловлен перераспределением кислорода и термодинамических процессов в  $\text{ZrO}_2$ , сопровождающихся встраиванием кислорода из оксида кремния в более устойчивую кристаллохимическую конфигурацию  $\text{ZrSiO}_4$ , а также локализацией части кислородных вакансий в стеклофазных включениях  $\text{SiO}_2$ , увеличение доли которых наблюдается в составе керамик (см. данные фазового состава керамик, приведенные на рисунке 3а). окончание фазовых трансформаций, заключающееся в формировании устойчивой фазы  $\text{ZrSiO}_4$  в составе композитной керамики, наблюдаемое при концентрациях SiC равной 4,0 М и выше, приводит к росту концентрации  $V_O$  в составе керамик, из чего следует что протекания реакционных фазовых трансформаций  $\text{ZrO}_2 + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{ZrSiO}_4$  являлось одним из поглотителей кислородных вакансий за счет перераспределения кислорода и стабилизацией кристаллохимии фазы циркона. При завершении реакций  $\text{ZrO}_2 + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{ZrSiO}_4$ , увеличение концентрации непрореагировавшего  $\text{SiO}_2$  в составе керамик приводит к увеличению более чем в 5,1 раза концентрации  $V_O$  в составе керамик, что может привести к формированию дополнительных дефектов в структуре, приводящих к снижению оптической ширины запрещенной зоны и снижением пропускания за счет роста дефектного поглощения в структуре.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе проведенных исследований влияния вариации соотношения компонент в составе композитных  $(1-x)\text{ZrO}_2 - x\text{SiC}$  керамик на изменение фазового состава было установлено, что основной механизм фазовых превращений связан с инициализацией реакционных фазовых трансформаций, сопровождающихся химическим взаимодействием компонент друг с другом с последующим формированием термодинамически устойчивой фазы  $\text{ZrSiO}_4$ . При этом увеличение весового вклада данной фазы с последующим ее доминированием при концентрациях 4,0–5,0 М SiC обусловлено усилением интенсификации про-

цессов образования данной фазы за счет увеличения оксида кремния, формирование которого связано с окислением SiC при термической отжиге, ростом концентрации кислородных вакансий в структуре и увеличением контактной площади, усиливающей процесс трансформации. При этом формирование фазы  $\text{ZrSiO}_4$  в составе приводит к подавлению механизмов трансформационного упрочнения, связанных с мартенситными полиморфными трансформациями в диоксиде циркония.

Согласно полученным данным оценки оптических свойств композитных керамик установлено, что изменение оптической ширины запрещенной зоны в керамиках  $(1-x)\text{ZrO}_2 - x\text{SiC}$  при увеличении доли SiC носит немонотонный характер, изменения которого обусловлено переходом от доминирования широкозонной матрицы  $\text{ZrO}_2$  к композитной структуре, в которой определяющую роль играют SiC, межфазные области и реакционно образованные фазы  $\text{ZrSiO}_4$  и  $\text{SiO}_2$ . Полученные результаты анализа оптических спектров хорошо согласуются с данными рентгенофазового анализа и подтверждают существенное влияние фазового состава и микроструктуры на электронные и оптические свойства исследуемых керамик, а также определении роли кислородных вакансий в процессах реакционных фазовых трансформаций.

*Исследование финансируется Комитетом науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан (BR28713365 «Разработка технологических решений в области создания и модификации конструкционных материалов для ядерной и альтернативной энергетики»).*

#### ЛИТЕРАТУРА / REFERENCES

1. Fan X. [et al.] Multi-scale synergic optimization strategy for dielectric energy storage ceramics // Journal of Advanced Ceramics. – 2023. – Vol. 12, No. 4. – P. 1–10.
2. Luo N. [et al.] Ordering-Structured Antiferroelectric Composite Ceramics for Energy Storage Applications // Advanced Materials. – 2025. – Vol. 37, No. 11. – P. 2420258.
3. Huang X. [et al.] Enhanced energy storage performance of temperature-stable X8R ceramics with core-shell microstructure // Ceramics International. – 2025. – Vol. 51, No. 2. – P. 2259–2267.
4. Wu C. [et al.] Constructing novel SrTiO<sub>3</sub>-based composite ceramics with high energy storage performance under moderate electric field // Journal of Power Sources. – 2024. – Vol. 604. – P. 234475.
5. Palneedi H. [et al.] High-performance dielectric ceramic films for energy storage capacitors: progress and outlook // Advanced Functional Materials. – 2018. – Vol. 28, No. 42. – P. 1803665.
6. Puli V. S. [et al.] Structure, dielectric, ferroelectric, and energy density properties of  $(1-x)\text{BZT}-x\text{BCT}$  ceramic capacitors for energy storage applications // Journal of Materials Science. – 2013. – Vol. 48, No. 5. – P. 2151–2157.

7. Castro L. [et al.] Thermal analysis of ceramic nuclear fuels for the HPLWR // *Annals of Nuclear Energy*. – 2019. – Vol. 127. – P. 227–236.
8. Rybyanets A. N. [et al.] Electric power generations from PZT composite and porous ceramics for energy harvesting devices // *Ferroelectrics*. – 2015. – Vol. 484, No. 1. – P. 95–100.
9. Koumoto K. [et al.] Thermoelectric ceramics for energy harvesting // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2013. – Vol. 96, No. 1. – P. 1–23.
10. Riedel R., Ionescu E., Chen I. W. Modern trends in advanced ceramics // *Ceramics Science and Technology: Volume 1: Structures*. – 2008. – P. 1–38.
11. Polkowski W. [et al.] Silicon-Boron Alloys as New Ultra-High Temperature Phase-Change Materials: Solid/Liquid State Interaction with the h-BN Composite // *Silicon*. – 2020. – Vol. 12, No. 7. – P. 1639–1649.
12. Podobová M. [et al.] Waste metals based metal-matrix ceramic-reinforced composites for friction applications // *Metallic Materials/Kovové Materiály*. – 2022. – Vol. 60, No. 6. – P. 1–10.
13. Li X. [et al.] A sheath-core shaped  $\text{ZrO}_2\text{-SiC/SiO}_2$  fiber felt with continuously distributed SiC for broad-band electromagnetic absorption // *Chemical Engineering Journal*. – 2021. – Vol. 419. – P. 129414.
14. Bódis E. [et al.] Microstructure and sintering mechanism of SiC ceramics reinforced with nanosized  $\text{ZrO}_2$  // *Eur. Chem. Bull.* – 2017. – Vol. 6, No. 11. – P. 484–490.
15. Hashim A. [et al.] Preparation and properties of  $\text{ZrO}_2/\text{SiC-H}_2\text{O}$  nanofluids to use for energy storage application // *East European Journal of Physics*. – 2023. – No. 1. – P. 173–176.
16. Efav C. M. [et al.] Characterization of zirconium oxides part I: Raman mapping and spectral feature analysis // *Nuclear Materials and Energy*. – 2019. – Vol. 21. – P. 100707.
17. Wang Z. [et al.] In situ spectroscopic studies of decomposition of  $\text{ZrSiO}_4$  during alkali fusion process using various hydroxides // *Rsc Advances*. – 2015. – Vol. 5, No. 15. – P. 11658–11666.
18. Chaabane N. [et al.] Investigation of irradiation effects induced by self-ion in 6H-SiC combining RBS/C, Raman and XRD // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. – 2012. – Vol. 286. – P. 108–113.
19. Syme R. W. G., Lockwood D. J., Kerr H. J. Raman spectrum of synthetic zircon ( $\text{ZrSiO}_4$ ) and thorite ( $\text{ThSiO}_4$ ) // *Journal of Physics C: Solid State Physics*. – 1977. – Vol. 10, No. 8. – P. 1335.
20. Dias A. N. C. [et al.] Micro-Raman spectroscopy of zircon ( $\text{ZrSiO}_4$ ) mineral at annealing conditions usually applied in zircon fission-track annealing dataset // *Journal of nanoscience and nanotechnology*. – 2020. – Vol. 20, No. 3. – P. 1884–1891.
21. Dawson P., Hargreave M. M., Wilkinson G. R. The vibrational spectrum of zircon ( $\text{ZrSiO}_4$ ) // *Journal of Physics C: Solid State Physics*. – 1971. – Vol. 4, No. 2. – P. 240.

## ҚҰРАМДАҒЫ КОМПОНЕНТТЕРДІҢ ҚАТЫНАСЫН ӨЗГЕРТКЕН КЕЗДЕГІ КОМПОЗИТТІК $(1-x)\text{ZrO}_2 - x\text{SiC}$ КЕРАМИКАСЫНДАҒЫ ФАЗАЛЫҚ ТҮРЛЕНУЛЕРДІҢ ЗЕРТТЕУ

Р. Б. Елшибеков<sup>1</sup>, А. Л. Козловский<sup>1,2\*</sup>, Ш. Г. Гиниятова<sup>1</sup>, А. Т. Жумажанова<sup>1,2</sup>, А. Хаметова<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> ҚР Атом энергиясы жөніндегі агенттігінің «Ядорлық физика институты» РМК  
Астана филиалы, Астана, Қазақстан

<sup>2</sup> «Л. Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті» КеАҚ, Астана, Қазақстан

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

Мақалада термиялық күйдіру кезінде керамика құрамындағы компоненттердің арақатынасының өзгеруімен байланысты композиттік  $(1-x)\text{ZrO}_2-x\text{SiC}$  керамикасындағы реактивті фазалық түрленулерді бағалау нәтижелері ұсынылған. Талдау рентгендік фазалық талдау, Раман спектроскопиясы және оптикалық спектроскопия әдістерін қолдану арқылы жүргізілді. Зерттелген композиттік  $(1-x)\text{ZrO}_2-x\text{SiC}$  керамика үлгілерінің рентгендік фазалық талдау нәтижелері бойынша керамика құрамындағы SiC үлесінің 5,0-ке дейін артуы  $m\text{-ZrO}_2 \rightarrow \text{SiO}_2 + \text{ZrO}_2 \rightarrow t\text{-ZrSiO}_4$  тәрізді реакция фазалық түрленулерінің инициализациясына әкелетіні, нәтижесінде цирконның тетрагональды фазасы түзілетіні анықталды. Циркон фазасының түзілуі кремний карбидінің термиялық тотығуы нәтижесінде жүретіні анықталды, бұл кремний оксидінің түзілуіне және керамика құрамындағы оттегі бос орындарының концентрациясының артуына әкеледі. 5,0 М SiC концентрациясында керамиканың фазалық құрамы циркон  $\text{ZrSiO}_4$  фазаларының қоспасы мен құрамында кремний оксиді  $\text{SiO}_2$  аз мөлшерде қоспасы бар алтыбұрышты SiC фазасымен ұсынылатыны анықталды. Зерттелген керамиканың оптикалық өткізгіштік спектрлерін талдау  $\text{ZrSiO}_4$  түзілуі оттегі бос орындарының көбеюімен, сондай-ақ негізгі жұтылу шетінің ығысуымен қатар жүретінін көрсетті.

**Түйін сөздер:** цирконий бар керамика, композиттік материалдар, фазалық түрлендірулер, циркон, кремний карбиді, цирконий диоксиді.

STUDY OF THE KINETICS OF PHASE TRANSFORMATIONS IN COMPOSITE  $(1-x)\text{ZrO}_2 - x\text{SiC}$   
CERAMICS WHEN THE RATIO OF COMPONENTS IN THE COMPOSITION CHANGES

**R. B. Elshibekov<sup>1</sup>**, A. L. Kozlovskiy<sup>1,2\*</sup>, Sh. G. Giniyatova<sup>1</sup>, A. T. Zhumazhanova<sup>1,2</sup>, A. Khametova<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Astana branch RSE "Institute of Nuclear Physics" of the Agency of the RK for Atomic Energy, Astana, Kazakhstan

<sup>2</sup> NJSC "L.N. Gumilyov Eurasian National University", Astana, Kazakhstan

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

The paper presents the results of the assessment of reaction phase transformations in composite  $(1-x)\text{ZrO}_2-x\text{SiC}$  ceramics associated with a change in the ratio of components in the composition of ceramics during thermal sintering. The analysis was carried out using X-ray phase analysis, Raman spectroscopy and optical spectroscopy methods. According to the results of X-ray phase analysis of the studied samples of composite  $(1-x)\text{ZrO}_2-x\text{SiC}$  ceramics, it was established that an increase in the proportion of SiC to 0.5 in the composition of ceramics leads to the initialization of reaction phase transformations of the  $m\text{-ZrO}_2 \rightarrow \text{SiO}_2+\text{ZrO}_2 \rightarrow t\text{-ZrSiO}_4$  type, which result in the formation of the tetragonal phase of zircon. It was established that the formation of the zircon phase occurs due to the thermal oxidation of silicon carbide, which results in the formation of silicon oxide and an increase in the concentration of oxygen vacancies in the composition of ceramics. It was determined that at a SiC concentration of 0.5 M, the phase composition of ceramics is represented by a mixture of zircon  $\text{ZrSiO}_4$  phases and a hexagonal SiC phase with a small admixture of silicon oxide  $\text{SiO}_2$  in the composition. An analysis of the optical transmission spectra of the studied ceramics showed that the formation of  $\text{ZrSiO}_4$  is accompanied by an increase in oxygen vacancies, as well as a shift in the fundamental absorption edge.

**Keywords:** zirconium-containing ceramics, composite materials, phase transformations, zircon, silicon carbide, zirconium dioxide.