



УДК 666.762.14

**О ПРОЯВЛЕНИИ СВЕРХПЛАСТИЧНОСТИ В
ПОЛИДИСПЕРСНОЙ КЕРАМИКЕ МУЛЛИТ-ОКСИД
ЦИРКОНИЯ С РАЗМЕРОМ КРИСТАЛЛОВ БОЛЕЕ 10 мкм**

В.Г. Максимов

О.В. Басаргин

Т.М. Щеглова

В.Ю. Никитина

Июнь 2013

Всероссийский институт авиационных материалов (ФГУП «ВИАМ» ГНЦ) – крупнейшее российское государственное материаловедческое предприятие, на протяжении 80 лет разрабатывающее и производящее материалы, определяющие облик современной авиационно-космической техники. 1700 сотрудников ВИАМ трудятся в более чем тридцати научно-исследовательских лабораториях, отделах, производственных цехах и испытательном центре, а также в четырех филиалах института. ВИАМ выполняет заказы на разработку и поставку металлических и неметаллических материалов, покрытий, технологических процессов и оборудования, методов защиты от коррозии, а также средств контроля исходных продуктов, полуфабрикатов и изделий на их основе. Работы ведутся как по государственным программам РФ, так и по заказам ведущих предприятий авиационно-космического комплекса России и мира.

В 1994 г. ВИАМ присвоен статус Государственного научного центра РФ, многократно затем им подтвержденный.

За разработку и создание материалов для авиационно-космической и других видов специальной техники 233 сотрудникам ВИАМ присуждены звания лауреатов различных государственных премий. Изобретения ВИАМ отмечены наградами на выставках и международных салонах в Женеве и Брюсселе. ВИАМ награжден 4 золотыми, 9 серебряными и 3 бронзовыми медалями, получено 15 дипломов.

Возглавляет институт лауреат государственных премий СССР и РФ, академик РАН, профессор Е.Н. Каблов.

Статья подготовлена для опубликования в журнале «Труды ВИАМ»,
№6, 2013 г.

В.Г. Максимов, О.В. Басаргин, Т.М. Щеглова, В.Ю. Никитина

О ПРОЯВЛЕНИИ СВЕРХПЛАСТИЧНОСТИ В ПОЛИДИСПЕРСНОЙ КЕРАМИКЕ МУЛЛИТ–ОКСИД ЦИРКОНИЯ С РАЗМЕРОМ КРИСТАЛЛОВ БОЛЕЕ 10 мкм

Изучалось поведение при высокотемпературном изгибе образцов из керамики на основе муллита, модифицированного оксидом циркония. При определенных условиях в исследуемом материале обнаружено возникновение эффектов сверхпластичности и упругого последействия. Объяснение наблюдаемым явлениям основывается на особенностях структуры материала. Сформулированы рекомендации по применению и модификации подобных материалов.

Ключевые слова: *сверхпластичность, муллит, оксид циркония, высокотемпературная прочность.*

V.G. Maximov, O.V. Basargin, T.M. Shcheglova, V.J. Nikitina

THE EFFECT OF SUPERPLASTICITY IN MULLITE–ZIRCONIA POLYDISPERSE CERAMIC WITH GRAIN SIZE LARGER THEN 10 mkm

The flexure deformation of ceramic mullite-based samples modified by zirconia, was investigated in this work at elevated temperatures. The effects of superplasticity and elastic afterwork were found to exist at definite conditions. The explanation of these facts based upon the structure of the material. The recommendations for application and modification of such materials are presented in the paper.

Key words: *superplasticity, mullite, zirconia, high-temperature strength.*

В последние десятилетия, в связи с бурным развитием новой техники, в том числе авиационной и космической, появилась потребность в разработке относительно низкоплотных материалов, способных надежно работать при высоких температурах в окислительной среде [1]. Для решения данной задачи разрабатываются, в том числе и керамические материалы, которые можно отнести к двум типам:

– бескислородные керамики и композиты на их основе, чаще всего на основе карбида и нитрида кремния и углерода;

– оксидные керамические материалы разнообразной структуры, содержащие в качестве основных фаз корунд и муллит [2].

На первых этапах развития разработки подобных материалов больше внимания уделялось бескислородным керамикам и композитам на их основе, имеющим очень хорошие механические свойства и высокие рабочие температуры [3]. Но выявленные в процессе исследования [4] и эксплуатации [5] подобных материалов недостаточная стойкость к окислению и повреждениям защитных покрытий привели как к возобновлению работ по повышению надежности бескислородных и малоокислородных материалов, так и к возрождению интереса к оксидным керамикам. Наиболее популярными среди разработчиков оксидными материалами, сохраняющими прочность при высокой температуре, являются материалы на основе муллита (как волокнистые [6–8], так и плотные), при этом в качестве функциональной и технологической добавки часто используют оксид циркония. Типичный способ синтеза исходного порошка оксида циркония приведен в работе [9]. Подобные композиции обладают полной стойкостью к окислению, фазовой стабильностью при высоких температурах и хорошей, для керамических материалов, прочностью [2]. Однако имеются многочисленные данные [10, 11] о склонности композиций, содержащих оксид циркония, к переходу при высоких температурах в сверхпластичное состояние. Для проверки возможности возникновения данного эффекта на типичной высокотемпературной керамике муллитового состава, оценки его влияния на возможность использования такой керамики для изготовления нагруженных деталей и поиска рекомендаций по ее модификации, была проведена определенная работа.

Методики исследования образцов

Фазовый состав исследуемых образцов определяли на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М, оснащенный комплексом компьютерной фиксации и анализа результатов эксперимента. Съемку образцов проводили на $\text{Cu } K_{\alpha}$ -излучении в интервале углов $2\theta=10\text{--}70$ град по точкам с шагом 0,05 град и экспозицией в каждой точке в течение 2 с. Для идентификации фаз полученные результаты сопоставляли с данными таблиц ASTM.

Как отмечено в работе [12], физико-механические характеристики являются основными интегральными показателями качества авиационных конструкционных материалов. Высокотемпературные испытания при четырехточечном изгибе проводили на установке Instron 5882, оснащенной печью сопротивления с нагревателями из дисилицида молибдена, при этом использовали штатную оснастку из карбида кремния. При

определении высокотемпературной прочности образцов при четырехточечном изгибе следовали методике, описанной ранее в работе [13]. В экспериментах по изучению ползучести материала применяли два способа испытаний:

- поддержание постоянной изгибающей нагрузки, действующей на образец, с периодической фиксацией необходимого для этого перемещения траверсы;
- запись изменения значений изгибающей нагрузки при фиксированном положении траверсы.

Изломы материала анализировали на электронном микроскопе S-405A при ускоряющем напряжении 25 кВ и увеличении $\times 2000$. Для стока заряда на поверхность образцов напыляли золото.

Экспериментальная часть

Исследовали образцы керамики на основе муллита, модифицированного 10% оксида циркония, частично стабилизированного оксидом иттрия (3%). Оксид циркония вводили в качестве спекающей добавки и упрочнителя материала при низких температурах (до 800°C). Исходные порошки для получения заготовки синтезировали золь-гель методом из оксихлоридов циркония, иттрия и этилового эфира кремниевой кислоты. Заготовки получали полусухим двухсторонним прессованием в стальной форме. Обжиг проводили на воздухе при температуре 1670°C (точка солидус данного состава 1710°C [14]) в течение 1 ч. Выбор достаточно высокой температуры и времени обжига объясняется тем, что материал оптимизировали для получения возможно более высоких механических свойств в температурном интервале 1200–1350°C, в том числе максимально возможной устойчивости к ползучести при воздействии длительно действующих нагрузок, что требовало получения структуры, состоящей из достаточно крупных и стабильных зерен основной фазы – муллита. Полученные заготовки разрезали алмазным кругом на образцы в форме стержней прямоугольного сечения шириной 5–7 мм, высотой 3,5–4 мм и длиной 50–65 мм, которые затем шлифовали корундовым микропорошком M24 до удаления видимых поверхностных дефектов.

С помощью рентгенофазового анализа образцов (рис. 1) определены следующие фазы: муллит + ZrO_2 (моноклинный) + ZrO_2 (тетрагональный).

Исследования микроструктуры методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) показали (рис. 2), что материал состоит из матрицы, составленной кристаллами муллита размером 2–6 мкм с включениями равноосных частиц оксида циркония размером от 1,5 мкм и менее; армированной крупными (до 30 мкм в плане) пластинами муллита, видимыми на срезах и изломах в виде «игл» шириной 2–5 мкм и длиной до

30 мкм. Общая интенсивность рефлексов ZrO_2 мала, что объясняется его низким содержанием.

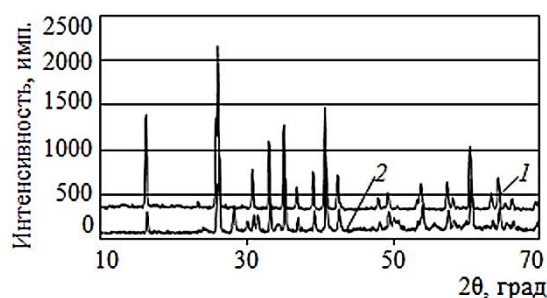


Рисунок 1. Фазовый состав эталонного образца муллитового состава (1) и экспериментального образца (2): дополнительные пики на рентгенограмме 2 относятся к моноклинной и тетрагональной фазам ZrO_2

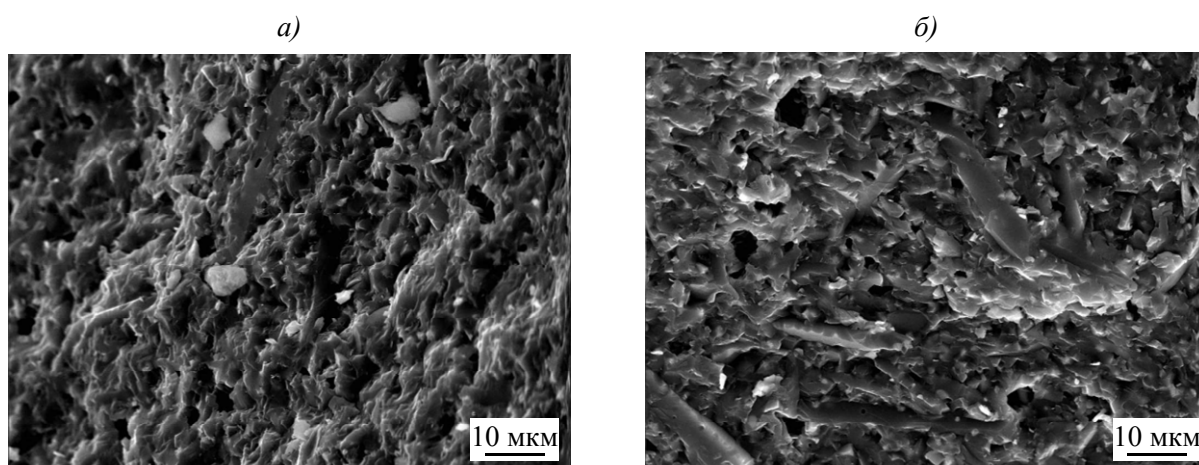


Рисунок 2. Излом керамического образца ($\times 2000$, СЭМ), видимый под углом ~ 45 град (а) и в плане (б)

Исследования механических свойств материала проводили в два этапа: определяли прочность при кратковременном изгибе при температуре 1250°C и длительное (до 4 ч) нагружение образцов при этой температуре. Исследовали следующие зависимости:

- деформацию от времени при постоянной нагрузке;
- релаксацию нагрузки в течение времени при постоянной деформации;
- поведение материала при изменении прилагаемой нагрузки (как при ее увеличении, так и при резком уменьшении).

Для определения влияния остаточных деформаций на кратковременную высокотемпературную прочность часть образцов после завершения высокотемпературных испытаний доводили до разрушения.

Результаты исследования

Испытания при кратковременном изгибе при температуре 1250°C , проведенные на шести образцах, показали, что разрушение происходит в интервале нагрузок 150–210 МПа, что является типичным для крупнозернистой муллитовой керамики, при этом остаточная деформация (в пределах точности измерений) отсутствовала.

Данные по длительным испытаниям образцов при ступенчато увеличивающейся нагрузке приведены на рис. 3, на котором начальные участки «обратного» перемещения датчика деформации связаны с расширением оснастки в процессе стабилизации температуры в системе.

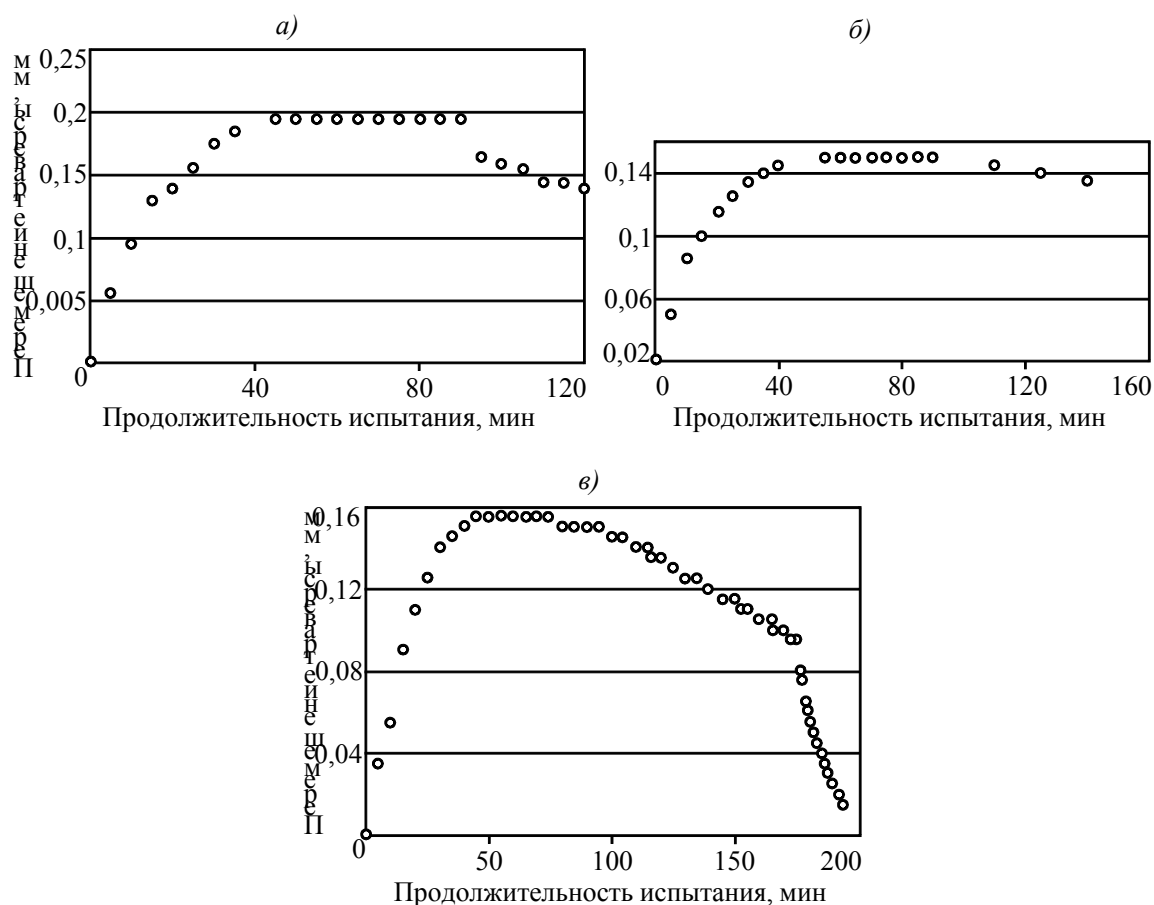
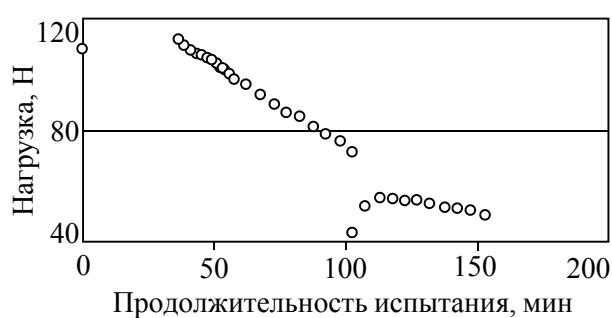


Рисунок 3. Зависимость деформации материала (а–в: образцы 1–3) от времени пребывания под ступенчато увеличивающейся нагрузкой при 1250°C

Максимальное напряжение в образце (см. рис. 3, а) на первом линейном участке (42–90 мин) соответствует 26,5 МПа, на втором участке (90–120 мин): 35,2 МПа. На рис. 3, б) напряжение в образце в интервале времени 0–90 мин было равно 24,7 МПа, начиная с 91-й мин: 27,0 МПа. На рис. 3, в) на участке 0–180 мин поддерживаемое в образце максимальное напряжение составляло 23,2 МПа, в интервале 180–195 мин: 35,0 МПа.

Близкая к линейной зависимость деформации от времени и значительное изменение ее скорости от нагрузки показывают, что скорость течения материала мало зависит от времени и существенно – от напряжения. При увеличении нагрузки на образец сверх некоторой величины наблюдается снижение скорости деформации, выражающееся в отклонении от линейной пропорциональности, вследствие упрочнения материала в процессе деформации (второй падающий участок на рис. 3, в). Кроме того, из приведенных данных следует, что при выдержках до 4 ч при 1250°С имеет место наличие порога текучести, ниже которого деформации материала не происходит (горизонтальные участки на экспериментальных кривых). При рассмотрении приведенных графиков следует учитывать, что уменьшение показаний датчика перемещения соответствует положительному прогибу образца под нагрузкой. После проведения испытаний образец, кривая деформации которого отражена на рис. 3, б, был повторно нагрет до 1250°С и испытан на кратковременную прочность. Значение разрушающего напряжения при этом составило 160 МПа, что соответствует высокотемпературной прочности данного материала (в пределах разброса экспериментальных данных).

Результаты исследования релаксации напряжений при ступенчато уменьшающейся деформации (деформация на каждой ступени экспериментальной кривой постоянна, при этом напряжения постепенно релаксируют) приведены на рис. 4. Реакция образца, фиксируемая датчиком нагрузки, на первом участке (40–100 мин) выражена падением кривой практически линейно, на втором (100–150 мин) участке после снятия деформации за достаточно длительный (~10 мин) период времени наблюдается явление, внешне похожее на упругое последствие, затем монотонное линейное падение восстанавливается. Данное испытание, в отличие от предыдущих, проводилось при 1300°С.



Рисунок

4. Зависимость усилия изгиба образца от продолжительности испытания (при 1300°С) при постоянной деформации (на 100-ой мин скачком уменьшена стрела проги-

ба)

На внешнем виде растянутой зоны излома керамики, полученном с помощью СЭМ, на поверхности разрыва хорошо виден характерный для межкристаллитного разрушения рельеф (см. рис. 2, *a*). Можно также наблюдать сколотые пластины муллита (см. рис. 2, *б*), хорошо видны также уступы на поверхности разрушения при столкновении с границами зерен и, особенно, с включениями оксида циркония. На поверхности разрушения (см. рис. 2, *б*) можно наблюдать «двухъярусную» структуру материала – крупные пластины муллита в относительно мелкозернистой матрице.

Выводы и рекомендации

В исследованном материале при 1250–1300°C имеет место ползучесть, развивающаяся по механизму сверхпластичности, с заметным верхним пределом скорости. Об этом свидетельствует практическое отсутствие (в диапазоне ее существования) зависимости скорости течения от времени и существенная ее зависимость от напряжения [15], наличие характерного для разрыва сверхпластичного материала вытягивания зерен на поверхности разрушения и отсутствие заметных изменений механических свойств у деформированного образца.

Существование порогового значения напряжения (либо времени), ниже которого данное явление не развивается, может быть объяснено необходимостью для его развития предварительной модификации структуры, особенно границ зерен, под действием приложенных напряжений.

Низкое значение предельной скорости, на которой начинается выход из режима сверхпластичности и упрочнение материала, а также наличие упругого последействия может быть, по мнению авторов, объяснено композитной структурой материала, состоящего из крупных пластин муллита, связанных относительно мелкозернистой матрицей, имеющей устойчивую двухфазную структуру (муллит–оксид циркония). При этом сверхпластическое течение развивается в мелкозернистой матрице, обеспечивая низкий уровень напряжений в ней, а в муллитовых пластинах, прочно связанных с матрицей, развиваются существенные напряжения, обеспечивающие в основном сопротивление материала деформации. При резком уменьшении нагрузки практически мгновенная упругая возвратная деформация крупных зерен муллита тормозится матрицей, имеющей ограниченную скорость течения, что и приводит к поведению материала, по внешним признакам похожему на упругое последействие. Раннее появление признаков деформационного упрочнения также объясняется авторами влиянием пластинчатых включений муллита на сверхпластичную матрицу.

Прохождение в материале существенной деформации по данному механизму практически не изменяет его кратковременной прочности в пределах типичного для керамики разброса данных измерений.

Полученные предварительные результаты о поведении под нагрузкой при высокой температуре муллитовой керамики, модифицированной оксидом циркония, позволяют сформулировать рекомендации по ее применению и доработке технологии.

Наиболее эффективным применением подобных материалов может быть использование их для изготовления деталей, работающих с небольшой постоянной нагрузкой при высокой температуре в окислительной среде (теплозащитные элементы камер сгорания, жаровых труб и соплового аппарата газотурбинных двигателей, тепловая защита скоростных ЛА). В этом случае возможность неразрушающей деформации при перегрузке позволит расслабить монтажные напряжения и напряжения от эксплуатационных деформаций, а также может обеспечить залечивание повреждений от знакопеременных и вибрационных нагрузок. При этом, по мере увеличения требований к пороговому напряжению течения, следует модифицировать технологию в направлении увеличения доли крупнопластинчатого муллита и получения сплошного муллитового каркаса. Наиболее простым способом достижения этой цели представляется увеличение выдержки спекаемых заготовок при высокой температуре с целью более интенсивного развития процесса рекристаллизации, вплоть до образования непрерывного муллитового каркаса. Возможно также использование немодифицированного муллита, однако этот путь порождает существенные технологические трудности, связанные с необходимостью использования горячего прессования и значительными объемами механической обработки.

Также следует отметить необходимость обязательного испытания подобных материалов на ползучесть под длительной постоянной нагрузкой при рабочей температуре, так как разработчики оптимизируют их для получения максимальной кратковременной высокотемпературной прочности (вплоть до 350– 500 МПа) и не дают информации об устойчивости к развитию деформации при длительном нагружении.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гращенков Д.В., Чурсова Л.В. Стратегия развития композиционных и функциональных материалов //Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 231–242.
2. Гаршин А.П., Гропянов В.М., Зайцев Г.П. и др. Керамика для машиностроения. М.: Научлегтехиздат. 2003. 384 с.
3. Каблов Е.Н., Гращенков Д.В., Исаева Н.В., Солнцев С.С. Перспективные высокотемпературные керамические композиционные материалы //Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. №1. С. 20–24.
4. Heredia F.E. et al. Oxidation Embrittlement Probe for Ceramic-Matrix Composites //J. of the American Ceramic Society. 1995. V. 78. №8. P. 2097–2100.
5. Working scenario: Columbia accident investigation board (CAIB) /NASA Accident investigation team (NAIT). 2003. July 8. 189 с.
6. Ермоленко И.Н., Ульянова Т.М., Витязь П.А., Федорова И.Л. Волокнистые высокотемпературные керамические материалы. Минск: Навука і тэхніка. 1991. (электронная версия).
7. Тинякова Е.В., Гращенков Д.В. Теплоизоляционный материал на основе муллитокорундовых и кварцевых волокон //Авиационные материалы и технологии. 2012. №3. С. 43–46.
8. Ивахненко Ю.А., Бабашов В.Г., Зимичев А.М., Тинякова Е.В. Высокотемпературные теплоизоляционные и теплозащитные материалы на основе волокон тугоплавких соединений //Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 380–385.
9. Севастьянов В.Г., Симоненко Е.П., Симоненко Н.П., Кузнецов Н.Т. Синтез высокодисперсного тугоплавкого оксида циркония – гафния – иттрия с использованием золь-гель техники //Журнал неорганической химии. 2012. Т. 57 (3). С. 355–361.
10. Андриевский Р.А. Свойства нанокристаллических тугоплавких соединений: Обзор //Порошковая металлургия. 1993. №1112. С. 85–87.
11. Ершов А.Н. Разработка научных основ обработки давлением керамических материалов в состоянии сверхпластичности: Автореф. дис. д.т.н. М. 2001. 25 с.
12. Ерасов В.С. Физико-механические характеристики как основные интегральные показатели качества авиационных конструкционных материалов: Методич. пособ. М.: ВИАМ. 2011. 16 с.

13. Басаргин О.В., Щеглова Т.М., Колышев С.Г., Никитина В.Ю., Максимов В.Г., Бабашов В.Г. Определение высокотемпературных прочностных характеристик материалов из оксидной керамики //Стекло и керамика. 2013. №2. С. 6–10.
14. Торопов Н.А., Барзаковский В.П., Лапин В.В. и др. Диаграммы состояния силикатных систем: Справочник. Т. 3. Л.: Наука. 1972. 290 с.
15. Колобов Ю.Р., Валиев Р.З., Грабовецкая Г.П. и др. Зернограничная диффузия и свойства наноструктурных материалов. Новосибирск: Наука. 2001. С. 184–194.