

# Math-Net.Ru

All Russian mathematical portal

A. T. Don, N. I. Ibragimov, E. P. Pakhomov,  
P. K. Khabibulaev, G. P. Chernyshov, Yu. I. Chubarov,  
Сублимация диоксида циркония, стабилизированного ит-  
трием, в атмосфере воздуха и среде продуктов сгорания,  
*TVT*, 1991, Volume 29, Issue 5, 1035–1037

Use of the all-Russian mathematical portal Math-Net.Ru implies that you have  
read and agreed to these terms of use

<http://www.mathnet.ru/eng/agreement>

Download details:

IP: 18.97.14.81

January 23, 2025, 16:30:20



*А. Т. Дон, Н. И. Ибрагимов, Е. П. Пахомов,  
П. К. Хабибулаев, Г. П. Чернышов, Ю. И. Чубаров*

### СУБЛИМАЦИЯ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ, СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ИТТРИЕМ, В АТМОСФЕРЕ ВОЗДУХА И СРЕДЕ ПРОДУКТОВ СГОРАНИЯ

Стабилизированный диоксид циркония в последние годы все больше привлекает внимание исследователей как один из немногих материалов, позволяющих стационарно работать в области температур выше 2300 К в окислительной атмосфере ( $T_{пл} \approx 3000$  К,  $T_{кип} \approx 4600$  К). Наибольший интерес представляет диоксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия ( $T_{пл} \approx 2700$  К,  $T_{кип} \approx 4600$  К), сочетающий наиболее высокую стабильность с приемлемой (по сравнению со скандием) стоимостью. Для определения его предельных рабочих характеристик принципиально важно знать стационарную скорость сублимации в окислительной атмосфере. В литературе такие данные отсутствуют; обзор данных по сублимации в вакууме приведен в [1]. В предлагаемой работе представлены результаты исследования стационарной (установившейся) скорости сублимации керамики из диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия (ЦИК), в окислительной среде (воздух и продукты сгорания пропана в кислороде) в области температур, близких к температуре плавления. Особое значение при этом имеет определение истинной температуры в процессе эксперимента.

Первая часть работы посвящена исследованию сублимации на воздухе в интервале температур  $\sim 2600$ – $3000$  К при нагреве образцов непрерывным излучением  $\text{CO}_2$ -лазера. Исходный, стабилизированный 9 мол.% оксида иттрия, диоксид циркония получен методом ВЧ-плавления в гарнисажном контейнере на установке «Кристалл». Образцы зернистой керамики в виде таблеток диаметром 8 мм и толщиной  $< 1,5$  мм изготавливались по стандартной керамической технологии. Зерновой состав: от 0,63 до 0,4 мм – 40 мас.%, от 0,315 до 0,2 мм – 20 мас.%,  $< 40$  мкм – 40 мас.%. Образцы прессовались при удельном давлении 200 МПа и обжигались в заводской печи при 1970 К. Открытая пористость составляла  $\sim 16\%$ , кажущаяся плотность 4,8 г/см<sup>3</sup>.

Образцы устанавливались на подложке из диоксида циркония и разогревались излучением  $\text{CO}_2$ -лазера непрерывного действия мощностью 700 Вт. Излучение направлялось по нормали к поверхности торца образца. Принималось, что сублимация происходит с открытых верхней и боковой поверхностей. Для обеспечения изотермичности образцов поле яркости греющего излучения на поверхности образцов выравнивалось при тщательной юстировке лазерного луча, диаметр которого был всегда больше диаметра таблетки. Дополнительно образец (с подложкой) вращался со скоростью 10 об/мин.

Яркостная температура поверхности образца  $T_n$  измерялась оптическим пирометром ЛОП-72 ( $\lambda = 0,665$  мкм) под углом  $40$ – $45^\circ$  к нормали относительно поверхности образца. Диапазон температур в эксперименте ограничивался сверху началом интенсивного спекания образца с подложкой и снизу – чувствительностью аналитических весов к величине потери веса. Скорость конвективного потока воздуха над образцом была порядка 0,5 м/с.

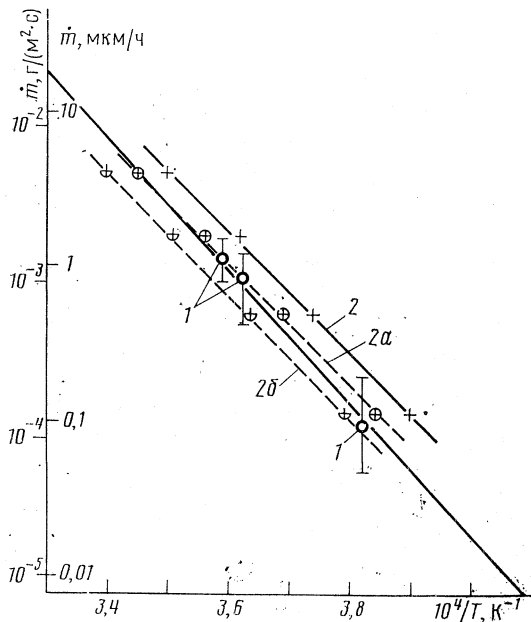
Общая продолжительность опытов набиралась из отдельных циклов по 1–9 ч. После каждого цикла образец взвешивался. Скорость сублимации уменьшалась в несколько раз в течение первых часов выдержки, затем стремилась к постоянной величине. Стационарная скорость сублимации  $\dot{m}$  определялась по результатам последних трех циклов, когда скорость убыли массы отличалась менее чем на 15%. Суммарная погрешность определения  $\dot{m}$  по оценке не превышала 50% (учитывались небольшое число опытов, неравномерность распределения интенсивности излучения в пятне, погрешность пирометра).

Данные об излучательной способности диоксида циркония на пирометрической длине волны в области 2500–3000 К немногочисленны: во взятых из [2] данных [3] приводится  $\epsilon_\lambda = 0,8$  для 2600 К и 0,82 для 2800 К, в отсюда же взятых данных [4] приводится  $\epsilon_\lambda = 0,92$  для 2770 К и 0,78 для 3010 К. Поэтому на рисунке приведены полученные данные по стационарной скорости сублимации с указанием как измеренной яркостной температуры, так и истинной температуры материала для  $\epsilon_\lambda = 0,8$  и 0,9.

Видно, что величина диапазона неопределенности температуры не превышает 35–45 К. Прямое наблюдение в опытах с  $T_n = 2860$  К локальных очагов плавления хорошо согласуется с имеющимися данными [5–7] о температуре плавления ( $\approx 2980$ – $3050$  К) в системе  $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$  при содержании  $\text{Y}_2\text{O}_3$  до 10 мол.%.

Вторая часть работы связана с исследованием стационарной скорости сублимации диоксидциркониевой керамики в среде продуктов сгорания пропана в кислороде при коэффициенте избытка окислителя  $\alpha \approx 1$ . Использовалась лабораторная печь с внутренней футеровкой из кирпича заводского производства (ОП УкрНИИО) из диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия. Скорость потока до 10 м/с.

Исследовалась керамика зернистого строения того же состава (9 мол.%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  и 8 мол.%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (2-й состав)) из электроплавленного зерна. Обжиг этих образцов проводился при 2200 К в течение 4 ч в лабораторной газокислородной печи.



Зависимость установившейся скорости сублимации  $ZrO_2$  (8–9 мол. %  $Y_2O_3$ ) от температуры: 1 – в атмосфере продуктов сгорания,  $\alpha=1,0$ ; 2 – в воздухе по  $T_H$  ( $2a - \epsilon_\lambda=0,9$ ,  $2b - 0,8$ )

Кажущаяся плотность образцов первого и второго составов составила соответственно 4,9 и 4,6 г/см<sup>2</sup>, открытая пористость 24 и 28%, усадка 1,5–2%.

Образцы в виде дисков диаметром 20–24 мм толщиной  $\approx 3$  мм устанавливались в пазы глубиной 2 мм подставки из аналогичной керамики, выполненной в виде «гребенки». Образцы (по 4–5 шт.) располагались в трех температурных зонах печи по ее длине, разделенных между собой группой рассекателей потока из того же материала, что и внутренняя футеровка. Температура образцов измерялась через оптические отверстия пирометрами ОП-48 и ВИМП-015М. Поскольку каждая зона печи представляет собой практически замкнутое пространство, близкое к модели абсолютно черного тела, то измеряемая яркостная температура принималась за истинную температуру материала образцов.

Было выполнено четыре серии опытов. В первых двух сериях с длительностью выдержки в установившемся режиме 3,5 и 10 ч температуры в зонах составляли соответственно 2620, 2500 и 2360 К. В следующих двух испытаниях тех же образцов с выдержкой 5 и 7,5 ч в зонах были достигнуты температуры: 2790–2760, 2690 и 2620 К. Время выхода печи на установившийся температурный режим составляло 3–3,5 ч. Принималось, что сублимация происходит со всей поверхности образцов.

Наиболее высокая скорость потери массы образцов фиксировалась при первичном нагреве. Анализ результатов по изменению массы образцов в последующих опытах показал, что только выдержка в первой по потоку камере печи дает достоверные данные о скорости сублимации материала. Вероятно, это связано с тем, что только в первой, наиболее горячей, камере образцы обдуваются потоком, еще не насыщенным парами диоксида циркония (на этих образцах всегда фиксируется потеря веса). В следующих по потоку камерах с более низкими температурами потока и образцов парциальное давление паров диоксида циркония в потоке, по-видимому, становится выше давления насыщенного пара диоксида циркония при данной температуре (происходит переход через точку росы), что приводит к конденсации диоксида циркония на испытуемых образцах. Действительно, как правило, во второй и всегда в третьей камерах (кроме случая первичного нагрева образцов, когда имело место испарение примесей) фиксировалась не потеря веса, а привес образцов. В опытах с другими материалами непосредственно зафиксировано осаждение на поверхности слоя диоксида циркония (в виде мелких кристаллов).

Обработка результатов эксперимента исследованных образцов (по второй и последующим выдержкам в печи) показала, что нет оснований говорить о наличии влияния открытой пористости и количества стабилизатора на скорость сублимации диоксида циркония (разброс данных находится в пределах погрешности определения  $\dot{m}$ ). Рентгенофазовый контроль состава образцов до и после испытания в среде продуктов сгорания и на воздухе не выявил существенного изменения в них стабилизатора, что согласуется с данными [8].

Приведенные на рисунке результаты по скорости сублимации диоксида циркония в среде продуктов сгорания хорошо согласуются с данными по сублимации на воздухе при  $\epsilon_\lambda=0,85-0,85$ .

Таким образом, из полученных данных следует, что скорость сублимации стабилизированного иттрием диоксида циркония в диапазоне температур 2500–3000 К в окислительной атмосфере: одинакова для воздуха и среды продуктов сгорания

( $P_{O_2} \leq 1$  кПа). Она достигает уровня 1 мкм/ч при 2800 К и 10 мкм/ч при температуре ( $\approx 3000$  К), близкой к температуре плавления диоксида циркония.

Излучательная способность керамики из диоксида циркония при длине волны  $\lambda = 0,665$  мкм в диапазоне 2500–3000 К составляет 0,85–0,85.

Энергия активации скорости сублимации диоксида циркония, рассчитанная по полученным результатам с привлечением данных [9] о теплоте кипения диоксида циркония, равной 640 кДж/моль, и теплоте сублимации – 750 кДж/моль составляет  $\sim 800$  кДж/моль.

Полученные данные о скорости сублимации в окислительной атмосфере соответствуют приемлемой 10%-ной потере толщины футеровки (при начальной толщине 100 мм) при 2800 К за время эксплуатации  $\approx 10^4$  ч и при 300 К – около 1000 ч. Это означает, что, по-видимому, не скорость сублимации, а механические характеристики, в частности ползучесть, могут определять максимальную допустимую температуру длительной эксплуатации изделий из диоксида циркония, например, в своде футеровки.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Казенас Е. К., Чижиков Д. М.* Давление и состав пара над окислами химических элементов. М.: Наука, 1976.
2. Излучательные свойства твердых материалов. Спр. // Под ред. А. Е. Шейндлина. М.: Энергия, 1974.
3. *Cox R. L.* // In: Measurement of Thermal Radiation Properties of Solids/Ed. J. C. Richmond. Wash. D. C. NASA Sp-31, 1963. P. 469.
4. *Wilson K. G.* // In: Symposium of Thermal Radiation of Solids/Ed. S. Katzoff. Wash. D. C. NASA Sp-55, 1965. P. 259.
5. *Торопов Н. А. и др.* Диаграммы состояния силикатных систем. Вып. 1. М.–Л.: Наука, 1965.
6. *Levin E. M., Robbis S. R., McMurdie H. F.* // Phase Diagrams for Ceramists 1969. Suppl./Ed. M. K. Reser, comp. Nat. Bureau of Standards, 1969. Amer. Cer. Soc. ISBN0-576094-05-7. P. 140.
7. *Roth R. S., Negas T., Cook L. R.* Phase Diagrams for Ceramistr. V. 4./Ed. G. Smihr comp. Nat. Bureau of Standards, Amer. Cer. Soc. P. 141.
8. *Рутман Д. С., Щегинникова И. А., Игнатова Т. С. и др.* // В сб. ВостИО. Вып. 9. М.: Металлургия, 1969. С. 143.
9. Физико-химические свойства оксидов. Спр./Под ред. Г. В. Самсонова. М.: Металлургия, 1978.

Институт высоких температур  
Академии наук СССР

Поступило в редакцию  
14.05.90