

Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

Ф. А. Акопов, Г. Е. Вальяно, А. Ю. Воробьев, В. Н. Минеев, В. А. Петров,
А. П. Чернышев, Г. П. Чернышов, Быстрое затвердевание расплава ZrO_2-8
мол.% Y_2O_3 , *TBT*, 2001, том 39, выпуск 6, 910–920

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и
согласны с пользовательским соглашением
<http://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 18.97.9.168

27 марта 2025 г., 06:38:23



УДК 536.33:536.421

БЫСТРОЕ ЗАТВЕРДЕВАНИЕ РАСПЛАВА ZrO_2 –8 мол. % Y_2O_3

© 2001 г. Ф. А. Акопов, Г. Е. Вальяно, А. Ю. Воробьев, В. Н. Минеев,
В. А. Петров, А. П. Чернышев, Г. П. Чернышов

*Институт теплофизики экстремальных состояний
Объединенного института высоких температур РАН, Москва*

Поступила в редакцию 10.01.2001 г.

Исследованы особенности кристаллизации бассейна с расплавом, образованного путем локального нагрева керамики ZrO_2 –8 мол. % Y_2O_3 концентрированным лазерным излучением. Анализируется влияние полупрозрачности оксида, толщины расплава и скорости его охлаждения на характер кристаллизации и структуру затвердевшего слоя. Полученные результаты сравниваются с результатами кристаллизации расплава чистого ZrO_2 .

ВВЕДЕНИЕ

В [1] приводятся результаты исследований терморadiационных характеристик керамики из кубического оксида циркония, стабилизированного 8 мол. % оксида иттрия, как в процессе ее быстрого нагрева в воздухе до температур, превышающих температуру плавления, когда на поверхности керамики образуется бассейн с расплавом, так и в процессе последующего свободного охлаждения после отключения греющего лазерного излучения.

Практически беспористые тонкие оплавленные слои на поверхности керамики необходимы для целого ряда технологических приложений. Например, они могут создаваться на плазменнонапыленных покрытиях, используемых в качестве теплового барьера на лопатках газовых турбин и других теплонапряженных элементах различных двигателей, или на керамической ловушке, предназначенной для удержания расплавленных масс активной зоны ядерного реактора в случае тяжелой аварии. Исследования, результаты которых приведены в настоящей работе, проведены на образцах той же керамики, которая изучалась в [1]. Методически данная работа является продолжением [2], где рассматривалось быстрое затвердевание расплава ZrO_2 –18 мол. % CaO из технического оксида циркония.

В литературе имеются лишь две работы [3, 4], посвященные быстрой кристаллизации оксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, однако в этих работах исследовались образцы с содержанием Y_2O_3 , примерно равным 4.5 мол. %. В результате быстрой кристаллизации этого расплава получается оксид циркония тетрагональной модификации. Целью настоящей работы явилось исследование такого состава ZrO_2 – Y_2O_3 , при кристаллизации которого после охлаждения до комнатной температуры решетка оставалась бы кубической.

Вследствие высокой температуры плавления оксида циркония (~3000 К) и нахождения максимума планковской интенсивности излучения (при этой температуре) на длине волны около 1 мкм, радиационный перенос энергии в расплаве и растущем кристалле может играть очень большую роль. Как расплав и кристалл, так и керамика являются полупрозрачными веществами, причем некоторые из них (а при быстрой кристаллизации, возможно, и все) содержат те или иные неоднородности, вызывающие рассеяние. Ввиду сложной математической постановки задачи о совместном радиационно-кондуктивном теплопереносе (РКТ) и отсутствия необходимых данных по оптическим и теплофизическим свойствам расплава и кристалла при температуре выше 2300 К, расчет полей температур для процесса кристаллизации практически невозможен. Расчет, проведенный в [5] для оксида алюминия с существенно более низкой по сравнению с ZrO_2 температурой плавления (для оксида алюминия имеются данные по свойствам расплава), показал, что при быстрой кристаллизации возможно образование протяженной двухфазной зоны, в которой в процессе кристаллизации меняется соотношение концентраций твердой и жидкой фаз. Однако в этом расчете не полностью учитывались все действующие факторы, в частности, рассеяние в керамике и затвердевшем расплаве.

В бинарном растворе ZrO_2 –8 мол. % Y_2O_3 кристаллизация в равновесных условиях должна проходить в некотором интервале температур. К сожалению, область фазовой диаграммы, близкая к этому составу, до настоящего времени изучена очень мало. Имеются всего три экспериментальные работы [6–8], в которых измерена температура ликвидуса, при этом расхождение полученных результатов достигает 90 К. Результаты расчетов, проведенных с помощью различных методов,

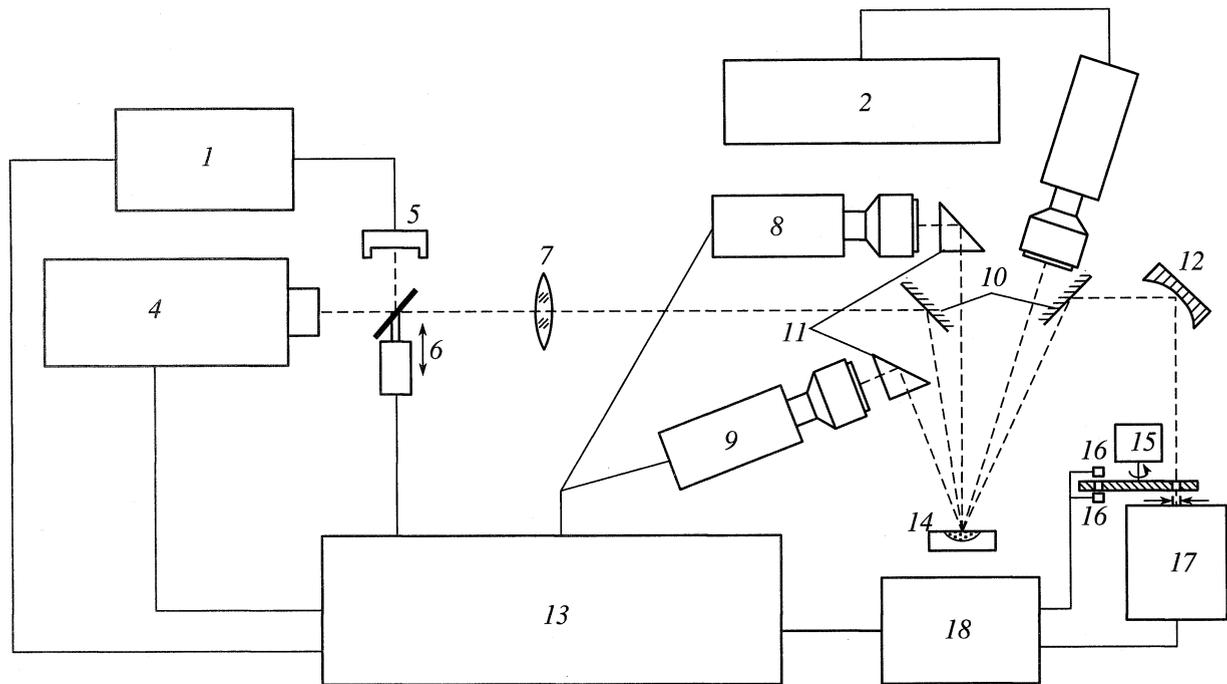


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для исследования процесса кристаллизации: 1 – цифровой вольтметр, 2 – видеомагнитофон, 3 – ПЗС камера, 4 – CO_2 -лазер, 5 – измеритель мощности, 6 – отсекающий лазерное излучение, 7 – линза КС1, 8 – пирометр, 9 – сканирующий спектрометр, 10 – плоское зеркало, 11 – призма полного внутреннего отражения, 12 – сферическое зеркало, 13 – компьютер с многоканальным АЦП и модулем управления, 14 – образец, 15 – obturator, 16 – оптронная пара, 17 – спектрометр ИКС-21, 18 – синхронный усилитель.

свидетельствуют о том, что расхождения в значениях температуры ликвидуса не намного меньше [9]. Линия солидуса экспериментально не изучена, и соответствующие кривые на фазовой диаграмме являются лишь оценочными.

Методика эксперимента и характеристика образцов. Один из этапов экспериментального изучения быстрого затвердевания проводился одновременно с исследованием терморadiационных характеристик. Методика измерений и описание исследованных образцов достаточно подробно приведены в [1]. Здесь отметим, что исследуемые образцы из керамики имели форму дисков диаметром 30 мм и толщиной 10 мм, пористость которых составляла 18–20%, большинство пор имели размеры 20–50 мкм. Закристаллизовавшийся (после первого нагрева выше температуры плавления) расплав представлял собой плотный, слабо рассеивающий поликристаллический материал толщиной примерно 250 мкм при длительности нагрева около 4 с, ~350 мкм при длительности нагрева 8 с и ~500 мкм при нагреве в течение 16 с. Плотность потока греющего излучения во всех случаях была приблизительно равна 1000 Вт/см^2 , а скорость охлаждения расплава перед затвердеванием – 5000 К/с .

Второй этап исследований проводился на тех же исходных образцах керамики, но методика была иной. Образец располагался в горизонтальной

плоскости на керамическом держателе. Из-за отсутствия ограничений, связанных со стеканием расплава, это дало возможность существенно увеличить толщину слоя расплава (до 2 мм) за счет увеличения времени нагрева до нескольких минут. Схема измерений, которая использовалась на втором этапе, показана на рис. 1. Исследуемый образец 14 нагревался излучением CO_2 лазера 4 мощностью не более 1.5 кВт (длина волны 10.6 мкм) до квазистационарного состояния. Измерения начинались за 0.5–1 с до перекрытия греющего излучения отсекателем 6 и заканчивались, когда температура становилась ниже нижнего предела измерения пирометра. Скорость охлаждения перед началом кристаллизации составляла ~4000 К/с. В ходе эксперимента измерялись “эффективные” температуры на длинах волн 0.55 и 0.72 мкм с помощью скоростного однодиапазонного двухканального фотодиодного пирометра 8 с логарифмическими усилителями. Пирометр градуировался по излучению модели черного тела вместе с призмой полного внутреннего отражения 11 в оптико-геометрических условиях, идентичных условиям экспериментов. Спектры излучения образца в интервале длин волн 0.4–1.5 мкм регистрировались с помощью скоростного сканирующего спектрометра 9 типа ROFIN-6000 (время на полный спектр – примерно 15 мс, интервал между спектрами – 100 мс). Спектрометр также градуировался по изучению модели черного тела. Одно-

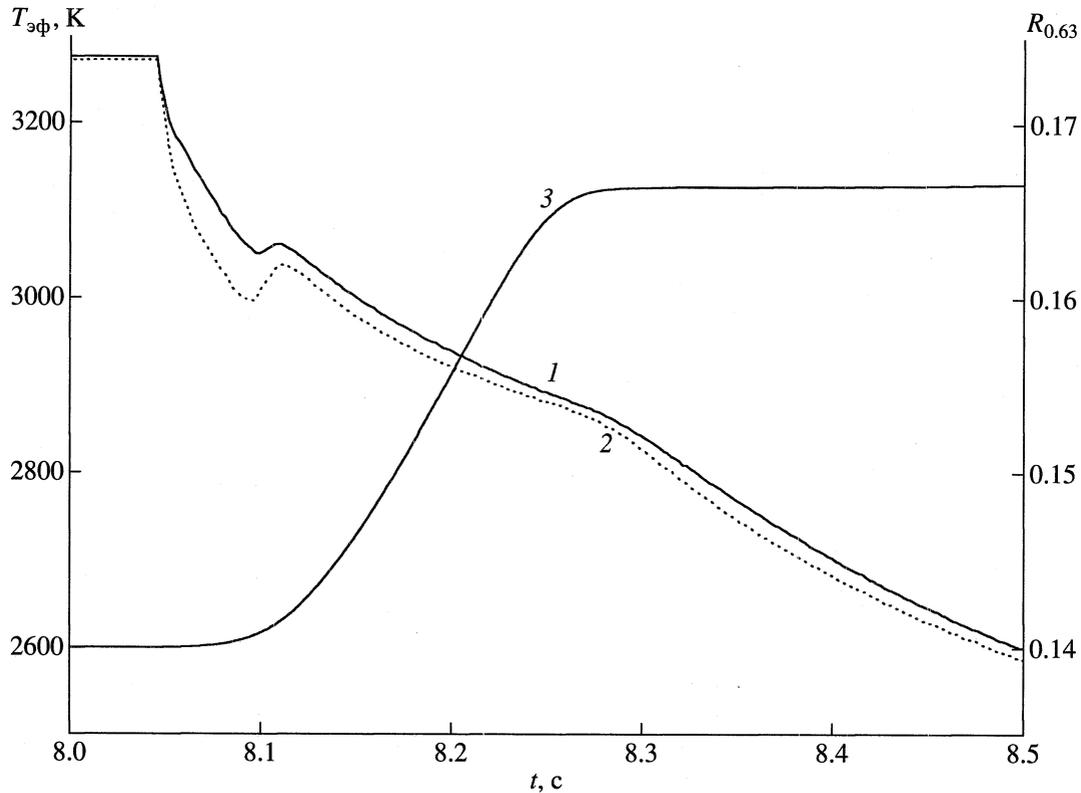


Рис. 2. Изменение эффективных температур и отражательной способности для длины волны 0.6328 мкм в ходе процесса затвердевания: 1 – $T_{эф1}$, 2 – $T_{эф2}$, 3 – $R_{0.63}$.

временно с измерениями проводилась видеозапись поверхности образца с помощью ПЗС-камеры 3. Перед светочувствительной матрицей устанавливались различные интерференционные фильтры на длинах волн 0.488, 0.63, 1.06 мкм. При последующем анализе термограмм равномерность распределения интенсивности собственного излучения, зависящая в основном от равномерности плотности потока лазерного излучения, падающего на исследуемый образец, контролировалась визуально на основании регистрации изображения образца на видеоманитоне.

Результаты измерений и их анализ. На рис. 2 в качестве примера приведены результаты одного из экспериментов по определению температуры затвердевания, которые проводились одновременно с измерениями нормально-полусферической отражательной способности $R_{0.63}$ для длины волны 0.63 мкм [1] по первой из отмеченных выше методик. Измерения осуществлялись на образцах, у которых уже имелся предварительно оплавленный и затвердевший в том же температурно-временном режиме поверхностный слой. Как отмечалось ранее в [1], измеряемые пирометром температуры являются “эффективными”, т.е. соответствующими температуре черного тела, имеющего ту же интенсивность излучения на этих длинах волн, что и излучение, исходящее из неизо-

термического приповерхностного полупрозрачного слоя, толщина которого из-за температурной зависимости коэффициента поглощения также зависит от температуры. В отличие от [1] в настоящей работе к измеренным пирометром значениям эффективных температур вводились поправки, учитывающие ослабления выходящего из образца излучения за счет отражения от поверхности. Внутренняя отражательная способность рассчитывалась по формулам Френеля с использованием данных [10] по показателю преломления. Лазерное излучение отключалось примерно через 8.04 с от начала нагрева. Сразу после отключения эффективные температуры начинали быстро уменьшаться и в момент времени примерно 8.055 с наблюдался излом в зависимостях $T(t)$ и происходило уменьшение скорости охлаждения, что свидетельствует о начале кристаллизации с поверхности. Затем, по мере дальнейшего охлаждения, наблюдалось увеличение разности эффективных температур по двум каналам пирометра и в момент времени, примерно равный 8.095 с, обе температуры достигали минимума, связанного с переохлаждением. Из рис. 2 видно, что величины переохлаждения по двум каналам пирометра имеют разные значения. Разность температур от этого минимума до последующего максимума составляет 13 К для 0.55 мкм и 42 К для 0.72 мкм.

Необходимо заметить, что представленные на рис. 2 результаты не означают, что переохлаждение имеет место только в момент времени 8.095 с. Более глубокое переохлаждение в очень тонком приповерхностном слое могло иметь место и до момента 8.095 с, однако этот переохлажденный и закристаллизовавшийся слой был настолько тонок, что влияние его кристаллизации на $T_{эф}$ проявлялось лишь как небольшое замедление темпа уменьшения эффективных температур. После начала кристаллизации переохлаждение захватывало все более глубокие слои, постепенно приближаясь к границам, излучение от которых на различных длинах волн могло доходить до пирометра. Эти условные границы, вследствие зависимости коэффициента поглощения от длины волны, могли находиться на разном расстоянии от поверхности. Граница для длины волны 0.72 мкм должна находиться несколько дальше от поверхности, чем для длины волны 0.55 мкм. При подходе переохлаждения к этим границам могли наблюдаться соответствующие минимумы температур, которые и идентифицируются как переохлажденное состояние. Подобный характер изменения поля температур со временем был получен расчетным путем для оксида алюминия [5].

Результаты измерений на образцах из ZrO_2 -8 мол. % Y_2O_3 показали, что минимум на двух длинах волн наступал практически в одно и то же время. Специальные измерения по зависимости эффективных температур от времени для длин волн 0.3, 0.4 и 1.5 мкм, проведенные с помощью скоростного спектрометра, который использовался в режиме монохроматора, выявили, что и на этих длинах волн минимум эффективных температур наблюдается практически в те же моменты времени, что и на двух длинах волн пирометра. Это свидетельствует о том, что появление минимума на всех зависимостях $T_{эф}(t)$ связано с распространением переохлаждения расплава вглубь от поверхности и близостью величин коэффициента поглощения расплава на всех этих длинах волн. Рост отличий между значениями $T_{эф1}$ и $T_{эф2}$ по мере увеличения времени с момента начала кристаллизации, как показано на рис. 2, наблюдался практически во всех экспериментах и в той или иной степени был связан с излучением слоя, в котором наблюдается переохлаждение. Влияние излучения этого слоя на снижение $T_{эф}$ в соответствии с формулой Вина тем больше, чем больше длина волны.

Значения температур в максимумах, которые наблюдались через некоторое время после переохлаждения, соответственно равны 3064 и 3040 К. После достижения максимума температуры уменьшаются со скоростью, существенно меньшей, чем до начала фазового перехода, и лишь через ~0.23 с от начала процесса затвердевания скорость уменьшения температуры снова увеличивается.

Из рис. 2 видно, что практически с момента появления первого излома на зависимости $T(t)$ начинается очень слабое увеличение отражательной способности $R_{0.63}$, которая в квазистационарном состоянии была примерно равна 0.14. Увеличение $R_{0.63}$ становится более заметным с момента выхода температуры на максимум, а затем, к окончанию процесса затвердевания, $R_{0.63}$ вновь выходит на новое установившееся значение, равное примерно 0.17. Дальнейший и весьма быстрый рост отражения начинается, лишь когда эффективные температуры становятся ниже 2350 К. После охлаждения в течение 30 с $R_{0.63}$ приближается к исходному значению, равному 0.88.

Во всех десяти экспериментах, где измерялась отражательная способность для различных длин волн, поведение измеряемых пирометром эффективных температур со временем в ходе процесса затвердевания имело идентичный характер: $T_{эф1}$ всегда выше, чем $T_{эф2}$, а процесс переохлаждения оказывает на $T_{эф1}$ меньшее влияние, чем на $T_{эф2}$. Эти закономерности хорошо воспроизводились, несмотря на различие мощностей потока греющего излучения и эффективных температур в квазистационарном состоянии (3150–3250 К). Поэтому измеренные значения температур в максимумах и минимумах были осреднены. Средние значения температур в минимуме, соответствующем максимальному переохлаждению, были равны $T_{эф1}^{min} = 3040$ К, $T_{эф2}^{min} = 2990$ К, а средние значения эффективных температур в максимумах в ходе процесса кристаллизации составили $T_{эф1}^{min} = 3055$ К, $T_{эф2}^{min} = 3030$ К. Эффективные температуры, соответствующие полному окончанию процесса кристаллизации во всем слое, заметно зависели от мощности нагрева и, соответственно, температур в квазистационарном состоянии. Их значения в разных экспериментах изменялись от 2840 до 2940 К, причем чем выше были значения температур в квазистационарном состоянии, тем ниже значения эффективных температур при окончании процесса затвердевания. Это, очевидно, обусловлено разной толщиной расплавленного слоя. Как отмечалось ранее, толщина слоя расплава в экспериментах этой серии составляла 250–500 мкм и изменялась в зависимости от времени нагрева и плотности потока греющего излучения.

На рис. 3а представлена микроструктура излома центральной части образца. Видно, что слой расплава имел толщину примерно 350 мкм, при этом в керамике, прилежащей к этому слою, произошел рост зерна как результат прошедшей рекристаллизации при нагреве до более высоких температур, чем температура спекания. Анализ микроструктуры затвердевшего слоя показывает, что кристаллизация происходила как сверху

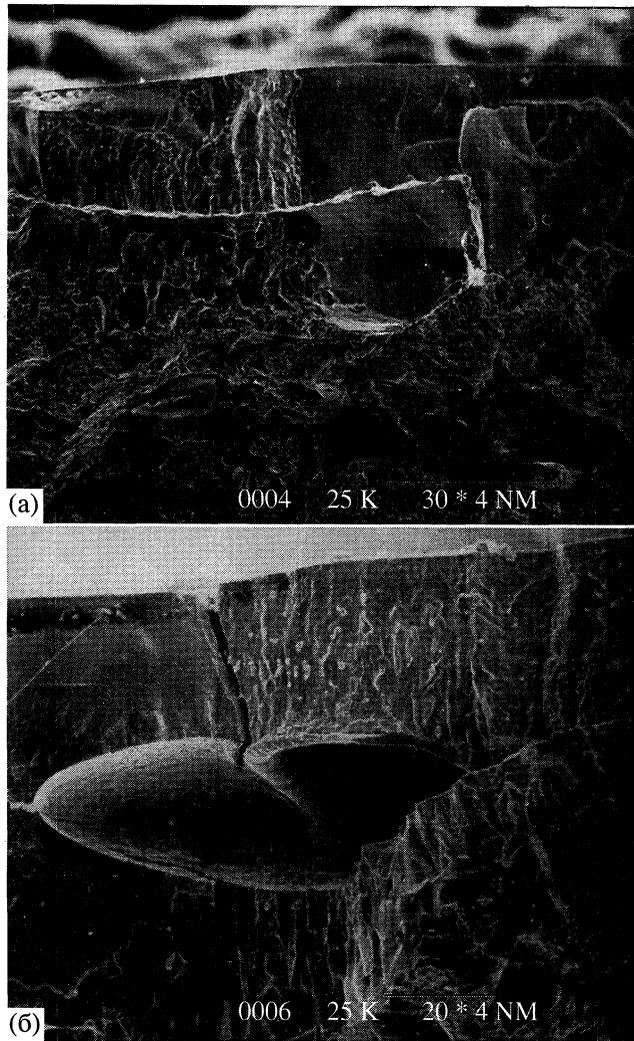


Рис. 3. Микроструктура излома затвердевшего расплава образца: а – нагрев в течение 8 с, б – нагрев в течение 16 с.

(от поверхности расплава), так и снизу (от его границы с керамикой). На рис. 3а ясно видна граница между встречными фронтами кристаллизации, а в закристаллизованном расплаве – микрополости и отдельные микротрещины.

На рис. 3б показана микроструктура излома образца, который нагревался до более высоких температур в квазистационарном состоянии. Максимальная толщина слоя расплава в данном случае составила примерно 500 мкм. Характер кристаллизации был такой же, что и в первом случае: два фронта двигались навстречу друг другу. Однако в центре появилась полость. По структуре поверхности стенки этой полости можно предположить, что она в процессе кристаллизации являлась свободной поверхностью и была заполнена газом, давление которого могло быть выше атмосферного.

Если сопоставить эти микроструктуры затвердевшего расплава с термограммами эффективных температур, то можно предположить, что в процессе затвердевания на фронтах кристаллизации происходило выделение пузырьков газа. Такое явление ранее экспериментально наблюдалось для оксида алюминия [11]. Микрополости и пузырьки газа, образовавшиеся в процессе кристаллизации, являлись рассеивающими центрами, и их появление влияло на увеличение отражательной способности, которое видно из рис. 2 и наблюдалось во всех других экспериментах непосредственно в процессе кристаллизации. До начала и в течение некоторого времени после окончания кристаллизации величина отражательной способности остается постоянной. Рассеяние на структурных неоднородностях ослабляет сигналы, измеряемые обоими каналами пирометра, и, тем самым, даже при одинаковой величине ослабления сигнала является причиной различия между $T_{эф1}$ и $T_{эф2}$. Кроме того, рассеяние может зависеть от длины волны, что также может привести к появлению дополнительных различий между $T_{эф1}$ и $T_{эф2}$ в ходе процесса затвердевания.

На рис. 4 показаны результаты одного из экспериментов, проведенных по методике, использованной на втором этапе исследований. Время нагрева составляло 2 мин, а плотность потока греющего излучения – 1000 Вт/см². Здесь также имеет место переохлаждение, однако выраженное не очень четко. На кривых $T_{эф}(t)$ наблюдаются три локальных минимума. Подобные немонотонные изменения температуры были получены и во всех других экспериментах с затвердеванием толстого слоя расплава (толщиной 2–3 мм), что, скорее всего, связано с перемещениями газа и самого расплава. Из рис. 4 видно, что при $T_{эф} \approx 2630$ К темп охлаждения начинает увеличиваться. Это свидетельствует о том, что процесс затвердевания, последняя стадия которого завершалась в глубине расплава: 1) полностью закончен и теплота кристаллизации больше не выделяется; 2) в момент окончания затвердевания имеет место большой перепад температур между внутренними слоями расплава, затвердевающими в последнюю очередь, и поверхностью затвердевшего слоя.

Значения промежутков времени между началом затвердевания и его полным окончанием, как и эффективных температур при окончании процесса затвердевания, несколько различались из-за разной толщины слоя расплава и его температуры перед началом охлаждения. На рис. 5 приведены результаты другого аналогичного эксперимента, для которого время нагрева составляло не две, как на рис. 4, а три минуты. Излом в зависимости $T(t)$, свидетельствующий о полном окончании процесса кристаллизации, в этом эксперименте наблюдался при $T_{эф} \approx 2570$ К.

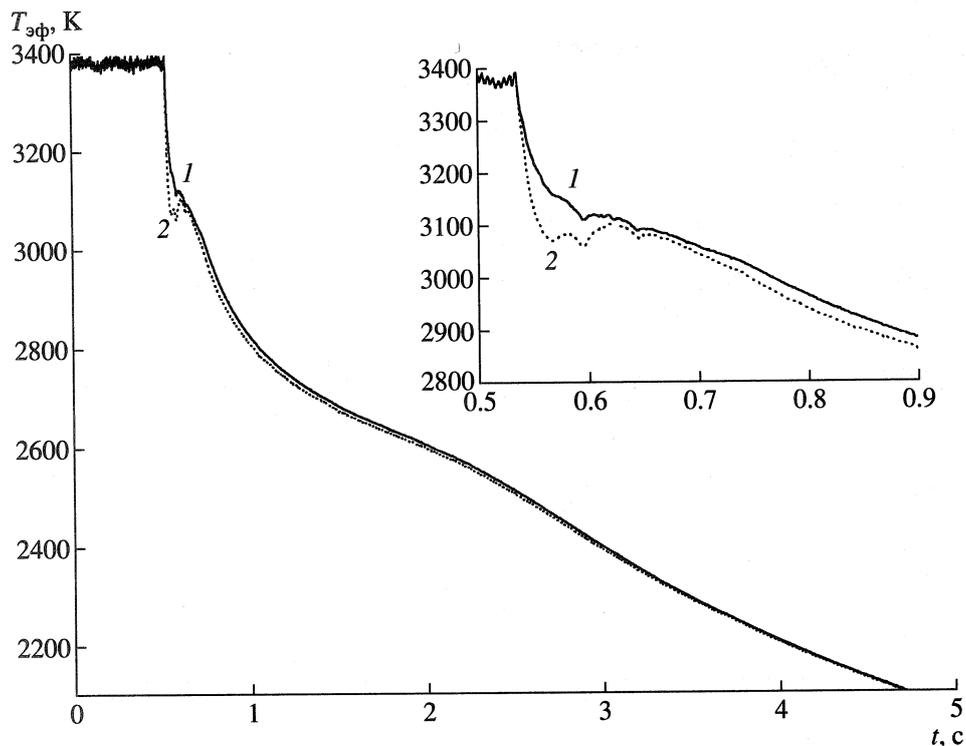


Рис. 4. Изменение эффективных температур в одном из экспериментов по охлаждению бассейна с толстым слоем расплава на поверхности керамики: 1 – $T_{эф1}$; 2 – $T_{эф2}$. Время нагрева при плотности теплового потока ~ 1000 Вт/см² – 2 мин.

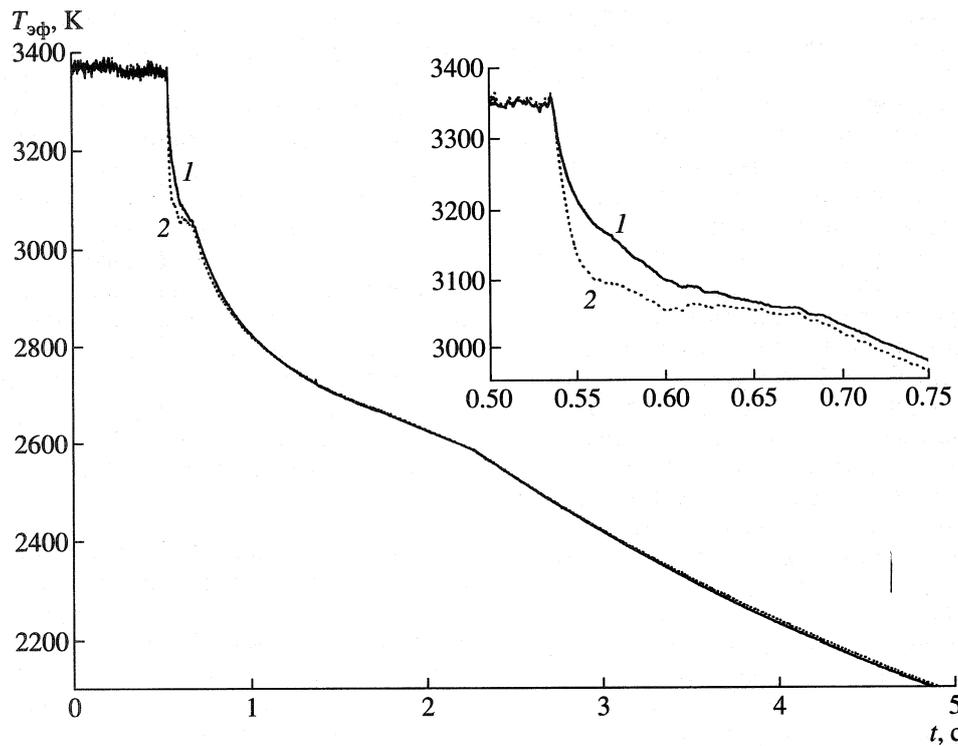


Рис. 5. Результаты другого эксперимента по затвердеванию толстого слоя расплава: 1 – $T_{эф1}$, 2 – $T_{эф2}$. Время нагрева при плотности теплового потока ~ 1000 Вт/см² – 3 мин.

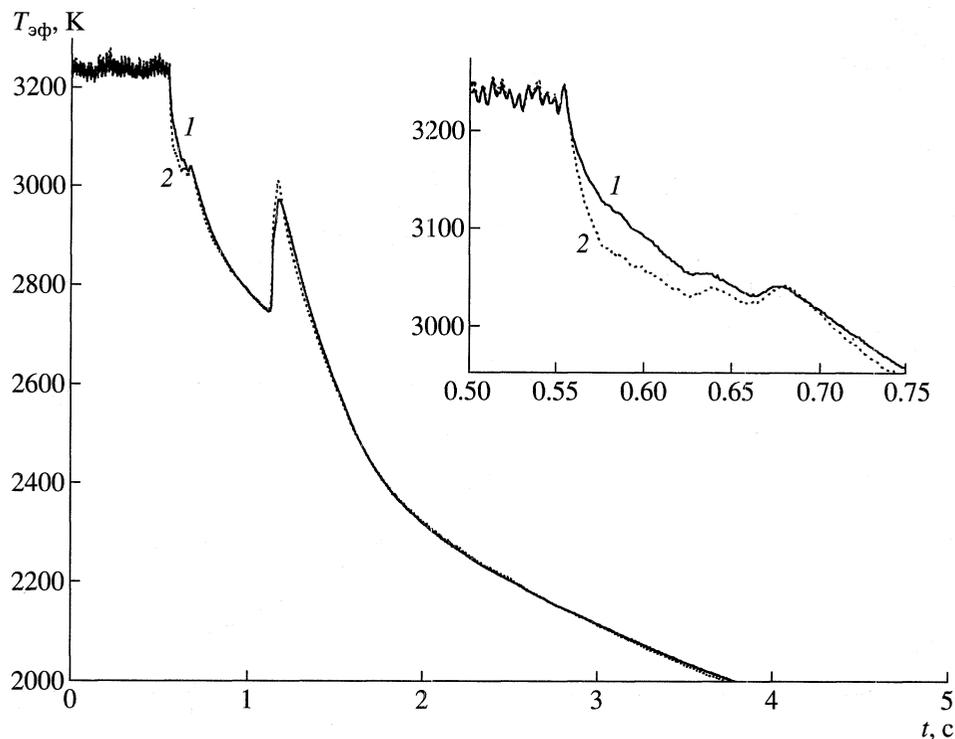


Рис. 6. Изменение эффективных температур в эксперименте с выбросом расплава через затвердевшую наружную корку: 1 – $T_{эф1}$, 2 – $T_{эф2}$. Плотность потока ~ 900 Вт/см²; время нагрева – 2 мин.

В ряде экспериментов происходил выброс расплава, не затвердевшего внутри, через затвердевшую наружную корку. Результаты измерений зависимости эффективных температур от времени для двух из таких экспериментов, различающихся значениями эффективных температур в квазистационарном состоянии, показаны на рис. 6 и 7. Видно, что пирометр фиксировал резкий всплеск температуры (увеличение примерно на 200 К) после затвердевания поверхностных слоев расплава, когда их эффективная температура составляла 2750–2700 К. На рис. 8 показана фотография образовавшегося после выброса затвердевшего “пузыря”, который представлял собой сравнительно тонкостенную сферообразную полость диаметром около 1.5 мм. По-видимому, природа образования этого “пузыря” аналогична природе образования вулканических выбросов. Выплеснувшаяся за пределы образца жидкость прошла через трещину в затвердевшей корке под действием давления газа, выделившегося из расплава в процессе кристаллизации и заполнившего полость, которая образовалась в затвердевшем расплаве из-за наличия двух фронтов кристаллизации. Подобная полость, но меньших размеров видна на рис. 3б, однако выброса расплава не наблюдалось. После выхода за пределы затвердевшей корки под давлением газа изнутри расплав принял форму “баллона”.

Выплескивание не всегда происходило в центре затвердевающего бассейна с расплавом, куда

визировался пирометр, а могло наблюдаться в стороне от пятна визирования, по-видимому, там, где образовывалась подходящая трещина. Не во всех случаях не затвердевший расплав выплескивался наружу, поскольку иногда количества расплава, а также создавшегося давления газа было достаточно только для того, чтобы раздвинуть образовавшуюся трещину и заполнить образовавшееся пространство, как это видно на рис. 9. Из этого рисунка также наглядно видно образование полости посередине границы двух фронтов кристаллизации. Оба фронта приходят в соприкосновение вначале по периферии бассейна с расплавом, где толщина расплава меньше. Постепенно линия их соприкосновения продвигается все ближе к центру, при этом растворенные газы, которые выделяются на фронтах кристаллизации, уходят в оставшееся пустое пространство, которое постепенно превращается в полость овального сечения.

Поскольку наблюдавшееся выплескивание расплава – явление необычное, был проверен элементный состав и структура нового образования. Микрорентгеновский анализ не обнаружил различий в составе и структуре затвердевшего выплеска и соседних областей, затвердевших обычным образом. Однако осталось неясным, является ли такое поведение характерным только для исследованных образцов бинарной системы ZrO_2 –8 мол. % Y_2O_3 либо оно носит более общий харак-

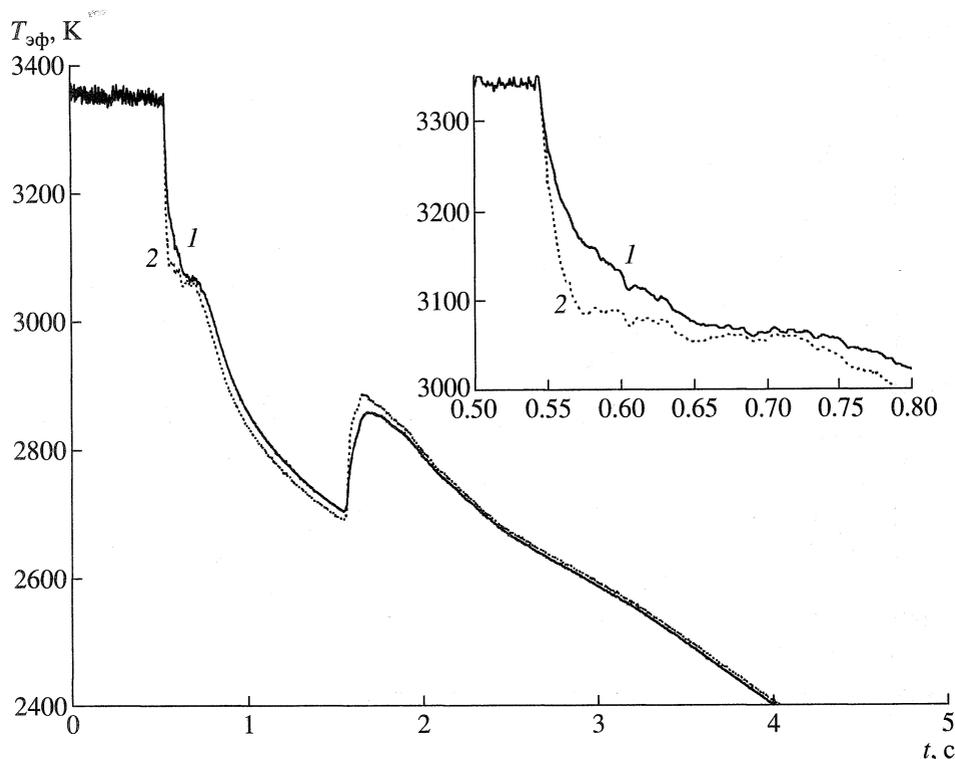


Рис. 7. Результаты другого эксперимента с выбросом расплава: 1 – $T_{эф1}$; 2 – $T_{эф2}$. Плотность потока $\sim 950 \text{ Вт/см}^2$; время нагрева – 2 мин.

тер. В этой связи было изучено затвердевание расплава чистого однокомпонентного оксида циркония. Из порошка чистого моноклинного ZrO_2 (категории ОСЧ), который насыпался в тигель из циркониевой керамики, был наплавлен образец в результате многократных длительных нагревов и медленных охлаждений. После образования с по-

мощью этой процедуры слоя затвердевшего плотного оксида толщиной 5–6 мм было проведено несколько экспериментов по быстрому охлаждению образованного на поверхности плотного оксида слоя расплава в условиях, близких к предыдущим экспериментам для $ZrO_2-Y_2O_3$. На рис. 10 показан результат для одного из экспериментов с

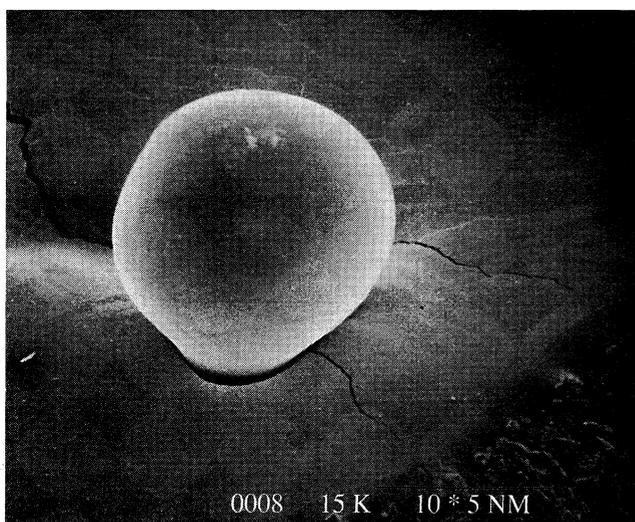


Рис. 8. Фотография сферообразного “пузыря”, образованного в результате выброса расплава через затвердевшую наружную корку.

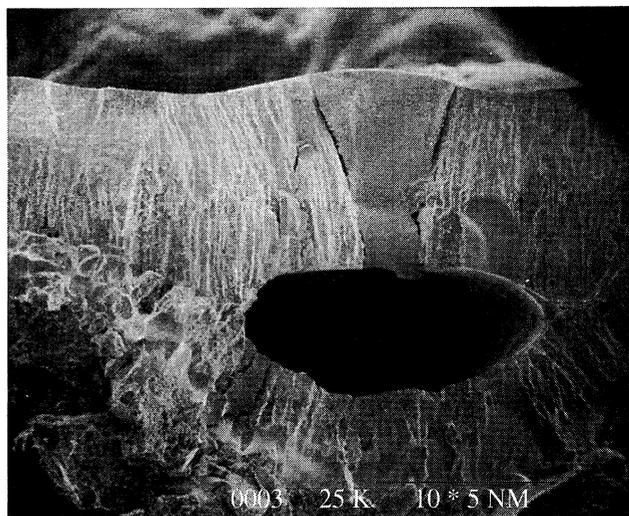


Рис. 9. Образование полости внутри затвердевшего расплава и выдавливание части расплава в трещину.

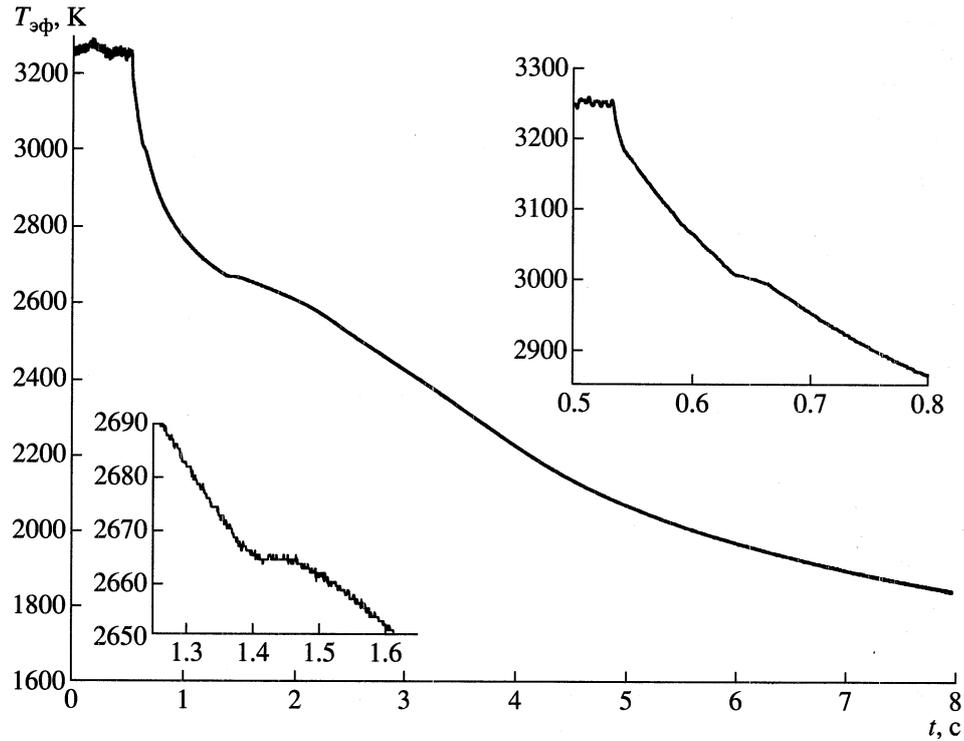


Рис. 10. Изменение эффективной температуры $T_{эф1}$ в процессе охлаждения расплава чистого оксида циркония. Время нагрева при плотности теплового потока ~ 1000 Вт/см² – 2 мин.

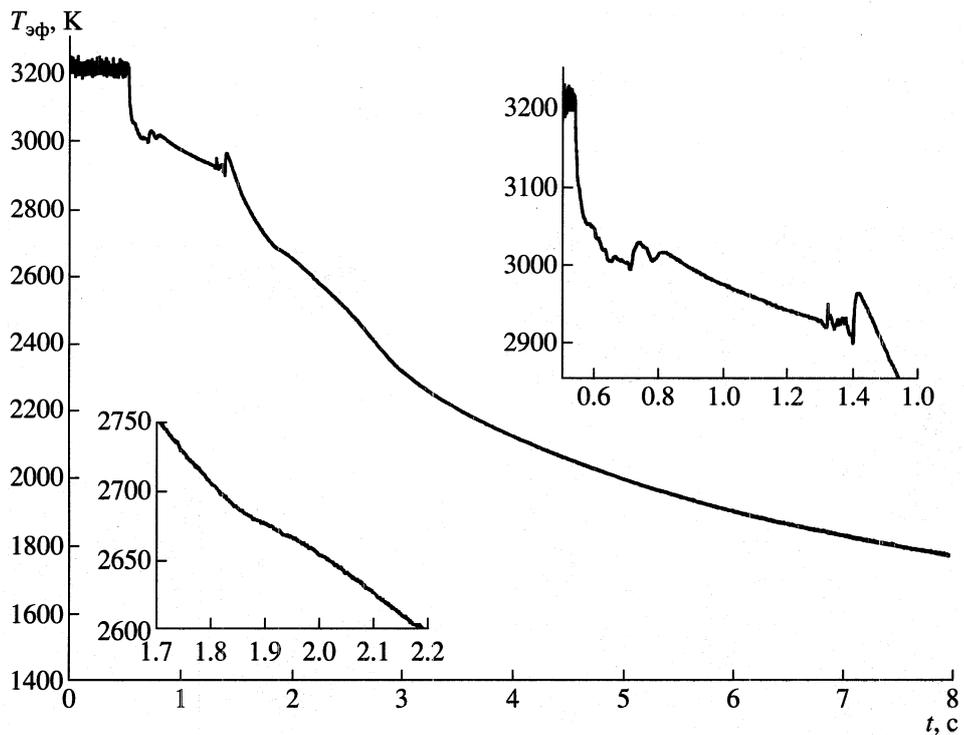


Рис. 11. Изменение эффективной температуры $T_{эф1}$ в эксперименте с чистым оксидом циркония, где наблюдался выброс. Время нагрева при плотности теплового потока ~ 980 Вт/см² – 2 мин.

чистым оксидом циркония. Помимо короткого слегка наклонного плато при $T_{эф1} \approx 3000$ К, обусловленного затвердеванием, на термограмме $T_{эф1}(t)$ наблюдается второе плато при $T_{эф1} \approx 2664$ К, обусловленное переходом из кубической модификации в тетрагональную. Оба этих плато в большем масштабе показаны на вставках. Для другого аналогичного эксперимента температуры на плато, связанные с этими фазовыми переходами, соответственно равны 2990 и 2659 К. Эти величины несколько выше, чем рекомендуемые в известном справочнике [12], где приведены значения 2985 ± 15 и 2620 ± 20 К, полученные на основании обобщения имеющихся экспериментальных данных. Однако эти различия несущественны и могут быть обусловлены как погрешностью самих температурных измерений, так и погрешностью величины поправки на отражение, а также влиянием неизомеричности слоя, излучение из которого приходит к пирометру.

При кристаллизации расплава чистого оксида циркония в одном из трех проведенных экспериментов наблюдался, как и при кристаллизации ZrO_2 - Y_2O_3 , выброс расплава через затвердевшую корку (рис. 11). При этом "плато" кристаллизации было очень неровным, а выброс происходил примерно через 1 с от начала кристаллизации. Затвердевший выброс представлял собой сферу диаметром около 2 мм с толщиной стенки примерно 0.13 мм. Анализ излома стенки этой сферы позволил заключить, что кристаллизация происходила очень быстро, так как зерна сильно вытянуты по радиусу в направлении кристаллизации. Тончайший поверхностный слой, в котором скорость охлаждения была максимальной, мог быть аморфным. Таким образом, эксперименты с чистым оксидом циркония подтвердили, что выброс в процессе кристаллизации не является исключительно свойством расплава бинарной системы ZrO_2 - Y_2O_3 . Это явление, по-видимому, характерно и для оксида циркония и связано с выделением газов, растворенных в расплаве, одним из которых может быть содержащийся в воздухе азот. Аналогичное явление происходило в процессе образования сфер из порошка ZrO_2 - Y_2O_3 в воздушной плазме [13], где было получено, что после термообработки порошка в воздушной плазме сферические капли расплава кристаллизовались в виде пустотелых сфер.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Процесс быстрой кристаллизации ZrO_2 -8 мол. % Y_2O_3 при свободном охлаждении бассейна с расплавом, в основном, имеет одинаковый характер как для слоя расплава сравнительно малых толщин (до 500 мкм), так и для более толстого слоя (порядка 2 мм), несмотря на различие в скорости охлаждения перед началом кристаллиза-

ции, которое составляло около 25%. Кристаллизация начинается на обеих границах расплава, фронты кристаллизации движутся навстречу друг другу, на фронтах выделяются растворенные в расплаве газы и создаваемое при этом в образующейся полости высокое давление приводит к растрескиванию внешней корки и выбросу расплава из части, еще не успевшей закристаллизоваться. Процесс быстрой кристаллизации чистого оксида циркония имеет аналогичный характер.

Возможно, выделение растворенных газов на фронте кристаллизации является типичным для тугоплавких оксидов, например, при медленной кристаллизации оксида алюминия оно наблюдалось в экспериментах [11], где, однако, не происходило растрескивания кристалла. Возможность растрескивания затвердевшей корки при быстрой кристаллизации необходимо принимать во внимание при лазерной обработке керамик с целью создания на поверхности тонкого оплавленного беспористого слоя.

В связи с тем, что есть определенные различия в полях температур, формирующихся в процессе кристаллизации, в величинах эффективных температур фазового перехода также наблюдаются отличия. Поэтому на основе измеренных таким образом значений действительные температуры затвердевания (солидуса и ликвидуса) определяются лишь приближенно. Более точные значения могут быть найдены при условии создания вблизи поверхности почти изотермического слоя, в котором идет процесс кристаллизации. Методика таких измерений и полученные результаты будут представлены в следующей публикации.

Работа выполнялась при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 01-02-16049).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Акопов Ф.А., Вальяно Г.Е., Воробьев А.Ю. и др. Терморadiационные характеристики керамики из кубического ZrO_2 , стабилизированного Y_2O_3 , при высоких температурах // ТВТ. 2001. Т. 39. № 2. С. 263.
2. Петров В.А., Чернышов А.П. Быстрое затвердевание расплава ZrO_2 -18 мол. % CaO // ТВТ. 1999. Т. 37. № 4. С. 565.
3. Ingel R.P., Lewis D., Behder B.A., Semken S.C. Properties and Microstructure of Rapidly Solidified Zirconia - Based Ceramic Alloys. In: Advances in Ceramics. V.24A. Science and Technology of Zirconia III / Eds. Somiya S., Yamamoto N., Yanagida H. Westerville: Amer. Ceram. Soc., 1988. P. 385.
4. Shiesh J.H., Wu S.T. Rapid Solidification of Plasma-Sprayed Ceramic Coating Melting by a CO_2 Laser // Appl. Phys. Lett. 1991. V. 59. № 12. P. 1512.
5. Petrov V.A., Titov V.E., Vorobyev A.Yu. Numerical Simulation of Concentrated Laser Radiation Heating of Refractory Oxides // High Temp. - High Press. 1999. V. 31. P. 267.

6. Лин Цзу-сян, Юй Хуй-цзюнь. Исследование фазового равновесия систем Ln_2O_3 (редкоземельных окислов) – ZrO_2 // Журн. Китайского силикатного о-ва. 1965. Т. 4. № 1. С. 22.
7. Rouanet A. Diagrammes de solidification et diagrammes de phases de haute temperature des systemes zircone-oxyde d'ytterbium // C.R. Acad. Sc. Paris. Ser. C. 1968. Т. 267. № 23. S. 1581.
8. Nouguchi T., Mizuno M., Yamada T. The Liquidus Curve of the ZrO_2 – Y_2O_3 System as Measured by Solar Furnace // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1970. V. 43. № 8. P. 2614.
9. Du Y., Jim Z., Huang P. Thermodynamic Assessment of the ZrO_2 – $\text{YO}_{1.5}$ System // J. Amer. Ceram. Soc. 1991. V. 74. № 7. P. 1569.
10. Wood D.L., Nassau K. Refractive Index of Cubic Zirconia Stabilized with Yttria // Appl. Optics. 1982. V. 21. № 16. P. 2978.
11. Чернов А.А., Гиваргизов Е.Н., Багдасаров Х.С. и др. Современная кристаллография. Т. 3. М.: Наука, 1980. С. 339.
12. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Т. 4 / Под ред. Глушко В.П. М.: Наука, 1982. С. 124.
13. Красулин Ю.Л., Асонов А.Н., Баринов С.М. и др. Пористая конструкционная керамика. М.: Металлургия, 1980. 100 с.