

Д. т. н. А. В. Хмелёв (✉)

Институт силикатных материалов Рижского технического университета, г. Рига, Латвия

УДК 666.762.14+666.762.52:666.3.04

СВОЙСТВА МУЛЛИТОЦИРКОНИЕВОЙ КЕРАМИКИ, СПЕЧЕННОЙ ТРАДИЦИОННЫМ СПОСОБОМ ИЗ ПОРОШКОВ, ПОЛУЧЕННЫХ В ХОДЕ ГОРЕНИЯ

Показаны результаты исследования развития кристаллических фаз, распределения пор и частиц порошков по размерам. Порошки получены методом горения на водной основе с использованием смеси растворов нитратов металлов, SiO_2 (аэросила), окислителя и различных топлив. Приведены результаты образования кристаллических фаз, распределения по размерам пор, кажущейся плотности, степени спекания и физико-механических свойств образцов, спеченных из полученных порошков без добавки и с добавкой глины традиционным способом при 1300–1500 °С. Образовавшиеся при горении карбамида и лимонной кислоты порошки характеризуются развитой муллитизацией и кристаллизацией тетрагональной фазы ZrO_2 , формированием пор относительно крупных и крупных размеров, образованием мелко- и среднedisперсных частиц. Образцы, спеченные из таких порошков с добавкой глины в диапазоне 1300–1500 °С, характеризуются развитой кристаллизацией фаз, наибольшими кажущейся плотностью, степенью спекания и показателями физико-механических свойств в отличие от образцов, спеченных из аналогичных порошков без глины, и образцов, спеченных из полученных при горении глюкозы и сахарозы порошков с глиной.

Ключевые слова: процесс горения, муллитоциркониевые порошки, добавка глины, традиционное спекание, керамика, свойства.

В настоящее время получение мелкодисперсных исходных порошков с узким распределением в них размеров частиц и развитой площадью поверхности является основной задачей для улучшения фазового состава, значений кажущейся плотности, степени спекания и показателей физико-механических свойств муллитоциркониевой керамики [1, 2]. В то же время для получения таких порошков применяется метод помола [2, 3] и используются современные (нетрадиционные) методы синтеза, например золь-гель [4], гидротермальный синтез [5], процесс горения [6–8]. В данных условиях свойства получаемых порошков регулируются условиями синтеза [4–8].

При всех перечисленных химических способах получения муллитовых и муллитоциркониевых порошков непосредственно в ходе горения происходят кристаллизация образующихся в порошке фаз, рыхление (порообразование) и крошение получаемого порошка [6–8].

Получение порошков с данными свойствами возможно через регулирование соотношения нитрата металла (окислителя) и топлива [6, 7], при использовании сильноэкзотермического

топлива [7, 9], применении активного внешнего окислителя [10–12] и избыточного количества топлива [12].

В результате полученные муллитовые и муллитоциркониевые порошки характеризуются интенсивной кристаллизацией муллитовой и тетрагональной фаз ZrO_2 , формированием пор среднего и крупного размеров (примерно до 85 мкм), мелкодисперсных частиц (10–35 мкм) [6, 8, 12]. Одновременно в получаемых муллитоциркониевых порошках формируются агломераты, состоящие из спеченных между собой частиц [7, 9, 12].

Формирование плотных керамических образцов в ходе спекания из порошков, полученных методом горения, связано с диффузией вещества в образовавшиеся при рыхлении порошка поры, их заполнением и реакционной способностью образовавшихся при крошении порошка частиц [6, 7, 12].

В полученной из полидисперсных порошков традиционным способом при 1200–1400 °С муллитовой керамике происходит дополнительная кристаллизация муллитовой фазы, образование достаточно плотной микроструктуры [8]. Это способствует увеличению кажущейся плотности и предела прочности при сжатии образцов [8, 9, 12]. В то же время для стимулирования спекания муллитовых порошков и улучшения физико-механических свойств получаемых материалов эффективно использование добавки оксида ит-



А. В. Хмелёв

E-mail: aleksejs_hmelovs@ktf.rtu.lv

трия, оксида циркония в сочетании с традиционным и горячим изостатическим спеканием [11].

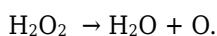
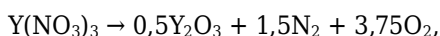
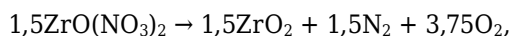
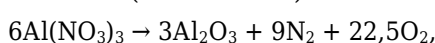
В свою очередь, муллитциркониевая керамика, полученная традиционным спеканием при 1400–1600 °С из мелкодисперсных порошков, характеризуется интенсивной кристаллизацией муллитовой и тетрагональной ZrO₂ фаз. Однако в такой керамике образуется побочная кристаллическая фаза — циркон [6]. При этом муллитциркониевая керамика имеет различные значения кажущейся плотности и степени спекания в зависимости от соотношения образовавшихся кристаллических фаз и температуры спекания [6].

Цель данной работы — получение муллитциркониевых керамических порошков методом горения на водной основе из смеси соответствующих растворов нитратов металлов, SiO₂ (аэросила) с применением раствора окислителя и растворов различных топлив, изучение развития кристаллических фаз, распределения размеров пор и частиц в порошках в зависимости от условий синтеза, изучение влияния температуры спекания и добавки глины в диапазоне 1300–1500 °С на формирование кристаллических фаз, а также распределения пор по размерам, изменения кажущейся плотности, степени спекания и физико-механических свойств образцов.

Исходные компоненты для получения муллитциркониевых керамических порошков и их характеристика указаны в табл. 1.

Глина, используемая в спекаемой исходной смеси компонентов, характеризуется средними химическим и минеральным составами. Химический состав, мас. %: SiO₂ 50,5, Al₂O₃ 20,8, Fe₂O₃ 7,5, TiO₂ 1,2, CaO 1,9, MgO 3,6, K₂O/Na₂O 6,0/1,8, вода, органические примеси 6,7. Минеральный состав, мас. %: иллит Al_{2-x}(OH)₂[(Si,Al)₂O₅]₂ · K_{0,5}(H₂O)_n 60, кварц SiO₂ 18, кальцит CaCO₃ 3,5, гётит α-FeOOH 7, каолинит Al₂(OH)₄[Si₂O₅] 4,8, вода, органические примеси 6,7.

Реакции распада соответствующих нитратов металлов (окислителей) и внешнего окислителя:



Общий объем кислорода при распаде окислителей 22,5 + 3,75 + 3,75 + 0,5 = 30,5. Количество кислорода, необходимого для горения одной части конкретного топлива, и количество частей топлива для процесса горения указаны в табл. 2.

Общие уравнения реакций в ходе горения для получения муллитциркониевых порошков показаны в табл. 3. Соотношения, общее количество частей и масса исходных компонентов для процесса горения с получением муллитциркониевых порошков приведены в табл. 4. Температура, развивающаяся в ходе горения в зависимости от применяемого топлива, приведена ниже:

Состав.....	I	II	III	IV
Температура горения ±10, °С.....	~1327,5	1290,75	1225,35	1195,30

Таблица 1. Характеристика исходных компонентов

Исходные компоненты	Фирма-производитель	Степень чистоты, %
Al(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O	Aldrich, Бельгия	98,0
SiO ₂ (аэросил)	Merck, Германия	99,0
ZrO(NO ₃) ₂ · 2H ₂ O	Acros Organics, Бельгия	99,5
Y(NO ₃) ₃ · 6H ₂ O	Acros Organics, Бельгия	99,5
H ₂ O ₂	Aldrich, Бельгия	98,5
Глина	Месторождение Лиепас, Латвия	58,5
CO(NH ₂) ₂	Acros Organics, Бельгия	98,5
C ₆ H ₈ O ₇	Aldrich, Бельгия	99,0
C ₆ H ₁₂ O ₆	Merck, Германия	99,0
C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	Aldrich, Бельгия	99,5

Таблица 2. Реакции горения топлива

Количество кислорода для горения одной части топлива	Количество частей топлива, потребляемых в ходе синтеза горения
CO(NH ₂) ₂ + 1,5O ₂ → CO ₂ + N ₂ + 2H ₂ O	20,3CO(NH ₂) ₂ + 30,45O ₂ → 20,3CO ₂ + 20,3N ₂ + 40,6H ₂ O (+ 0,05O ₂)
C ₆ H ₈ O ₇ + 4,5O ₂ → 6CO ₂ + 4H ₂ O	6,7C ₆ H ₈ O ₇ + 30,15O ₂ → 40,2CO ₂ + 26,8H ₂ O (+ 0,35O ₂)
C ₆ H ₁₂ O ₆ + 6O ₂ → 6CO ₂ + 6H ₂ O	5,08C ₆ H ₁₂ O ₆ + 30,48O ₂ → 30,48CO ₂ + 30,48H ₂ O (+ 0,02O ₂)
C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ + 12O ₂ → 12CO ₂ + 11H ₂ O	2,54C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ + 30,48O ₂ → 30,48CO ₂ + 27,94H ₂ O (+ 0,02O ₂)

Таблица 3. Общие уравнения реакций в ходе горения

Состав	Общее уравнение реакции
I	6Al(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O + 2SiO ₂ + 1,5ZrO(NO ₃) ₂ · 2H ₂ O + Y(NO ₃) ₃ · 6H ₂ O + 20,3CO(NH ₂) ₂ + H ₂ O ₂ → Al ₆ Si ₂ O ₁₃ + 1,5ZrO ₂ + 0,5Y ₂ O ₃ + 20,3CO ₂ + 32,3N ₂ + 104,6H ₂ O (+ 0,05O ₂)
II	6Al(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O + 2SiO ₂ + 1,5ZrO(NO ₃) ₂ · 2H ₂ O + Y(NO ₃) ₃ · 6H ₂ O + 6,7C ₆ H ₈ O ₇ + H ₂ O ₂ → Al ₆ Si ₂ O ₁₃ + 1,5ZrO ₂ + 0,5Y ₂ O ₃ + 40,2CO ₂ + 12N ₂ + 90,8H ₂ O (+ 0,35O ₂)
III	6Al(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O + 2SiO ₂ + 1,5ZrO(NO ₃) ₂ · 2H ₂ O + Y(NO ₃) ₃ · 6H ₂ O + 5,08C ₆ H ₁₂ O ₆ + H ₂ O ₂ → Al ₆ Si ₂ O ₁₃ + 1,5ZrO ₂ + 0,5Y ₂ O ₃ + 30,48CO ₂ + 12N ₂ + 94,48H ₂ O (+ 0,02O ₂)
IV	6Al(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O + 2SiO ₂ + 1,5ZrO(NO ₃) ₂ · 2H ₂ O + Y(NO ₃) ₃ · 6H ₂ O + 2,54C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ + H ₂ O ₂ → Al ₆ Si ₂ O ₁₃ + 1,5ZrO ₂ + 0,5Y ₂ O ₃ + 30,48CO ₂ + 12N ₂ + 91,94H ₂ O (+ 0,02O ₂)

Таблица 4. Соотношение, общее количество частей и масса исходных компонентов

Состав	Соотношение частей исходных компонентов	Общее количество частей исходных компонентов	Масса исходных компонентов в смеси (10 г) для одной стадии синтеза, г
I	6:2 : 1,5 : 1 : 20,3 : 1	31,8	1,9 : 0,63 : 0,47 : 0,314 : 6,38 : 0,314
II	6 : 2 : 1,5 : 1 : 6,7 : 1	18,2	3,3 : 1,1 : 0,82 : 0,55 : 3,7 : 0,55
III	6:2 : 1,5 : 1 : 5,08 : 1	16,58	3,62 : 1,21 : 0,905 : 0,603 : 3,06 : 0,603
IV	6:2 : 1,5 : 1 : 2,54 : 1	14,04	4,3 : 1,42 : 1,07 : 0,712 : 1,81 : 0,712

Увеличение интенсивности горения топлива от сахарозы к карбамиду способствует развитию наибольшего теплового эффекта, а значит, повышению температуры горения.

Схема приготовления водных растворов исходных компонентов, инициации, проведения процесса горения и изучения свойств порошков показана на рис. 1, схема приготовления, спекания традиционным способом порошков, полученных из СВС-продуктов, и изучения свойств образцов — на рис. 2.

Состав кристаллических фаз в полученных методом горения порошках и спеченных из них образцах определяли рентгенодифракционным методом (модель PANalytical X'Pert PRO) с Cu K_α -излучением, интервалом сканирования $2\theta = 10 \div 70^\circ$, скоростью вращения гониометра $2^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Распределение пор по размерам в полученных порошках и спеченных образцах, их содержание определяли ртутным порозиметром

«Pore Master 33 Quantochrome Instruments», распределение частиц по размерам и их содержание в полученных порошках — лазерным гранулометром «Analysette 22 NanoТес».

Температуру горения определяли оптическим пирометром «Сусlops 300 AF» со встроенной в него термопарой.

Кажущуюся плотность образцов, определяемую методом гидростатического взвешивания (метод Архимеда), рассчитывали по формуле

$$\rho_{\text{каж}} = m_0/m_1,$$

где $\rho_{\text{каж}}$ — кажущаяся плотность, $\text{г}/\text{см}^3$; m_0 — масса сухого образца, г; m_1 — масса образца, насыщенного водой в водной среде ($T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$, $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \text{ г}/\text{см}^3$).

Степень спекания образцов рассчитывали по формуле

$$K = \frac{\rho_{\text{каж}}}{\rho_{\text{ист}}} \cdot 100,$$

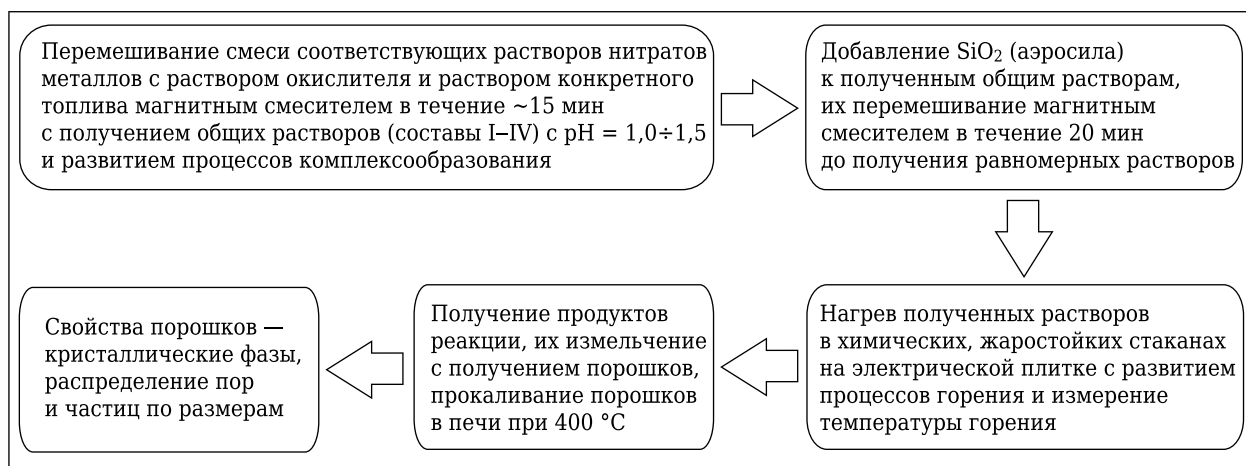


Рис. 1. Схема получения СВС-продуктов из водных растворов исходных компонентов и свойства порошков

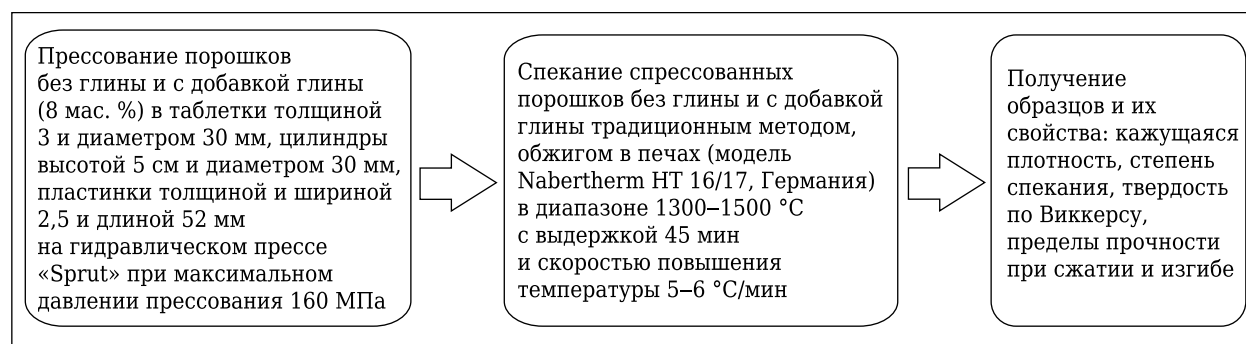


Рис. 2. Схема приготовления и традиционного спекания порошков с получением образцов

где K — степень спекания, %; $\rho_{\text{каж}}$ — кажущаяся плотность, г/см³; $\rho_{\text{ист}}$ — истинная плотность, г/см³ ($\rho_{\text{ист}} = 2,85$ г/см³).

Твердость образцов по Виккерсу определяли методом вдавливания в испытуемый керамический образец правильной четырехгранной алмазной пирамиды с углом 136° между противоположными гранями при времени выдержки 10–15 с. В качестве экспериментальной установки для определения твердости по Виккерсу применяли оборудование модели «MicroDuomat 3500». Твердость по Виккерсу вычисляли путем деления нагрузки P на площадь поверхности полученного пирамидального отпечатка по формуле $HV = P/S = 1,8544P/d^2$,

где HV — твердость по Виккерсу, ГПа; P — нагрузка, приложенная на поверхность испытуемого образца алмазной пирамидой, кгс (нагрузка составляла 5 кгс, 1 кгс = 10 Н); S — площадь поверхности полученного пирамидального отпечатка, мм²; d — длина диагонали, измеренная на площади поверхности полученного пирамидального отпечатка, мм.

Площадь поверхности полученного пирамидального отпечатка рассчитывали по формуле $S = d^2/2\sin(136^\circ/2) = d^2/1,8544$.

Предел прочности при сжатии образцов определяли с использованием оборудования модели «TONI Technik». Применяли керамические образцы цилиндрической формы высотой ~5 см и диаметром 30 мм с предварительно отшлифованными (плоскопараллельными) поверхностями. Скорость нагрузки на образец в ходе испытания составляла 0,5 Н/(мм²·с).

Предел прочности при изгибе образцов определяли трехточечным методом с использованием оборудования модели «ZWICK/ROEL BDO - FB20TN».

Расчет предела прочности при изгибе проводили по формуле

$$\sigma_f = 3F(l - 2x)/2bh^2,$$

где σ_f — напряжение при испытании на изгиб, МПа; F — нагрузка, приложенная к образцу, кг/см² (1 кг/см² = 0,1 МПа); l — длина образца, мм; x — расстояние между двумя взаимно параллельными опорами, мм; b — ширина образца, мм; h — толщина образца, мм.

Развитие кристаллических фаз в порошках, полученных в ходе горения, показано на рис. 3.

Порошки, полученные при горении карбамида и лимонной кислоты (составы I, II), характеризуются интенсивной кристаллизацией и структурированием муллитовой фазы. По мере развития интенсивного горения данных топлив увеличивается скорость распада нитрата алюминия, образующийся Al_2O_3 не успевает кристаллизоваться или его кристаллизация происходит лишь минималь-

но с образованием аморфного (полуаморфного) оксида алюминия и формированием аморфного SiO_2 . В результате муллитизация происходит через взаимодействие аморфных фаз Al_2O_3 и SiO_2 с последующей кристаллизацией образующейся фазы. Аналогично происходят кристаллизация и структурирование тетрагонального ZrO_2 (см. рис. 3). На муллитизацию и развитие тетрагонального ZrO_2 влияет также активная диффузия оксида иттрия с полным формированием твердого раствора замещения ZrO_2 соответственно.

В порошках, полученных при горении глюкозы и сахарозы, наблюдается меньшая интенсивность кристаллизации и структурирования муллитовой фазы с формированием корундовой фазы и кристобалита (составы III, IV). Это связано с более постепенным развитием горения этих топлив, в результате чего распад нитрата алюминия происходит с меньшей скоростью, способствуя кристаллизации образующегося Al_2O_3 и одновременному формированию кристаллического SiO_2 , развитию муллитизации через взаимодействие данных кристаллических фаз. Это соответствует процессу твердофазных реакций.

Авторами работы [11] отмечается, что образующаяся при горении алюмосиликатная фаза соответствует общей стехиометрии $x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, где $x = 1 \div 4$ в зависимости от температуры горения. В данном случае наиболее возможные стехиометрии алюмосиликатных фаз (муллита) в полученных порошках с учетом температуры горения следующие: составы I, II — $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, состав III — $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, состав IV — $1,5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$. При этом в порошке, полученном при горении глюкозы, наблюдается меньшее количество фаз $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и SiO_2 (состав III) в отличие от их содержания в порошке, полученном при горении сахарозы (состав IV). С другой стороны, муллитизация через твердофаз-

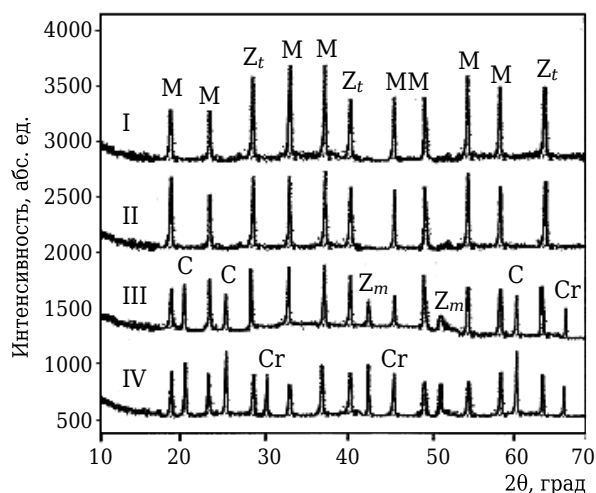


Рис. 3. Составы I–IV кристаллических фаз порошков, полученных в ходе горения: М — алюмосиликатная фаза (муллит) $x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$; Z_m — моноклинный ZrO_2 ; Z_t — тетрагональный ZrO_2 ; С — корунд $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$; Cr — кристобалит SiO_2

ные реакции в ходе синтеза горения способствует образованию алюмосиликатных фаз нестехиометрического состава в порошках (составы III, IV).

В то же время интенсивность образовавшейся тетрагональной фазы ZrO_2 при горении данных топлив различна и более выражена в порошке, полученном при горении глюкозы (состав III). Это объясняется более активной диффузией катионов иттрия в ходе горения и большим их содержанием в образующемся при горении твердом растворе замещения ZrO_2 . Исходя из интенсивности тетрагонального ZrO_2 , можно говорить о не полностью сформировавшемся при горении твердом растворе замещения ZrO_2 в порошках (см. рис. 3, составы III, IV) в отличие от аналогичного раствора ZrO_2 в порошках, полученных при горении карбамида и лимонной кислоты (см. рис. 3, составы I, II).

Распределение размеров пор, частиц и их содержание в полученных порошках (составы I–IV) в зависимости от интенсивности горения топлива приведены в табл. 5.

Порошки, полученные при горении карбамида и лимонной кислоты, характеризуются большим содержанием пор относительно крупных (50–70 мкм) и крупных (80–90 мкм) размеров (см. табл. 5). Это связано с большей интенсивностью газовой выделением при сгорании данных топлив. Порошки, полученные при горении глюкозы и сахарозы, характеризуются значительным количеством пор средних (20–40 мкм) и мелких (<20 мкм) размеров.

Распределение по размерам частиц порошков, полученных при горении карбамида и лимонной кислоты, характеризуется повышенным количеством частиц мелких (≤ 5 и 5–10 мкм) и средних (10–50 мкм) размеров (см. табл. 5). Однако в порошках присутствует некоторое количество относительно крупных (60–70 мкм) и крупных частиц (80–95 и >95 мкм). По-видимому, такие частицы являются агломератами, состоящими из спеченных в

ходе синтеза горения мелких частиц. Формирование частиц мелких и средних размеров объясняется большим давлением газов при их интенсивном выделении в ходе сгорания данных топлив.

В порошках, полученных при горении глюкозы и сахарозы, наблюдается значительное количество частиц средних (10–50 мкм), относительно крупных и крупных размеров. При этом в порошке, полученном при горении глюкозы, больше частиц средних размеров, чем относительно крупных и крупных, в отличие от порошка, полученного при горении сахарозы.

Влияние температуры спекания на развитие фазового состава образцов, спеченных из СВС-порошков без глины и с добавкой глины, показано на рис. 4.

В образцах, спеченных из порошков без глины, развитие муллитовой и тетрагональной ZrO_2 фаз незначительно зависит от роста температуры. Однако большая интенсивность развития муллитовой и тетрагональной ZrO_2 фаз с повышением температуры (см. рис. 4, составы I, II) наблюдается в образцах, спеченных из порошков с добавкой глины.

В образцах, спеченных из порошка с добавкой глины, с ростом температуры (см. рис. 4, состав III) происходит более интенсивное развитие муллитовой и тетрагональной ZrO_2 фаз, чем в образцах, спеченных из аналогичного порошка без глины. Муллитизации с повышением температуры способствуют: диффузия части катионов иттрия, не входящих в состав твердого раствора замещения ZrO_2 (см. рис. 3, состав III), через расплав; распад алюмосиликатной фазы нестехиометрического состава (см. рис. 3, состав III) с образованием муллита, близкого к стехиометрическому соотношению входящих в него компонентов (3 : 2) [6, 11]; образование легкоплавких эвтектик на основе остаточных фаз $\alpha-Al_2O_3$ и SiO_2 (см. рис. 3, состав III) и добавки глины. Неполное формирование при горении твердого раствора замещения ZrO_2 способствует с ростом температуры диффузии части катионов иттрия при спекании порошков, стабилизации раствора ZrO_2 и кристаллизации тетрагональной фазы ZrO_2 .

Интенсивность развития муллитовой и тетрагональной ZrO_2 фаз в образцах, спеченных из порошка с глиной (см. рис. 4, состав IV), связана с вышеуказанными факторами. Однако кристаллизация этих фаз меньше, чем в образцах, спеченных из другого порошка с добавкой глины (см. рис. 4, состав III).

При этом в образцах, спеченных из порошков без глины и с добавкой глины в диапазоне 1300–1500 °C (см. рис. 4, составы III, IV), наблюдается формирование циркона. Циркон образуется через распад алюмосиликатных фаз нестехиометрического состава в интервале 1300–1400 °C с выделением SiO_2 [6, 11], его реакцией с моноклинным ZrO_2 и при взаимодействии остаточной

Таблица 5. Распределение размеров пор, частиц и их количество в порошках

Показатели	Состав			
	I	II	III	IV
Распределение пор, %, по размерам, мкм:				
<20	11,5	13,7	27,7	30,4
20–40	17,7	19,3	41,6	44,7
50–70	36,5	37,2	22,8	19,7
80–90	27,8	25,6	7,9	5,2
>95	6,5	4,2	–	–
Распределение частиц, %, по размерам, мкм:				
<5	13,5	10,6	6,9	3,2
5–10	21,7	18,2	11,8	7,2
10–20	27,5	23,8	17,9	13,5
30–50	20,7	21,6	23,8	11,6
60–70	7,6	16,7	21,8	26,9
80–95	7,7	5,6	11,7	29,3
>95	1,3	3,5	6,1	8,3

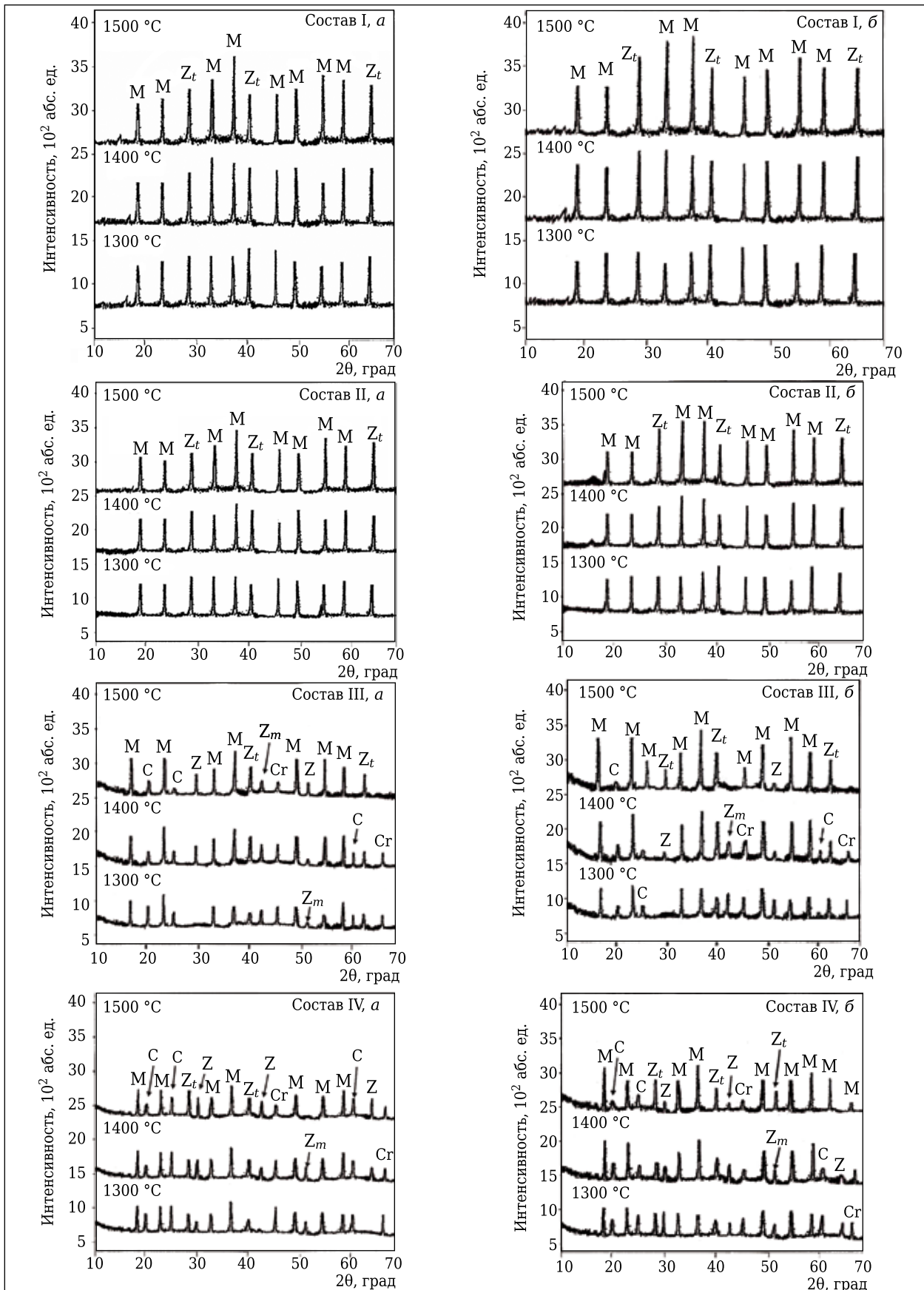
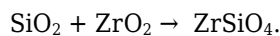


Рис. 4. Состав кристаллических фаз образцов, спеченных из СВС-порошков (составы I–IV) при 1300–1500 °С, без глины (а) и с добавкой глины (б): М — муллит $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$; Z_m — моноклинный ZrO_2 ; Z_t — тетрагональный ZrO_2 ; С — корунд $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$; Cr — кристобалит SiO_2 ; Z — циркон ZrSiO_4

от синтеза горения кристаллической фазы SiO₂ (кристобалита) с моноклинным ZrO₂ в диапазоне 1400–1500 °С. В обоих случаях, образование фазы циркона происходит по уравнению реакции [6]



Конкретный способ формирования циркона при спекании порошков, по-видимому, зависит от отсутствия или наличия в них добавки глины. При спекании порошков без глины циркон образуется через вышеуказанные два вида химических превращений. При этом наблюдается различное развитие кристаллизации циркона в каждом из образцов, спеченных в диапазоне 1300–1500 °С (см. рис. 4, составы III, IV). На процесс влияют разные стехиометрии алюмосиликатных фаз (муллита) в полученных порошках (см. рис. 3) и интенсивность муллитизации при спекании порошков (см. рис. 4).

В свою очередь, при спекании порошков с добавкой глины (см. рис. 4, составы III, IV) снижается интенсивность формирования циркона через указанные химические превращения. Это обусловлено участием образовавшегося в ходе рас-

пада алюмосиликатной фазы нестехиометрического состава SiO₂ и кристаллической фазы SiO₂ в возникновении легкоплавких эвтектик с компонентами глины. С другой стороны, такой эффект положительно влияет на муллитизацию образцов (см. рис. 4, составы III, IV), а значит, снижение интенсивности образования циркона происходит за счет роста муллитизации. В результате кристаллизация фазы циркона в образцах (см. рис. 4, составы III, IV) значительно различается, причем в одних образцах практически отсутствует циркон (см. рис. 4, состав III), а в других — только снижается интенсивность его образования с ростом температуры (см. рис. 4, состав IV).

Распределение пор по размерам и их содержание в образцах, спеченных из порошков без глины и с добавкой глины при 1300–1500 °С, показаны в табл. 6.

Образцы, спеченные из порошков без глины и с добавкой глины в температурном диапазоне 1300–1500 °С, характеризуются различными значениями кажущейся плотности и степени спекания (рис. 5).

Таблица 6. Распределение пор по размерам в полученных образцах

Показатели	Состав I			Состав II		
	температура спекания порошков без глины, °С					
	1300	1400	1500	1300	1400	1500
Распределение пор, %, по размерам, мкм:						
<20	8,75	6,3	3,9	10,5	8,4	4,7
20–40	13,5	10,7	7,7	16,9	13,5	9,3
50–70	30,1	26,2	23,7	34,2	30,4	27,9
80–90	23,5	19,5	16,7	23,7	20,8	19,0
>95	6,1	5,8	5,67	4,0	3,9	3,85
	Состав III			Состав IV		
	температура спекания порошков без глины, °С					
	1300	1400	1500	1300	1400	1500
<20	24,2	21,1	17,3	28,2	25,7	21,6
20–40	39,3	35,2	30,7	41,2	37,5	32,7
50–70	20,3	18,5	17,7	18,6	16,4	14,8
80–90	7,7	7,1	6,7	5,1	4,95	4,8
>95	–	–	–	–	–	–
	Состав I			Состав II		
	температура спекания порошков с добавкой глины, °С					
	1300	1400	1500	1300	1400	1500
Распределение пор, %, по размерам, мкм:						
<20	5,1	3,0	1,4	6,5	4,0	2,3
20–40	10,2	6,1	3,2	12,2	8,5	5,1
50–70	25,5	17,5	11,5	27,5	21,4	13,1
80–90	19,3	16,4	13,2	17,5	14,3	12,1
>95	5,8	5,2	4,85	3,85	3,7	3,2
	Состав III			Состав IV		
	температура спекания порошков с добавкой глины, °С					
	1300	1400	1500	1300	1400	1500
<20	18,2	14,1	10,1	24,2	20,7	17,0
20–40	30,7	23,7	17,5	35,2	29,5	25,3
50–70	16,1	14,3	11,2	14,6	11,5	9,5
80–90	6,9	6,1	5,1	4,8	4,4	4,2
>95	–	–	–	–	–	–

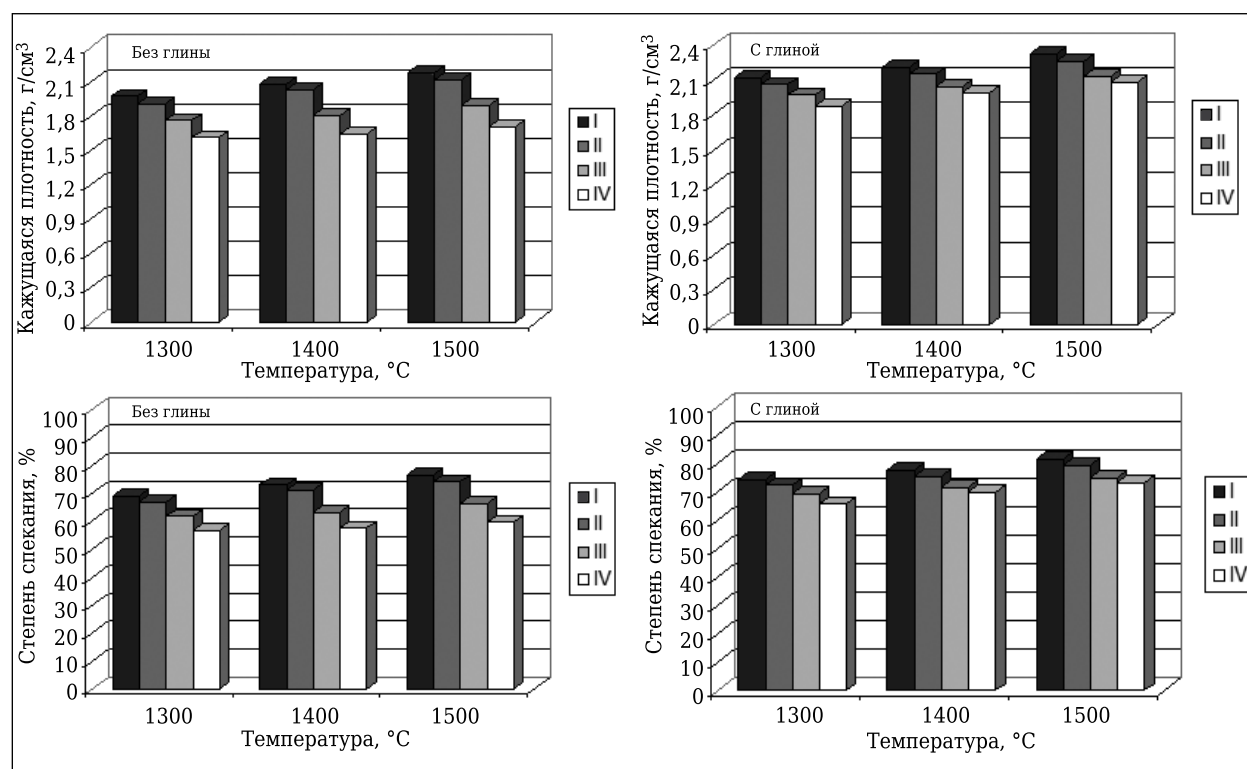


Рис. 5. Изменение кажущейся плотности и степени спекания образцов, спеченных из полученных методом горения порошков (составы I–IV) без глины и с добавкой глины в диапазоне 1300–1500 °C

Для образцов, спеченных из порошков без глины (составы I–IV), наблюдается неравномерное увеличение кажущейся плотности и степени спекания с повышением температуры. В целом это связано с тем, что диффузия вещества в ходе твердофазного спекания существенно зависит от температуры и в объеме спекаемого материала происходит неравномерно. Наибольший рост значений кажущейся плотности и степени спекания с повышением температуры наблюдается в образцах, спеченных из порошков, полученных при горении карбамида и лимонной кислоты (составы I, II). Это объясняется наличием в порошках частиц мелких и средних размеров (см. табл. 5), в результате чего уменьшается расстояние переноса вещества между частицами и его диффузии в поры. Происходит более полное заполнение мелких пор (<20 мкм), в большей мере заполнение средних пор (20–40 мкм) и незначительное заполнение относительно крупных пор (50–70 мкм) диффундирующим в них веществом (см. табл. 6).

Меньший рост кажущейся плотности и степени спекания показывают образцы, спеченные из порошков без глины (составы III, IV). С одной стороны, влияет меньшая активность частиц средних размеров, связанная с меньшей интенсивностью крошения порошка в ходе горения глюкозы и сахарозы, а с другой стороны, сказывается менее активная диффузия вещества между частицами относительно крупных (60–70

мкм) и крупных (80–95 и >95 мкм) размеров с учетом их количества (см. табл. 5). В результате в основном происходит заполнение мелких пор и части пор средних размеров (см. табл. 6). Однако больший рост кажущейся плотности и степени спекания с повышением температуры наблюдается в спеченных образцах состава III. Это связано с более развитой полидисперсностью порошка (см. табл. 5).

Образцы, спеченные из порошков (составы I–IV) с добавкой глины, показывают более равномерный рост кажущейся плотности и степени спекания с повышением температуры. Это связано с уменьшением вязкости образующегося расплава глины, что стимулирует более полную и равномерную диффузию вещества при жидкофазном спекании. Наиболее интенсивная диффузия вещества наблюдается при спекании образцов из порошков, полученных при горении карбамида и лимонной кислоты (составы I, II). Это объясняется стимулированием диффузии вещества между частицами в силу большей площади поверхности контакта между ними в присутствии расплава и ускоренной диффузией вещества через расплав с уменьшением его вязкости. В результате происходит практически полное заполнение средних пор, большей части относительно крупных (50–70 мкм) пор и части пор крупных (80–90 и свыше 95 мкм) размеров диффундирующим в них веществом с незначительным количеством мелких пор (см. табл. 6).

Кроме того, уменьшение вязкости расплава в некоторой степени может способствовать стягиванию частиц, особенно мелких и средних размеров, вокруг пор, способствуя уменьшению их объема, диффузии вещества в поры и их заполнению.

Наблюдается определенное увеличение и выравнивание кажущейся плотности и степени спекания образцов, спеченных из порошков составов III и IV с добавкой глины. Это связано с более интенсивной диффузией вещества через расплав в ходе активного взаимодействия мелко- и среднedisперсных частиц, при котором увеличивается интенсивность заполнения средних и части относительно крупных (50–70 мкм) пор (см. табл. 6). В то же время рост показателей относительно небольшой, поскольку заполнение пор диффундирующим в них через расплав веществом происходит также за счет взаимодействия крупнозернистых частиц (см. табл. 5).

Изменение кажущейся плотности и степени спекания образцов влияет на их твердость по Виккерсу, пределы прочности при сжатии и изгибе (рис. 6).

Образцы, спеченные из порошков составов I и II с добавкой глины, характеризуются наибольшими значениями твердости по Виккерсу, пределов прочности при сжатии и изгибе в отличие от аналогичных показателей свойств таких же образцов, спеченных без добавки глины. Это объясняется уменьшением количества мест локализации напряжений в межзеренном пространстве при сжатии и изгибе в силу кристаллизовавшейся при спекании порошков тетрагональной фазы ZrO_2 (см. рис. 4, составы I, II) и повышенной полидисперсности спекаемых порошков (см. табл. 5). В результате в данных областях образцов снижается образование и развитие микротрещин. Этому способствует также заполнение пор (см. табл. 6) диффундирующим

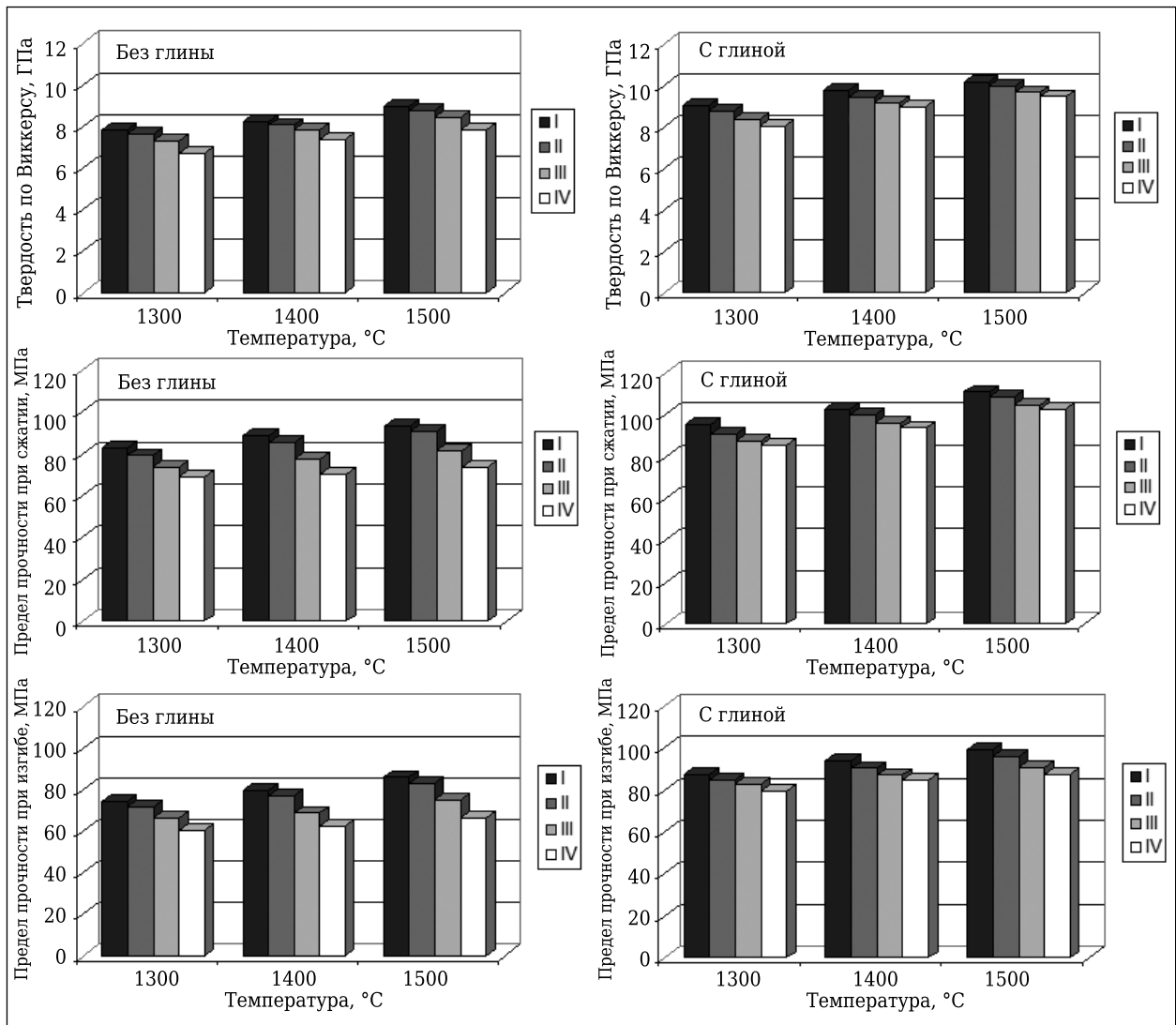


Рис. 6. Изменение твердости по Виккерсу и пределов прочности при сжатии и изгибе образцов, спеченных из порошков (составы I–IV) без глины и с добавкой глины в диапазоне 1300–1500 °C

в них веществом через уменьшение межграницных областей при спекании частиц.

Образцы, спеченные из порошков составов III, IV с добавкой глины, показывают более высокие значения физико-механических свойств, чем образцы, спеченные из аналогичных порошков без глины, но характеризующиеся меньшими показателями в отличие от образцов, спеченных из порошков составов I, II. С одной стороны, образование расплава в присутствии добавки глины стимулирует интенсивную кристаллизацию муллитовой и тетрагональной ZrO_2 фаз (см. рис. 4, состав III), а с другой стороны, влияние крупнозернистых частиц (см. табл. 5) и кристаллизация фазы циркона (состав IV) в межзеренном пространстве влияют на формирование внутренних напряжений и развитие микротрещин в образце [6]. Образование циркона между границами зерен, по-видимому, также влияет на диффузию вещества в поры и их заполнение (см. табл. 6). Это обуславливает меньшие значения степени спекания и показателей физико-механических свойств образцов (см. рис. 5, 6, состав IV).

Увеличение интенсивности горения топлива в направлении от сахарозы к карбамиду способствует муллитизации, образованию тетраго-

нального ZrO_2 , формированию пор относительно крупных и крупных размеров, образованию мелко- и среднедисперсных частиц в порошках.

Образцы, спеченные из полученных при горении карбамида и лимонной кислоты порошков с добавкой глины, характеризуются высокой интенсивностью муллитовой и тетрагональной ZrO_2 фаз и имеют более высокие значения кажущейся плотности и степени спекания по сравнению с показателями образцов, спеченных из аналогичных порошков без добавки глины при 1300–1500 °С. Достаточно высокая степень спекания образцов положительно влияет на показатели их физико-механических свойств.

Однако в образцах, спеченных из полученного при горении глюкозы порошка с добавкой глины, наблюдается более интенсивное развитие муллитовой фазы и тетрагональной фазы ZrO_2 в диапазоне 1300–1500 °С в отличие от образцов, спеченных из полученного при горении сахарозы порошка с добавкой глины. В последнем случае присутствует фаза циркона. Образцы, спеченные из полученного при горении глюкозы порошка с добавкой глины, имеют большие значения кажущейся плотности и степени спекания, что определяет их более высокие показатели физико-механических свойств с ростом температуры.

Библиографический список

1. **Lin, Y.** Fabrication of mullite composites by cyclic infiltration and reaction sintering / *Y. Lin, Y. Chen* // *Mat. Sci. Eng. A.* — 2001. — Vol. 298, № 1/2. — P. 179–186.
2. **Park, H. C.** Preparation of zirconia-mullite composites by an infiltration route / *H. C. Park, T. Y. Yang, S. Y. Yoon* // *Mat. Sci. Eng. A.* — 2005. — Vol. 405, № 1/2. — P. 2333–2338.
3. **Sahnoune, F.** Microstructure and sintering behaviour of mullite-zirconia composites / *F. Sahnoune, N. Saheb, M. Chegaar* [et al.] // *Mat. Sci. For.* — 2010. — Vol. 638–642, № 1. — P. 979–984.
4. **Hartmut, S.** Mullite / *S. Hartmut, S. Komarneni.* — USA, 2006. — 509 p.
5. **Kaya, C.** Nanostructured ceramic powder by hydrothermal synthesis and their application / *C. Kaya, J. He, X. Gu* [et al.] // *Microporous and mesoporous materials.* — 2002. — Vol. 54, № 1/2. — P. 37–49.
6. **Chandran, R.** Combustion synthesis and properties of mullite-zirconia composites / *R. Chandran, K. Patil, G. Chandrappa* // *J. Mat. Sci.* — 1996. — Vol. 31, № 21. — P. 5773–5779.
7. **Olga, B.-M.** Synthesis of mullite powders through a suspension combustion process / *B.-M. Olga, R.*

- Moreno, M. Colomer* // *J. Amer. Ceram. Soc.* — 2006. — Vol. 89, № 2. — P. 484–489.
8. **Olga, B.-M.** Colloidal behaviour of mullite powders produced by combustion synthesis / *B.-M. Olga* // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 2007. — Vol. 27, № 16. — P. 4751–4757.
9. **Ravindranathan, P.** Synthesis of lithium aluminate, mullite and coloured zirconia by a combustion process / *P. Ravindranathan, S. Komarneni, R. Roy* // *J. Mat. Sci. Let.* — 1993. — Vol. 12, № 6. — P. 369–371.
10. **Chandran, R.** A rapid combustion process for the preparation of crystalline mullite powders / *R. Chandran, K. Patil* // *Mat. Let.* — 1990. — Vol. 10, № 6. — P. 291–295.
11. **Chandran, R.** Sintering and microstructural investigations on combustion processed mullite / *R. Chandran, B. Chandrashekar, C. Ganguly* [et al.] // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 1996. — Vol. 16, № 8. — P. 843–849.
12. **Olga, B.-M.** Influence of combustion aids on suspension combustion synthesis of mullite powders / *B.-M. Olga, R. Moreno, M. Colomer* // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 2006. — Vol. 26, № 15. — P. 3365–3372. ■

Получено 10.12.14

© А. В. Хмелёв, 2015 г.