

Г. Седмале (✉), М. Рунданс, И. Шперберга, Я. Сетиня, А. Циммерс

Рижский технический университет,
Институт силикатных материалов, г. Рига, Латвия

УДК 666.762.14+666.762.5]:621.039.542.33

КЕРАМИКА СИСТЕМЫ МУЛЛИТ– ZrO_2 – $SiAlON$ В ПРОЦЕССЕ СПЕКАНИЯ В ПЛАЗМЕ ИСКРОВОГО РАЗРЯДА (SPS)

Приведены результаты исследований формирования керамики системы муллит– ZrO_2 – $SiAlON$ из оксидных смесей с добавкой нанопорошка $SiAlON$ в процессе спекания в плазме искрового разряда (Spark Plasma Sintering — SPS) в сравнении с характеристиками аналогичной керамики, полученной традиционным спеканием. Показано, что керамика, полученная в SPS-процессе (по сравнению с традиционным спеканием), характеризуется повышенными показателями плотности (3,10–3,32 г/см³), предела прочности при сжатии (295–305 МПа), а также высоким модулем эластичности (170–180 МПа) после 10 циклов термодара. Это обусловлено плотностью упаковки муллитовых формирований в микроструктуре спеченных образцов, в том числе включениями ZrO_2 кубической модификации.

Ключевые слова: керамика системы муллит– ZrO_2 – $SiAlON$, процесс спекания в плазме искрового разряда (SPS-процесс), нанопорошок $SiAlON$.

ВВЕДЕНИЕ

Муллитовая ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) керамика является одним из широко применяемых многофункциональных материалов в высокотемпературных технологических процессах. Ее отличительная особенность — сохранение высокой прочности при сжатии в окислительной атмосфере, в том числе при повышенных температурах и температурных перепадах [1–3]. Для керамики характерна также высокая устойчивость при работе в агрессивных средах. Совокупность этих и других свойств предопределяет дальнейшее применение такой керамики в высокотемпературных технологических процессах. Однако монолитная немодифицированная муллитовая керамика не всегда обеспечивает требуемые механические характеристики, в том числе эластичные, а также прочность на изгиб или излом.

Для придания муллитовой керамике таких свойств, как твердость, устойчивость к износу, высокий модуль эластичности вблизи температуры размягчения материала, используется добавка ZrO_2 , часто совместно с Y_2O_3 [4]. Известны работы, в которых — в основном для улучшения прочностных характеристик или снижения температуры спекания — используют другие добавки, такие как SiC , Si_3N_4 , иллитовая глина [5, 6].

Исследования композиций муллит– ZrO_2 – $SiAlON$ немногочисленны. Как известно [7], $SiAlON$ (силиций-алюминий-оксинитрид) в основном используется для реактивного синте-

за α - или β - $SiAlON$ -керамики, отличающейся удлиненной формой кристаллов в структуре и, следовательно, повышенной прочностью, особенно на излом. В публикации [8], например, приведены результаты исследования композиции муллит– $SiAlON$ – Al_2O_3 с основной целью — для повышения механической прочности и термостойкости синтезированной керамики.

Цель настоящей работы — исследование керамики системы муллит– ZrO_2 – $SiAlON$, сформированной при спекании в плазме искрового разряда (SPS — Spark Plasma Sintering), в сравнении с аналогичной керамикой, полученной традиционным реактивным спеканием.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исходные композиции готовили из химических чистых реактивов: $\gamma-Al_2O_3$, SiO_2 , ZrO_2 мон., Y_2O_3 . Соотношение массы Al_2O_3 и SiO_2 соответствовало стехиометрии этих оксидов в муллите. Добавка каждого оксида ZrO_2 и Y_2O_3 составляла 4,5 мас. %. В качестве модифицирующей добавки использован нанопорошок α - β - $SiAlON$ в количестве 1–5 мас. %. Смесь подвергали гомогенизации и помолу в планетарной лабораторной мельнице «RetschPM-100» в течение 10 ч с последующим определением дисперсности полученного порошка методом адсорбции азота (БЭТ) на приборе «Nova 1200e». Полученный порошок со средним размером частиц ≤ 200 нм использовали для изготовления образцов (цилиндров высотой 30–35 и диаметром 30 мм, дисков диаметром ~25 мм и стержней длиной 50 мм с площадью поперечного сечения 14–16 мм²) путем прессования на гидравлическом прессе «Sprut» под давлением 100–120 МПа.



Г. Седмале
E-mail: gsedmale@ktf.rtu.lv

Спекание традиционным способом проводили в печи «Nabertherm-3000» в атмосфере азота при максимальных температурах 1400–1500 °С, а нетрадиционным (SPS) — с использованием устройства «Sumimoto», Model SPS-825.CE, Dr. Sinter, Japan, при максимальной температуре 1400 °С. Степень спекания образцов оценивали по изменению относительной плотности, определенной с использованием метода Архимеда, и усадки согласно EN LVS 63-01: 2001.

Предел прочности при сжатии определяли по LVS EN 14617 с использованием устройства «Toni Technic», модель 2020, термостойкость — по ASTM C1525, модуль упругости — по ASTM E1876-01 (2006) с использованием устройства «Buzz-o-Sonic» (BuzzMac International, LLC, USA) с последующим расчетом по формуле $E = 0,9465\rho f^2 L^4 T_1 / t^2$, где E — модуль упругости, ГПа; ρ — плотность образца, г/см³; f — частота распространения звука, Гц; L — длина образца, мм; T_1 — поправочный фактор, который зависит от размеров образца; t — толщина образца, мм.

Микроструктуру и фазовый состав образца анализировали с использованием СЭМ (сканирующий электронный микроскоп) модели «Nova NanoSEM 650», Netherlands, и дифрактометра модели «D8 Advance Bruker» (Cu K_{α} -излучение, интервал сканирования $2\theta = 10 \div 60^\circ$ при скорости 4 °/мин).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристика и термообработка исходного порошка

СЭМ-характеристика морфологии исходных порошков и их смесей показана на рис. 1. Добавка нанопорошка SiAlON (см. рис. 1, а) к исходной смеси микропорошков γ -Al₂O₃, SiO₂, ZrO₂ мон, Y₂O₃ после 10-ч помола и гомогенизации (см. рис. 1, б, в) приводит к уплотнению смеси и, следовательно, к усилению контакта между частицами. Удельная поверхность порошка с добавкой 5 % SiAlON составляет 27,88 м²/г (для нанопорошка SiAlON 107,3 м²/г).

Процесс спекания исходного порошка при нагревании в интервале температур от комнат-

ной до 1400 °С демонстрируют DTA- и TG-кривые для смесей без добавки и с добавкой 5 % SiAlON (рис. 2). Доминирующий процесс для обоих образцов весьма сходный и связан с трансформацией и преобразованием исходных компонентов. Слабо выраженный эндотермический эффект немного выше 1200 °С, не достигая 1400 °С (т. е. фактически до максимальной температуры спекания), видимо, связан с образованием некоторого количества жидкой фазы, способствующей началу кристаллизации выше 1400 °С. Выраженные реакции формирования доминирующей муллитовой фазы, судя по ходу кривых, видимо, реализуются только при температуре около 1500 °С. Следует отметить, что ход DTA-кривых для составов с добавкой 1 и 3 % SiAlON такой же, как у состава с добавкой 5 % SiAlON.

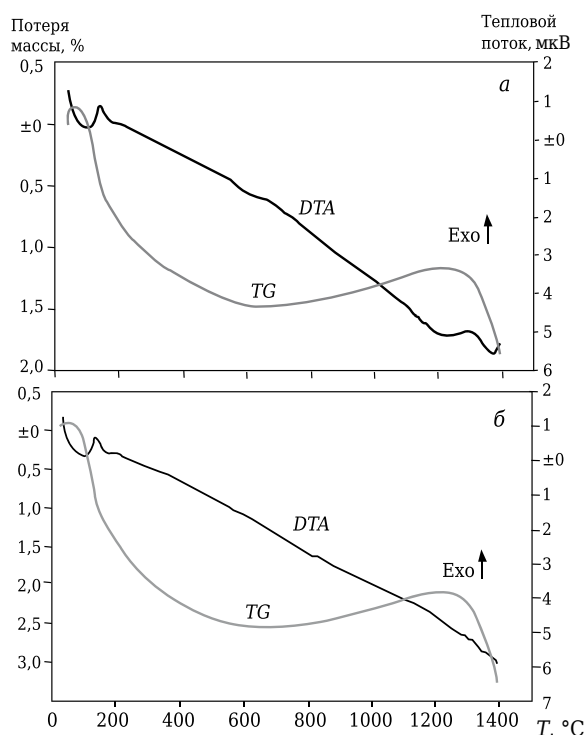


Рис. 2. Кривые дифференциально-термического анализа (DTA) и потери массы (TG) для исходных порошкообразных смесей без добавки (а) и с добавкой 5 % SiAlON (б)

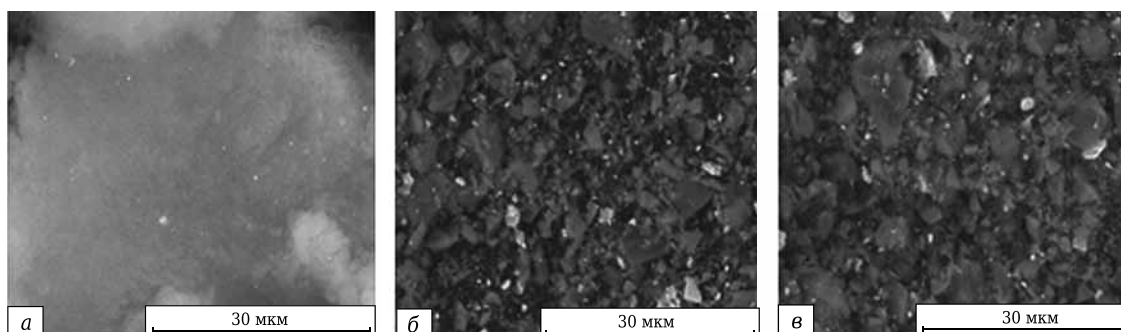


Рис. 1. СЭМ-микротографии: а — нанопорошок SiAlON; б — исходная смесь без добавки; в — смесь с добавкой 5 мас. % SiAlON

Уплотнение образцов и механические свойства керамики

Как видно из хода DTA-кривых (см. рис. 2) формирование кристаллической фазы и процесс уплотнения состава без добавки SiAlON начинается уже при температуре около 1200 °С. С увеличением количества добавки до 3 и 5 % температура возрастает, немного превышая 1300 °С. Этот процесс сопровождается доминирующими реакциями — образованием муллита и постепенным уплотнением образца, которое характеризуется изменением плотности и усадки (рис. 3, 4). Вид-

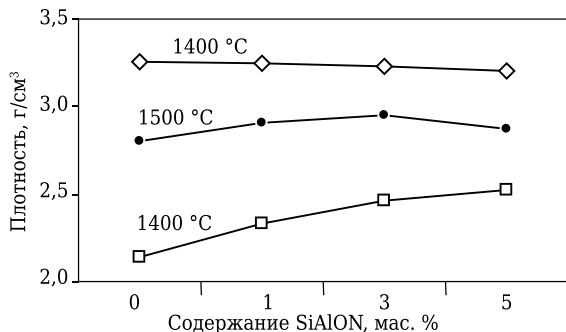


Рис. 3. Изменение плотности керамики, спеченной при 1400 и 1500 °С традиционным (●, □) и нетрадиционным (◇) способом, в зависимости от содержания добавки SiAlON

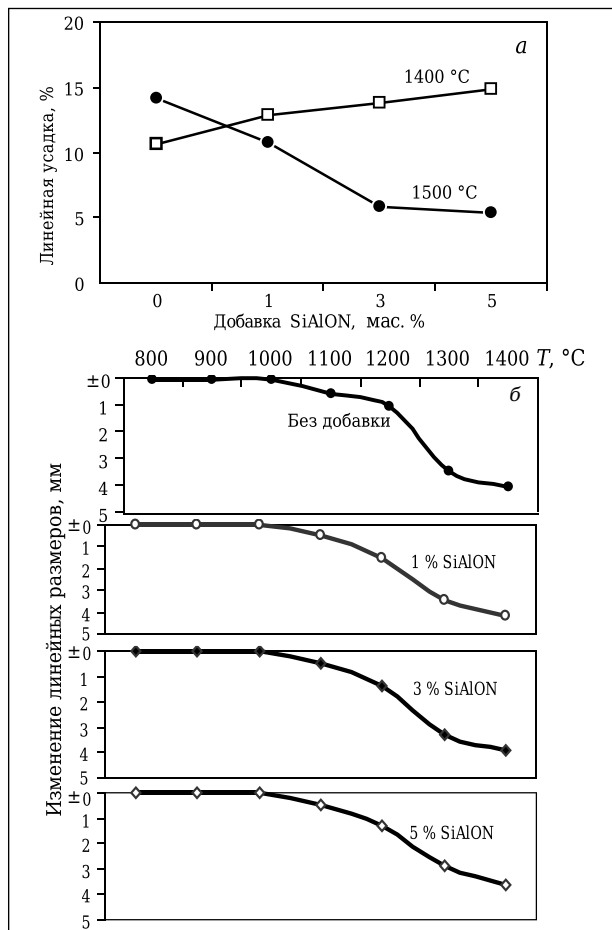


Рис. 4. Усадка керамики, спеченной традиционным (а) и нетрадиционным (б) способом

но, что с возрастанием температуры в процессе традиционного реактивного спекания плотность закономерно увеличивается. Аналогичная тенденция наблюдается также с повышением количества добавки SiAlON. Однако введение в состав 5 % этой добавки при 1500 °С приводит к некоторому снижению плотности образца, видимо, вследствие разложения SiAlON, образования газообразной фазы и, следовательно, замкнутых пор. В процессе реактивного спекания с использованием искрового разряда практически достигается теоретически возможная плотность муллита (3,33–3,35 г/см³). Однако, как и в случае традиционного реактивного спекания, при введении 5 % добавки SiAlON наблюдается тенденция к снижению этого показателя.

Как видно из рис. 4, а, образцы, спеченные традиционно при 1400 и 1500 °С, характеризуются относительно большой усадкой, которая увеличивается с ростом температуры и содержания добавки SiAlON. Влияние повышения температуры спекания от 1400 до 1500 °С на усадку более заметно. Аналогично, как и в случае нетрадиционного спекания (см. рис. 4, б), влияние содержания добавки SiAlON на изменение линейных размеров образца незначительно.

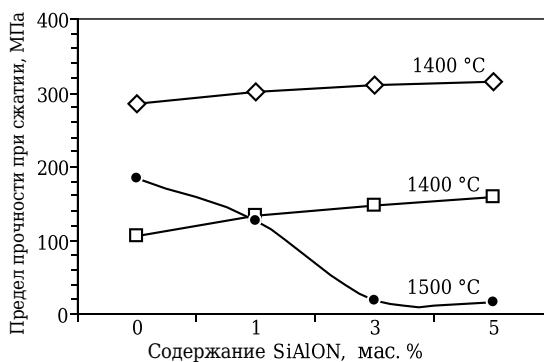


Рис. 5. Изменение предела прочности при сжатии керамики, спеченной традиционным (●, □) и нетрадиционным (◇) способом, в зависимости от содержания добавки SiAlON

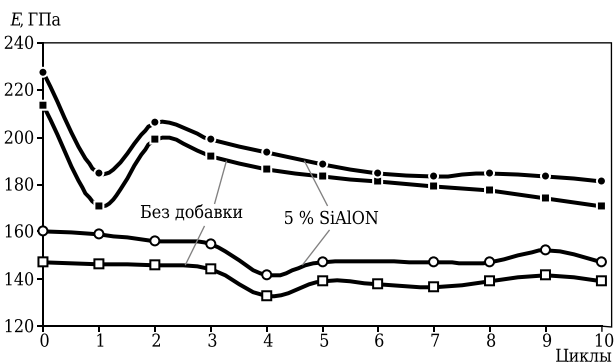


Рис. 6. Модуль упругости E в зависимости от циклов температурного перепада (1000–20 °С) керамики, спеченной при 1400 °С традиционным (○, □) и нетрадиционным (●, ■) способом: □, ■ — керамика без добавки; ○, ● — керамика с добавкой SiAlON

Механические характеристики образцов показаны на рис. 5, 6. Явно выражены высокие значения как модуля упругости, так и предела прочности при сжатии образцов, спеченных нетрадиционным способом. Сохранение высоких значений модуля упругости вплоть до последнего цикла свидетельствует также о высокой термостойкости исследуемой керамики.

Фазовый состав и микроструктура

Процесс спекания при максимальной температуре 1400 °С завершается сформированной структурой керамических образцов (рис. 7). Кроме доминирующей фазы — муллита наблюдается присутствие также других фаз: циркона $ZrSiO_4$ при традиционном спекании и $\alpha-Al_2O_3$ при SPS-процессе. Важным фактором является трансформация $ZrO_{2\text{ мон}}$ (в исходной смеси) в необратимую кубическую форму $ZrO_{2\text{ куб}}$.

СЭМ-микрофотографии (рис. 8) керамики, спеченной при 1400 °С традиционным и нетрадиционным способами, весьма различаются. Особенности структуры традиционно синтезированной керамики являются отклонение от формирования характерных для муллита призматических форм и наличие пустот (или замкнутых пор), в которых можно наблюдать, по-видимому, вторичные кристаллические образования муллита. Относительно влияния добавки SiAlON следует отметить, что она влечет за собой тенденцию к образованию пустот при традиционном спекании, а при SPS-процессе — к формированию более мелкой, плотной кристаллической структуры, в которой можно идентифицировать отдельные зерна, по всей вероятности $ZrO_{2\text{ куб}}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведены результаты исследований плотной керамики системы муллит- ZrO_2 -SiAlON из чистых оксидов и нанопорошка SiAlON, синтезированной в процессе спекания в плазме искрового разряда (SPS) в сравнении с традиционным спеканием. Показано, что в процессе традиционного спекания плотности и прочностные показатели имеют склонность к некоторому увеличению с ростом содержания добавки SiAlON. SPS-процесс обеспечивает значительное повышение как плотности, так и предела прочности при сжатии, а также мо-

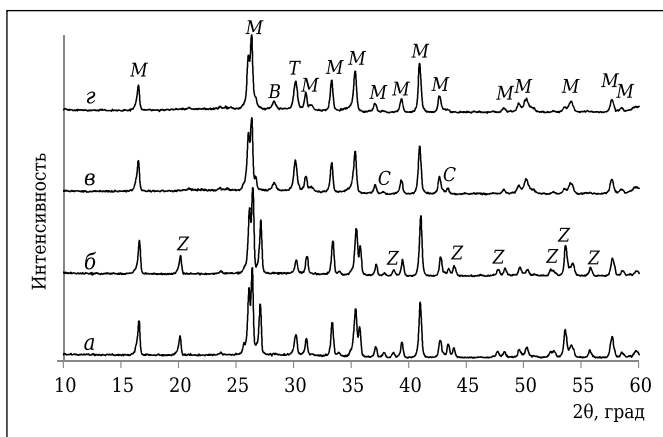


Рис. 7. Рентгенограммы керамики, спеченной при 1400 °С традиционным и нетрадиционным способом (SPS): а — без с добавки; б — с добавкой 5 % SiAlON, традиционным способом; в и г — то же, нетрадиционным способом. Обозначения: М — муллит $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$; Z — $ZrSiO_4$; Т — $ZrO_{2\text{ куб}}$; В — $ZrO_{2\text{ мон}}$; С — корунд $\alpha-Al_2O_3$

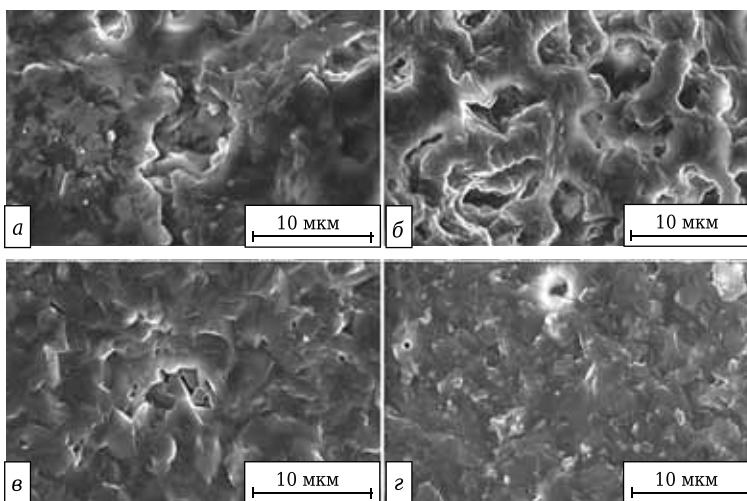


Рис. 8. СЭМ-микрофотографии керамики, спеченной при 1400 °С традиционным и нетрадиционным способом (SPS): а — без добавки, традиционным способом; б — то же, нетрадиционным способом (SPS); в — с добавкой 5 % SiAlON, традиционным способом; г — то же, нетрадиционным способом (SPS)

дуля эластичности, сохраняющегося высоким после 10 циклов термоциклирования.

СЭМ-микроструктура керамических образцов, спеченных в SPS-процессе, отличается плотностью муллитовых формирований, которые не имеют традиционной призматической формы муллита, с включенными зернами $ZrO_{2\text{ куб}}$. Добавка SiAlON способствует уплотнению микроструктуры, особенно в SPS-процессе.

Работа выполнена благодаря финансированию Европейского фонда регионального развития в рамках проекта «Влияние бескислородных соединений на образование муллит- ZrO_2 -керамики в процессе нетрадиционного спекания No.2DP/2.1.1.1./14/APIA/VIAA/036.

Библиографический список

1. **Schneider, H.** Structure and properties of mullite — a review / *H. Schneider, J. Schreuer, B. Hildmann* // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 2008. — Vol. 28. — P. 329–344.
2. **Malki, M.** Electrical conductivity of mullite ceramics / *M. Malki, C. M. Hoo, M. L. Mecartery, H. Schneider* // *J. Amer. Ceram. Soc.* — 2014. — Vol. 97. — P. 1923–1930.
3. **Zhang, Y.** Transparent mullite ceramic from single phase gel by spark plasma sintering / *Y. Zhang, Z. Fu, H. Wang* [et al.] // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 2009. — Vol. 29. — P. 2705–2711.
4. **Hannink, R. H. J.** Transformation toughening in zirconia-containing ceramics / *R. H. J. Hannink, P. M. Kelly* // *J. Amer. Ceram. Soc.* — 2000. — Vol. 83. — P. 461–487.
5. **Rezaie, H. R.** Fabrication and mechanical properties of SiC platelet reinforced mullite matrix composites / *H. R. Rezaie, W. M. Rainforth, W. E. Lee* // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 1999. — Vol. 19. — P. 1777–1787.
6. **Sedmale, G.** Effect of illite clay additive on sintering, phase composition and properties of mullite – ZrO₂ ceramics / *G. Sedmale, I. Raubiska, A. Krumina, A. Hmelov* // *Mater. Sci. and Appl. Chem.* — 2015. — Vol. 32. — P. 19–23.
7. **Kurama, S.** The effect of processing conditions, amount of additives and composition on the microstructures and mechanical properties of α-SiAlON ceramics / *S. Kurama, M. Herrmann, H. Mandal* // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 2002. — Vol. 22. — P. 109–119.
8. **Albano, Mari'a P.** Mullite/SiAlON/Alumina composites by infiltration processing / *Mari'a P. Albano, Alberto N. Scian* // *J. Amer. Ceram. Soc.* — 1997. — Vol. 80, № 1. — P. 117–124. ■

Получено 09.12.15

© Г. Седмале, М. Рунданс, И. Шперберга, Я. Сетиня, А. Циммерс, 2016 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



**ISMANAM 2016 — 23-й МЕЖДУНАРОДНЫЙ СИМПОЗИУМ
ПО МЕТАСТАБИЛЬНЫМ, АМОРФНЫМ
И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫМ МАТЕРИАЛАМ**

3–8 июля 2016 г.

Университет Тохоку, г. Сендай, Япония

Темы:

- Нанокристаллические и субмикронные зернистые материалы
- Металлические, оксидные и полимерные стекла
- Нанопористые материалы
- Сыпучие металлические стекла
- Тонкие пленки и покрытия
- Квазикристаллические материалы
- Атомная и электронная структура
- Механосинтез, механическое легирование
- Магнитные свойства частиц от нано- до макродиапазона
- Механические, химические свойства, фазовые превращения
- Теоретическое и компьютерное моделирование
- Ближайшие и долгосрочные перспективы



<http://ismanam2016.org/>