

Д. т. н. Г. Седмале<sup>1</sup> (✉), д. т. н. Л. Грасе<sup>1</sup>, к. т. н. И. Залите<sup>1</sup>,  
к. т. н. Н. Жилинска<sup>1</sup>, Я. Родригес<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Рижский технический университет, Институт силикатных материалов, г. Рига, Латвия

<sup>2</sup> Plataforma Solarde Almeria, г. Табернас, Испания

УДК 666.762.14+666.762.5].046.4

## МИКРОСТРУКТУРА И СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННОЙ МУЛЛИТ– $ZrO_2(Y_2O_3)$ – $Si_3N_4$ -КЕРАМИКИ, СПЕЧЕННОЙ РАЗЛИЧНЫМИ МЕТОДАМИ

Цель настоящих исследований — изучение уплотнения, фазового состава, микроструктуры и некоторых свойств муллит– $ZrO_2$ -керамики с добавкой  $Si_3N_4$ , спеченной различными методами: традиционным, плазменно-искровым, в микроволновой и солнечной печах. Проведено сравнение прочностных свойств (предел прочности при сжатии и модуль упругости) керамических образцов, спеченных традиционным способом и плазменно-искровым. Указаны некоторые причины образования дефектов в образцах после спекания в микроволновой печи и солнечной.

**Ключевые слова:** муллит– $ZrO_2(Y_2O_3)$ – $Si_3N_4$ -керамика, нанопорошок  $Si_3N_4$ , плазменно-искровое спекание (SPS), микроволновая печь (MW), печь с использованием солнечной энергии (SF).

### ВВЕДЕНИЕ

Известно [1], что муллитосодержащая керамика широко применяется в высокотемпературных процессах, в которых необходимо сохранение ее высоких термомеханических свойств. Ряд специфических свойств этой керамики — устойчивость к температурным перепадам, агрессивным химическим средам, в некоторых случаях электрическим характеристикам — улучшают модифицированием состава керамики, чаще всего  $ZrO_2$  (или  $ZrSiO_4$ ), оксидами магния, лантана [2, 3]. Существенным при синтезе муллитовой керамики является также процесс спекания, который при применении, например, в качестве исходного сырья каолинита может быть ускорен при его термическом разложении с последующим взаимодействием с  $Al_2O_3$  [4]. В последние годы для интенсификации процесса формирования муллита применяют альтернативные методы спекания, сокращающие длительность его синтеза при одновременном уплотнении исходного порошка и обеспечении образования муллитовой кристаллической фазы. В этих случаях используют горячее прессование, спекание в микроволновой печи (MW) и в печи с использованием солнечной энергии (SF), а также плазменно-искровое спекание (Spark Plasma Sintering — SPS).

При микроволновом спекании [5–7] происходит перенос тепла в объеме материала при воздействии электромагнитных волн. При этом в композициях муллит– $ZrO_2$  обеспечиваются более высокое уплотнение и более полная стабилизация тетрагонального  $ZrO_2$ , чем при традиционном спекании. В свою очередь, в солнечной печи необходимая температура достигается за очень короткий промежуток времени [8, 9]. Несмотря на дороговизну солнечных печей, следует отметить, однако, некоторые положительные аспекты использования этого вида спекания: солнечная энергия является неисчерпаемым источником и весьма высокая стоимость солнечной печи в среднем быстро окупается. Поэтому этот способ обеспечивает получение более уплотненных керамических материалов с характерной микроструктурой и тем самым позволяет варьировать их свойства.

Цель настоящей работы — исследование процесса спекания, влияющего на формирование микроструктуры, состава кристаллической фазы и некоторых свойств муллит– $ZrO_2(Y_2O_3)$ – $Si_3N_4$ -керамики, спеченной в процессе SPS, в MW и в SF. Полученные данные сравнили с аналогичными показателями керамических образцов, спеченных традиционным способом.

### МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исходную смесь композиции муллит– $ZrO_2(Y_2O_3)$ – $Si_3N_4$  готовили из химически чистых оксидов  $\gamma$ - $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$  мон.,  $Y_2O_3$  (фирмы Nabaltec) и  $Si_3N_4$  ( $\alpha$ - и  $\beta$ - формы ~ 1 : 1);  $SiO_2$  вводили в



Г. Седмале  
E-mail: gaida-maruta.sedmale@rtu.lv

Таблица 1. Состав исходной смеси композитов, мас. %

Обозначение состава	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Кварцевый песок ( $\text{SiO}_2$ 98,7 %)	$\text{ZrO}_2$ мон	$\text{Y}_2\text{O}_3$	$\text{Si}_3\text{N}_4$
MN0					0
MN1	62,30–59,20	28,42–27,05	5,20–4,90	4,50–4,25	1
MN5					5

виде очищенного кварцевого песка ( $\text{SiO}_2$  98,7 %,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  1,3 %). Состав исходной смеси приведен в табл. 1. Полученную смесь подвергали гомогенизации и помолу в планетарной лабораторной мельнице Retsch PM-100 в течение 10 ч в среде этилового спирта с последующим определением дисперсности методом адсорбции азота (БЭТ) на приборе Nova 1200e. Удельная поверхность порошка без добавки и с добавкой 5 %  $\text{Si}_3\text{N}_4$  составляла соответственно 27,85 и 52,50  $\text{m}^2/\text{г}$ , нанопорошка  $\text{Si}_3\text{N}_4$  85,25  $\text{m}^2/\text{г}$ . Поведение порошка при нагреве до 1500 °C оценивали по данным дифференциально-термического анализа (ДТА) на приборе Setaram, Setsys Evolution 1750 в атмосфере гелия. Из порошка на гидравлическом прессе Атлас (Atlas Power Hydraulic Press) пресовали образцы в виде цилиндров высотой 30–35 и диаметром 30 мм для определения предела прочности при сжатии и стержней длиной 50 мм с площадью поперечного сечения 14–16  $\text{mm}^2$  для определения модуля упругости и термостойкости. Таким образом, образцы в виде цилиндров и стержней изготавливали для спекания традиционным способом и в микроволновой печи. Для спекания в солнечной печи изготавливали только

диски диаметром около 25 и толщиной около 2,5 мм. Образцы, получаемые SPS, формировали из порошка непосредственно в печи.

Реактивный синтез (спекание) традиционным способом проводили в печи Nabertherm-3000 в атмосфере азота при максимальной температуре 1400 °C со скоростью ее подъема 6 °C/мин и выдержкой 2 ч, нетрадиционным (SPS) — с использованием устройства Sumimoto модели SPS-825. CE (Dr. Sinter, Япония) при максимальной температуре 1400 °C. В данном случае образцы формировались в графитовых формах при давлении 3  $\text{кг}/\text{см}^2$  в вакууме в интервале 500–1400 °C. Вакуум поддерживали постоянным — около 6 Па. Микроволновое спекание проводили в лабораторной печи MHTD-1800-2.45/4.82 со скоростью подъема температуры 7 °C/мин и выдержкой 2 ч. Спекание в солнечной печи, однако, не поддавалось строгому контролю. В использованной солнечной печи SF 40, спроектированной в Испании (Platforma Solarde Almeria), солнечный поток концентрировался только на небольшой площади. Поэтому пока достигалась максимальная и равномерная температура по всему объему образцов, в них, видимо, образовывались напряжения, которые в процессе охлаждения обуславливали растрескивание образцов или даже их разрушение. Кривые нагрева образцов при разном виде спекания показаны на рис. 1.

Степень спекания (уплотнение, %) оценивали по изменению относительной плотности согласно соотношению  $d_1/d_0$  по данным плотности, определенной по закону Архимеда; плотность спекленного керамического образца сравнивали с теоретически возможной рассчитанной плотностью (3,35  $\text{г}/\text{см}^3$ ) исследуемого состава. Плотность и полную усадку спекленных образцов определяли по EN LVS 63-01: 2001, предел прочности при сжатии — на трех параллельно измеренных образцах по LVS EN 14617 на приборе Toni Technic модели 2020, термостойкость — согласно ASTM C1525 по изменению модуля упругости в процессе термоциклирования образца (1000 °C – вода) и с учетом ASTM E1876-01 с применением устройства Buzz-o-Sonic (BuzzMac International, США) с последующим расчетом [10], микроструктуру и фазовый состав анализировали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) модели Nova NanoSEM 650, Нидерланды, и дифрактометре модели D8 Advance (Bruker) с  $\text{Cu K}\alpha$ -излучением, интервалом сканирования  $2\theta = 10\div 60$  град при скорости 4 град/мин.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Характеристика и поведение исходного порошка при традиционном спекании

После гомогенизации и помола исходная смесь порошка представляла собой агломераты, образованные из слабо связанных частиц (рис. 2). С до-

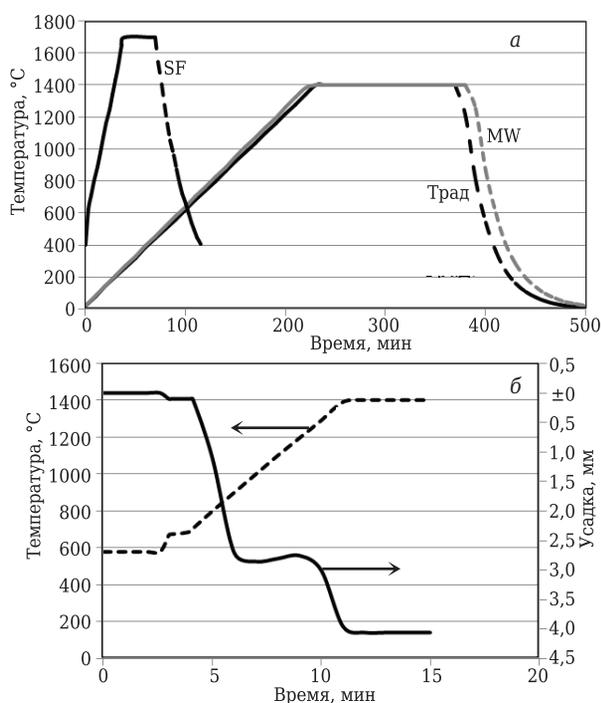


Рис. 1. Кривые нагрева образцов при спекании в SF, MW, традиционным способом (а) и SPS (б)

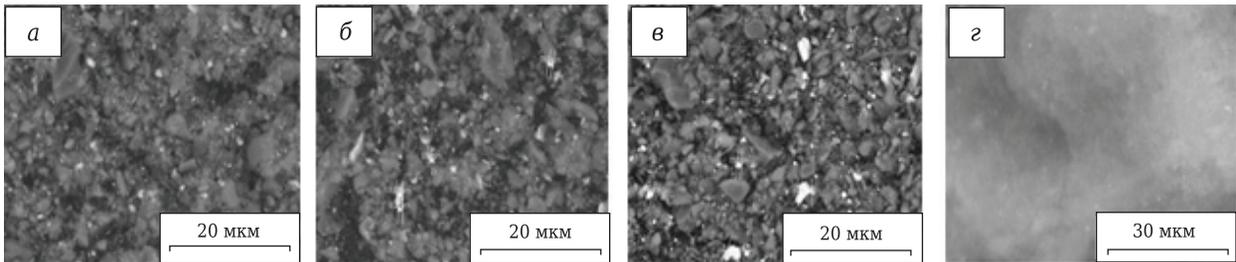
бавкой нанопорошка  $\text{Si}_3\text{N}_4$  агломерация, видимо, усиливалась и образовавшиеся агломераты имели более четкую поверхность раздела. Светлые раздельные точки вне агломератов, по всей вероятности, представляли собой  $\text{ZrO}_2$  (см. рис. 2).

Ход кривых ДТА и ТГ (рис. 3) показывает, что основными процессами при нагревании при традиционном методе спекания являются разложение и превращение первоначальных компонентов до температуры примерно  $1200^\circ\text{C}$ , при которой образуется некоторое количество жидкой фазы, сопровождающей начало кристаллизации. Четко выраженный эндотермический эффект при начальных температурах нагрева ниже  $200^\circ\text{C}$  обусловлен выделением гигроскопической влаги с поверхности частиц порошка. Неясно выраженный экзотермический эффект в интервале  $900\text{--}950^\circ\text{C}$  обусловлен, видимо, началом кристаллизации муллита. Как видно, ход кривых ДТА исходного порошка с добавкой 5 %  $\text{Si}_3\text{N}_4$  и без нее аналогичны. Различие в том, что добавка

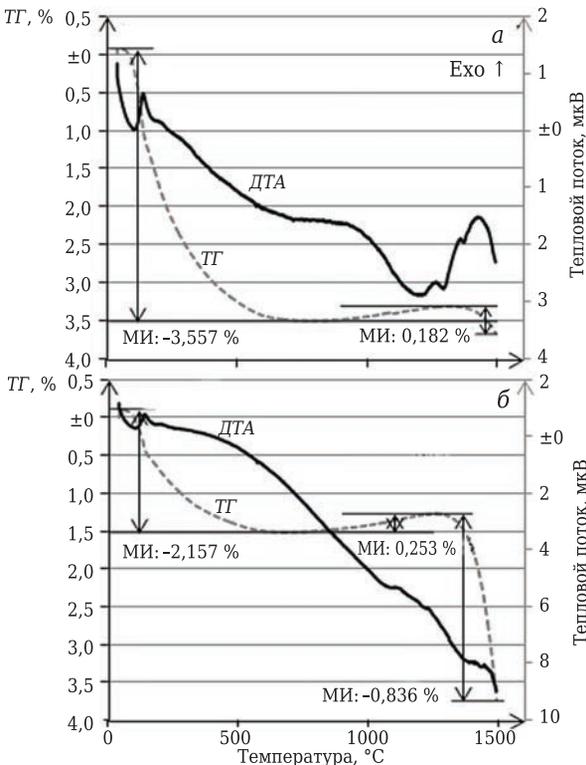
5 %  $\text{Si}_3\text{N}_4$  влечет за собой повышение температуры кристаллизации и изменяет ход кривой ТГ, обусловленные в основном разложением  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

**Уплотнение образцов в процессе спекания**

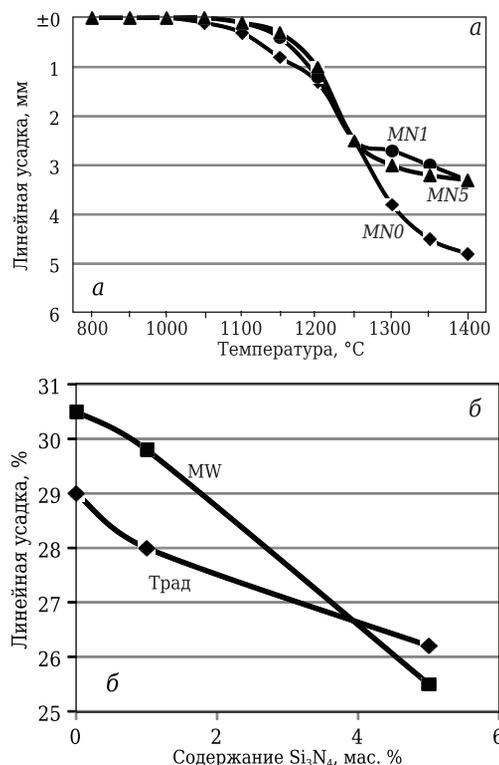
Процесс спекания, сопровождаемый усадкой и уплотнением образцов при разных газовых средах и временно-температурных условиях в печи различается. На рис. 4 показано изменение линейной усадки образцов в процессе их получения SPS и спеканием в MW в сравнении с традиционным способом. У образцов, спеченных с использованием солнечной энергии, ввиду растрескивания измерить усадку не представлялось возможным. Спекание сопровождается весьма значительной усадкой со склонностью к снижению в образцах с добавкой  $\text{Si}_3\text{N}_4$  при MW-спекании и традиционном. В то же время уплотнение образцов с добавкой  $\text{Si}_3\text{N}_4$  мало изменяется, за исключением образцов, спеченных с использованием солнечной энергии (рис. 5). По всей вероятности, неравномерный в



**Рис. 2.** СЭМ-изображения исходного порошка без добавки нанопорошка  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (а), с добавкой нанопорошка 1 (б) и 5 % (в); г — СЭМ-изображение нанопорошка  $\text{Si}_3\text{N}_4$



**Рис. 3.** Кривые ДТА и ТГ исходных порошков без добавки (а) и с добавкой 5 %  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (б)



**Рис. 4.** Линейная усадка керамических образцов при получении их SPS (а), спекании в MW и традиционным методом (б)

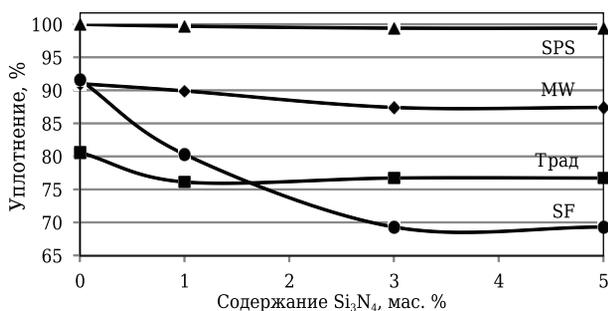


Рис. 5. Уплотнение керамических образцов при 1400 °С, спеченных традиционным способом, SPS, в MW и SF

объеме образца и быстрый подъем температуры в SF влечет за собой не только появление трещин, но и образование замкнутых пор. Максимально возможное спекание достигается только по методу SPS. Этот метод, обеспечивая одновременно воздействие высокой температуры в условиях вакуума и давления на порошковый образец, значительно ускоряет диффузию частиц и тем самым процессы спекания и уплотнения, максимально исключая образование каких-либо дефектов.

**Механические и термические свойства**

В связи с этим закономерно изменяются и механические свойства. На рис. 6 показано изменение модуля упругости керамических образцов, полученных SPS и традиционным спеканием, в зависимости от содержания в них добавки Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Согласно стандарту [11], эти данные фактически показывают изменение не только модуля упругости, но и устойчивости материала к резким термоударам. Как видно из рис. 6, значения E<sub>упр</sub> различаются не только у керамических образцов, не подвергнутых термоудару, но и после первого термического цикла, снижаясь почти на 50 %, как у образцов с добавкой Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, полученных SPS и традиционным спеканием. Однако у керамиче-

Таблица 2. Прочность керамических образцов, полученных традиционным спеканием, SPS и в MW

Состав (см. табл. 1)	Предел прочности при сжатии, МПа, в зависимости от способа спекания образца		
	Трад	SPS	MW
MN0	195	460	405
MN1	160	475	401
MN5	98	598	395

ских образцов, полученных SPS, с ростом циклов термических ударов, особенно у образцов без добавки, значения E<sub>упр</sub> не снижаются примерно более чем на 30 %, что позволяет отнести эти керамические образцы к термостойким. Следует отметить, что снижение модуля упругости после первого цикла термического удара и последующее его возрастание у образцов, полученных SPS, возникают из-за образования в них внутренних дефектов, по всей вероятности микротрещин, которые после второго-третьего цикла самозалечиваются при появлении некоторого количества жидкой фазы при нагреве. У традиционно спеченных образцов стремительный спад модуля упругости уже при первом термическом цикле обусловлен, видимо, присутствием замкнутых пор, образовавшихся в процессе спекания при разложении Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

С этими результатами и по приведенным значениям уплотнения спеченных образцов коррелируют данные о пределе прочности при сжатии (табл. 2), которые имеют относительно высокие значения как у образцов, полученных SPS, так и в MW, но значительно ниже, чем у образцов, традиционно спеченных.

**Фазовый состав и микроструктура**

В процессе спекания сформировавшаяся структура керамических образцов представлена доминирующей кристаллической фазой — мулли-

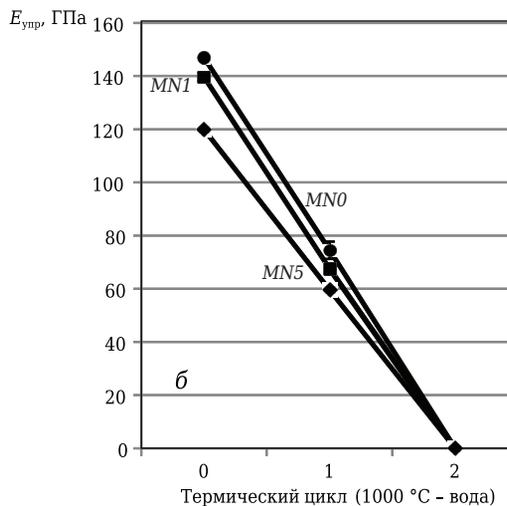
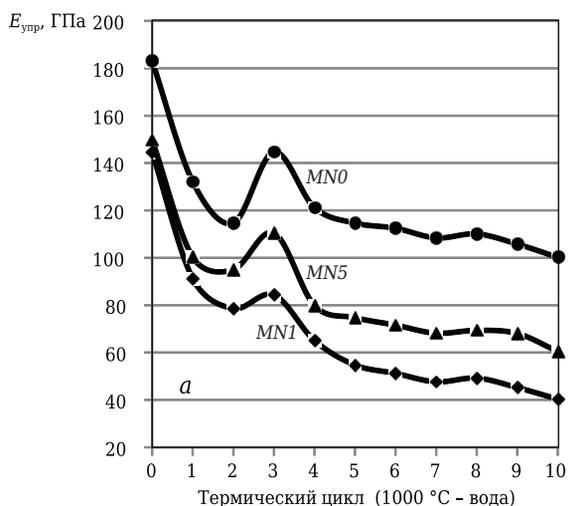


Рис. 6. Изменения модуля упругости E<sub>упр</sub> керамических образцов, полученных SPS (а) и традиционным спеканием (б), в зависимости от циклов термических ударов

том со средним размером кристаллов 50–80 нм. Рентгенограммы керамических образцов всех использованных видов спекания схожи, поэтому на рис. 7 показаны рентгенограммы только образцов, полученных традиционным спеканием и SPS; основные различия заключаются в образовавшейся кристаллической модификации  $ZrO_2$ . В образцах, спеченных SPS (см. рис. 7, б), образуются три основные модификации оксида циркония:  $ZrO_2$  тетр,  $ZrO_2$  куб и в качестве примесей  $ZrO_2$  мон, интенсивность кристаллизации которых, судя по интенсивности сравниваемых рефлексов, меняется в зависимости от содержания добавки  $Si_3N_4$ . В то же время в процессе традиционного спекания доминируют  $ZrO_2$  куб, примеси циркона  $ZrSiO_4$  и корунда  $\alpha-Al_2O_3$ .

СЭМ-микрофотографии керамических образцов, спеченных при использовании всех вышеупомянутых видов спекания, характеризуются присутствием плотноупакованных характерных призматических образований муллита. Однако у керамики, полученной традиционным спеканием и особенно SPS (рис. 8), наблюдаются некоторое отклонение от характерных для муллита призматических форм и наличие «пустот» (или замкнутых пор), в которых можно наблюдать вторичные кристаллические образования муллита. В целом микроструктура SPS-образцов более плотная, однако с добавкой

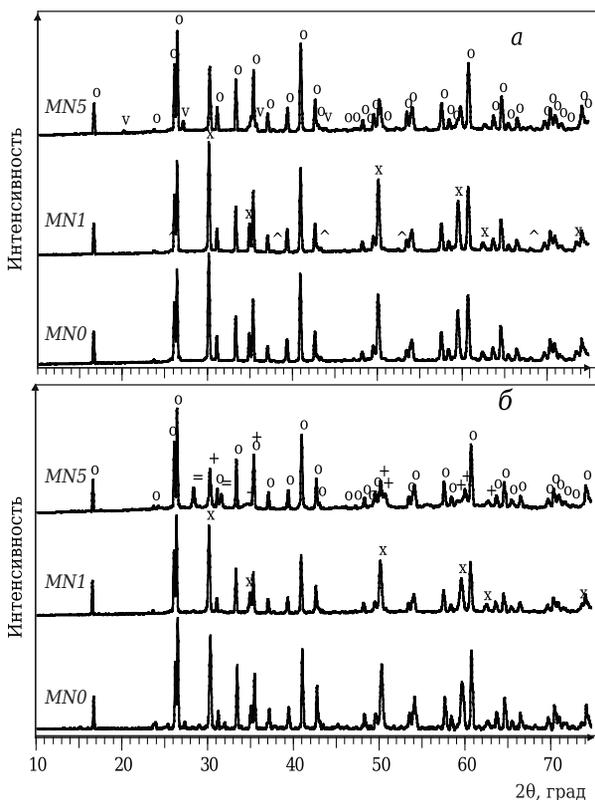


Рис. 7. Рентгенограммы образцов, полученных при 1400 °С традиционным спеканием (а) и SPS (б): о — муллит; х —  $ZrO_2$  куб; V — циркон; ^ — корунд; + —  $ZrO_2$  тетр; = —  $ZrO_2$  мон

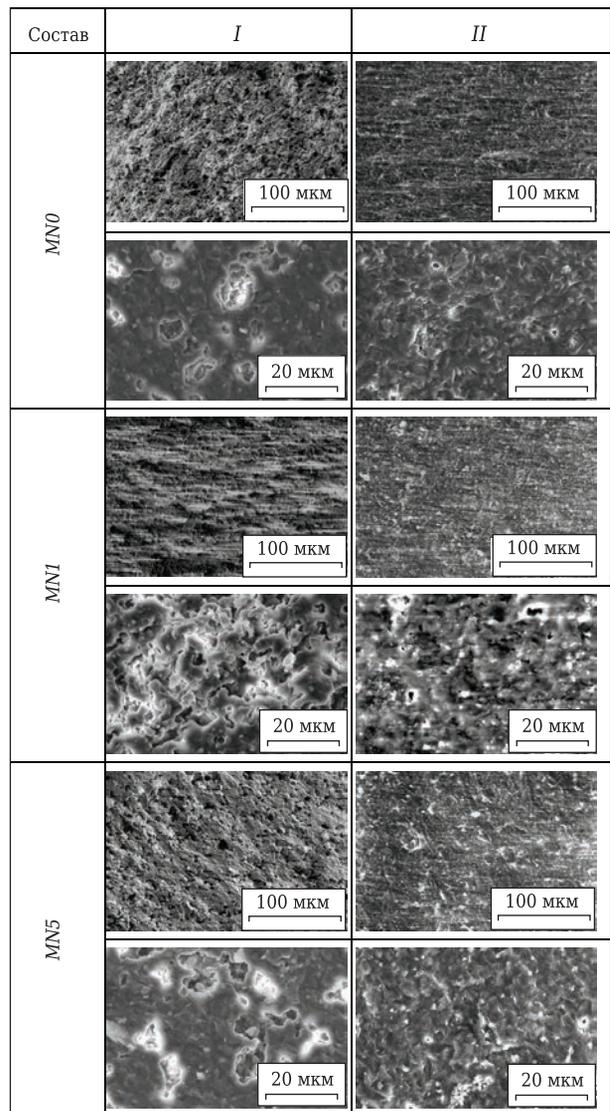


Рис. 8. СЭМ-микрофотографии керамических образцов разных составов (см. табл. 2), полученных при 1400 °С традиционным спеканием (I) и SPS (II)

$Si_3N_4$  образуются разреженные мелкие поры. Можно идентифицировать также отдельные зерна, по всей вероятности  $ZrO_2$  тетр.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведены результаты исследований уплотнения, фазового состава, микроструктуры и некоторых свойств муллит- $ZrO_2$ -керамики с добавкой  $Si_3N_4$ , полученной традиционным спеканием, SPS, в микроволновой печи и в печи с использованием солнечной энергии. Установлено, что почти 100 %-ное уплотнение керамического образца достигается только при SPS. В керамических образцах, спеченных в микроволновой печи и традиционным способом, плотность уменьшается соответственно до менее 90 и 80 %. Ввиду образования дефектов в образцах, спеченных в солнечной печи, степень уплотне-

ния образцов с добавкой Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> резко снижается от 90 до ниже 70 % при введении 5 % Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Соответственно, со степенью уплотнения коррелируют показатели предела прочности при сжатии: от 598 МПа у образцов, полученных SPS, до 395 МПа и 98 для микроволнового и традиционного спекания соответственно. Модули упругости керамических образцов, полученных традиционным спеканием и SPS, имеют относительно высокие значения — соответственно 140 и 180 ГПа. После термоударов у традиционно спеченных образцов значения модуля упругости уменьшаются и приближаются к нулю. У керамических образцов, полученных SPS, с увеличением циклов термических ударов, и особенно у образцов без добавки Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, значения модуля упругости не снижаются более чем примерно на 30 %, что позволяет отнести эти керамические образцы к термостойким.

Микроструктура керамических образцов, спеченных традиционным способом, в процессе реактивного синтеза SPS и с использованием микроволнового спекания и солнечной энергии характеризуется присутствием характерных призматических или псевдопризматических

образований муллита, плотноупакованных особенно при SPS. В традиционно спеченной керамике и в керамике, спеченной другими способами, наблюдается образование пустот (замкнутых пор), в которых реализуется вторичная кристаллизация. Спекание с использованием солнечной энергии на данном этапе исследований не дало положительных результатов, поскольку необходимы оптимизация размеров исходных образцов и отработка режима спекания для данного вида керамики.

\*\*\*

*Работа выполнена благодаря финансированию Европейского фонда регионального развития в рамках проекта 1.1.1.1/16/A/077 «Применение минеральных и синтетических нанопорошков для разработки пористой керамики и модифицирования керамических материалов» («Mineral and synthetic nano powders for obtaining porous ceramics and modification of ceramic materials») и «Разработка муллито-циркониевых огнеупорных материалов при использовании солнечной энергии» в рамках проекта SFERA PROJECT 2017 (Mullite-zirconia refractory materials development by solar furnace sintering, 2017).*

#### Библиографический список

1. **Malki, M.** Electrical conductivity of mullite ceramics / *M. Malki, C. M. Hoo, M. L. Mecartery, H. Schneider* // *J. Am. Ceram. Soc.* — 2014. — Vol. 97. — P. 1923–1930.
2. **Rendtorff, N.** Mullite/zirconia-zirconcomposites: Properties and thermal shock resistance / *N. Rendtorff, L. Garrido, E. Aglietti* // *Ceram. Int.* — 2008. — Vol. 35, № 2. — P. 779–786. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2008.02.0/>.
3. **Das, K.** Microstructural and mechanical properties of reaction sintered mullite-zirconia composites with magnesia as additive / *K. Das, S. K. Das, B. Mukherjee, G. Barnerjee* // *Interceram.* — 1998. — № 5. — P. 304–616.
4. **Pereira, D.** Sintering of mullite by different methods / *D. Pereira, G. R. S. Biasibetti, R. V. Camerini, A. S. Pereira* // *Materials and Manufacturing Processes.* — 2014. — Vol. 29, № 4. — P. 391–396. <https://doi.org/10.1080/10426914.2013.864400>.
5. **Hsien-Nan, Kuo.** Microstructure and mechanical properties of microwave sintered ZrO<sub>2</sub> bioceramics with TiO<sub>2</sub> addition / *Kuo Hsien-Nan, Chou Jyh-Horng, Liu Tung-Kuan* // *Applied Bionics and Biomechanics.* — 2016. — Vol. 2016. — Article ID 2458685. — 7 p. <http://dx.doi.org/10.1155/2016/2458685>.
6. **Bodhak, S.** Densification study and mechanical properties of microwave-sintered mullite and mullite-zirconia composites / *S. Bodhak, S. Bose, A.*

7. **Bandyopadhyay // J. Am. Ceram. Soc.** — 2011. — Vol. 94, № 1. — P. 32–41. doi: 10.1111/j.1551-2916.2010.04062.x.
7. **Souto, P. M.** High-temperature diametral compression strength of microwave-sintered mullite / *P. M. Souto, M. A. Camerucci, A. G. T. Martinez, R. H. G. A. Kiminami* // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 2011. — № 31. — P. 2819–2826. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2011.07.034.
8. **Zhilinska, N.** Sintering of nanodisperse powders in a solar furnace / *N. Zhilinska, I. Zalite, J. Rodriguez* [et al.] // *Eur. Powder Met. Conf. 2003 (EuroPM 2003), Valencia, 2003.* — P. 423–428.
9. **Roman, R.** Solar sintering of alumina ceramics: microstructural development / *R. Roman, I. Canadas, J. Rodriguez* [et al.] // *Solar Energy.* — 2008. — Vol. 82. — P. 893–902. doi: 10.1016/j.solener.2008.04.002.
10. **Седмале, Г.** Характеристика муллит–ZrO<sub>2</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiAlON-керамики в процессе спекания искрового разряда / *Г. Седмале, М. Рунданс, И. Шперберга* [и др.] // *Новые огнеупоры.* — 2016. — № 3. — С. 134–139.
10. **Sedmale, G.** Ceramic of the mullite–ZrO<sub>2</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiAlON system during spark plasma sintering / *G. Sedmale, M. Rundans, I. Sperberga* [et al.] // *Refractories and Industrial Ceramics.* — 2016. — Vol. 57, № 2. — P. 146–150. ■

Получено 13.02.18

© Г. Седмале, Л. Грасе, И. Залите, Н. Жилинска, Я. Родригес, 2018 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

61-й МЕЖДУНАРОДНЫЙ КОЛЛОКВИУМ ПО ОГНЕУПОРАМ  
26–27 сентября 2018 г. EUROGRESS, г. Аахен, Германия  
[ecref.eu](http://ecref.eu)