### Д. т. н. **А. В. Хмелёв** (🖂)

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

УДК 666.762.11:666.9.022.6]:66.046.44

# ПОЛУЧЕНИЕ МУЛЛИТ-ТІС-ZrC-КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ПЛАЗМЕННО-ИСКРОВЫМ СПОСОБОМ И ИХ СВОЙСТВА

Приведен фазовый состав синтезированных порошков карбида титана TiC и карбида циркония ZrC, показано развитие кристаллических фаз, микроструктуры, относительной плотности, открытой пористости, линейной усадки, твердости, прочности при сжатии муллит – TiC – ZrC-образцов с различным соотношением TiC и ZrC, спеченных плазменно-искровым способом в диапазоне 1200–1500 °C. Синтезированные порошки TiC и ZrC характеризуются интенсивной кристаллизацией фаз TiC и ZrC, спеченные образцы с различным соотношением TiC и ZrC характеризуются развитой муллитизацией в диапазоне 1200–1500 °C и постепенным развитием фаз TiC и ZrC до 1500 °C. Выше 1500 °C наблюдается развитие фазы TiC или ZrC в зависимости от соотношения TiC и ZrC в спекаемых материалах. Образцы, имеющие большую концентрацию TiC, характеризуются более плотно спеченной микроструктурой по сравнению с образцами, содержащими большее количество ZrC. Это способствует повышению относительной плотности, линейной усадки и снижению открытой пористости, формированию более твердых образцов с равномерным отпечатком вдавливания, не образующим вокруг себя повреждений, и с наибольшими показателями прочности при сжатии.

Ключевые слова: муллит – TiC – ZrC-керамические материалы, плазменно-искровое спекание, свойства.

### ВВЕДЕНИЕ

Муллитовые и муллит-ZrO<sub>2</sub>-керамические образцы, спеченные традиционным способом, хорошо зарекомендовали себя в качестве достаточно плотных, твердых материалов с относительно высокими физико-механическими показателями. Образцы характеризуются развитой кристаллизацией соответствующих фаз, которая достигается только при высоких температурах [1, 2]. Для получения аналогичных показателей свойств при меньших температурах и для повышения их значений с ростом температуры применяется ряд подходов: введение различных искусственных добавок [3] или компонента природного происхождения (глины) [4]: использование мелкодисперсных порошков, полученных помолом [5]; применение современных видов спекания, например плазменноискрового [6]; регулирование размеров частиц через различные методы синтеза [7, 8].

Одним из современных направлений, позволяющих значительно улучшить физикомеханические свойства различного вида оксидной керамики, в частности муллитовой или корундовой, является плазменно-искровое спекание соответствующего порошка оксида с относительно небольшим количеством порошка бескислородного вещества [9–11]. В результате в материале развиваются кристаллические фазы, повышается интенсивность спекания частиц, особенно порошков бескислородных веществ, и улучшаются



физико-механические свойства материалов [9, 11]. Это позволяет получать ряд различных оксиднобескислородных керамических материалов, например корундовый — BN [9], муллитовый — BN [10], муллитовый — TiC [11].

Увеличение концентрации порошка бескислородного вещества, в частности нитрида бора и карбида титана, в смеси с порошком оксида при повышении температуры приводит к снижению относительной плотности, линейной усадки, твердости и прочности при сжатии образцов [9–11]. Уменьшение значений данных физикомеханических свойств вызывает также фазовая трансформация, например в нитриде бора с ростом температуры спекания [9, 10].

Цель работы — получение муллит-TiC-ZrCобразцов с различным соотношением карбида титана TiC и карбида циркония ZrC плазменноискровым методом в диапазоне 1200–1500 °C из приготовленных смесей порошков Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiC и ZrC, определение состава фаз синтезированных порошков TiC и ZrC, изучение состава кристаллических фаз, микроструктуры, относительной плотности, открытой пористости, линейной усадки, твердости и прочности при сжатии образцов с различным соотношением TiC и ZrC.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

# Методика получения смеси Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и SiO<sub>2</sub>, порошков TiC и ZrC

Для приготовления смеси порошков использовали Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Aldrich, Belgium, чистота 97,5 %) и SiO<sub>2</sub> (Merck, Germany, чистота 97,5 %). Компоненты тщательно взвешивали в весовой пропорции (см. таблицу), отвечающей стехиометрии муллита, равной 3:2, и перемешивали в планетарной мельнице (RETSCH PM 400) в течение ~10 мин с получением однородной смеси.

Синтез порошков ТіС и ZrC проводили в плазмохимической установке в вакууме при 1600 °C в течение 1 ч с использованием порошков TiO<sub>2</sub> (Aldrich, Belgium, чистота 98,0 %), ZrO<sub>2</sub> (Aldrich, Belgium, чистота 98,5 %) и углерода (Merck, Germany, чистота 97,5 %) по реакциям:

$$TiO_2 + 2C \rightarrow TiC + CO_2$$
 и  $ZrO_2 + 2C \rightarrow ZrC + CO_2$ .

Порошки TiC и ZrC перемешивали в указанных в таблице весовых пропорциях в планетарной мельнице RETSCH PM 400 в течение ~10 мин с получением однородных смесей. Пропорции компонентов в исходных смесях показаны в таблице.

Полученную смесь порошков  $Al_2O_3$  и SiO<sub>2</sub> перемешивали с приготовленной смесью порошков TiC и ZrC в планетарной мельнице RETSCH PM 400 в течение ~10 мин с получением однородных смесей для их спекания.

Полученные смеси компонентов насыпали в графитовую пресс-форму диаметром 30 мм и спекали плазменно-искровым методом (SPS, Summimoto, model SPS 825. CE, Dr. Sinter, Japan) в вакууме (6 Па), с нагрузкой прессования 30 МПа, выдержкой 2 мин в температурном диапазоне 1200–1500 °C со скоростью нагрева 100 °C/мин.

#### Методика определения свойств полученных порошков и спеченных образцов

Фазовый состав синтезированных порошков и спеченных образцов определяли с помощью рентгенофазового анализа (model PANAlytical X'Pert PRO) с Си  $K_{\alpha}$ -излученим, с интервалом сканирования  $2\theta = 10 \div 60^{\circ}$  и со скоростью вращения гониометра 2 град/мин.

Микроструктуру спеченных образцов определяли с помощью сканирующего электронного микроскопа (SEM, модель JSM-T200, Japan).

Относительную плотность образцов определяли как соотношение кажущейся плотности образцов к их теоретической плотности и рассчитывали по формуле

 $\rho = \rho_{\text{kagg}} / \rho_{\text{teop}} \cdot 100,$ 

где  $\rho$  — относительная плотность, %;  $\rho_{\text{каж}}$  — кажущаяся плотность, г/см<sup>3</sup>, определяемая гидростатическим взвешиванием (методом Архимеда);  $\rho_{\text{теор}}$  — теоретическая плотность, г/см<sup>3</sup>, теоретическая плотность муллита 3,17 г/см<sup>3</sup>, TiC 4,93 г/см<sup>3</sup>, ZrC 6,73 г/см<sup>3</sup>. Открытую пористость образцов определяли гидростатическим взвешиванием (методом Архимеда) и рассчитывали по формуле

$$\varphi=m_{\rm o}-m_{\rm l}/m_{\rm o}\cdot100,$$

где  $\phi$  — открытая пористость, %;  $m_0$  — масса образца, насыщенного водой, г;  $m_1$  — масса сухого образца, г.

Линейную усадку рассчитывали как разницу размеров диаметра образцов до и после спекания и определяли по формуле

$$\Delta l = l_{\rm o} - l_1/l_{\rm o} \cdot 100,$$

где  $\Delta l$  — линейная усадка, %;  $l_o$  — диаметр образца до плазменно-искрового спекания, мм,  $l_o$  = 30 мм;  $l_1$  — диаметр образца после плазменно-искрового спекания, мм.

Полученные данные об относительной плотности, открытой пористости и линейной усадке для каждого из составов (см. таблицу), спеченных при конкретной температуре, отображались как среднее значение из 5 измерений.

Твердость по Виккерсу определяли вдавливанием в образец алмазной пирамидки правильной квадратной формы с углом между ее гранями 136°, с выдержкой при нагрузке 10–15 с. Для этих целей применяли установку «MicroDuromat 3500», с помощью которой получали фото отпечатков вдавливания при нагрузке. Твердость по Виккерсу рассчитывали по формуле

 $HV = P/S = 1,8544P/d^2$ ,

где *HV* — твердость по Виккерсу, ГПа; *P* — нагрузка, приложенная к поверхности испытуемого образца, кг/см<sup>2</sup>, *P* = 5 кг/см<sup>2</sup>; *S* — площадь поверхности отпечатка, оставленного после вдавливания пирамидки, мм<sup>2</sup>; *d* — длина диагонали отпечатка, мм.

Площадь поверхности отпечатка рассчитывали следующим образом:

 $S = d^2/2\sin(136^\circ/2) = d^2/1,8544.$ 

Предел прочности при сжатии спеченных образцов определяли с использованием оборудования «TONI Technik TT 0995». Для испытаний использовали образцы цилиндрической формы высотой 3 см и диаметром 30 мм с плоскопараллельными поверхностями. Испытания проводили при нагрузке 0,5 Н/(мм<sup>2</sup>·с).

Измерения твердости по Виккерсу и предела прочности при сжатии проводили при 20 ± 2 °C, полученные результаты для каждого из составов (см. таблицу), спеченных при конкретной температуре, отображали как среднее значение из 5 измерений.

Пропорции компонентов	В	исходных	смесях
-----------------------	---	----------	--------

Составы	Масса компонентов, г, на 100 г смеси				
	3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / 2SiO <sub>2</sub>	20 мол. % TiC /	50 мол. % TiC /	80 мол. % TiC /	
		80 мол. % ZrC	50 мол. % ZrC	20 мол. % ZrC	
M20TiC80ZrC	71,8 / 28,2	12,72 / 87,28	-	-	
M50TiC50ZrC	71,8 / 28,2	_	36,90 / 63,10	_	
M80TiC20ZrC	71,8 / 28,2	-	-	69,97 / 30,03	

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Развитие состава фаз порошков TiC и ZrC, синтезированных плазмохимическим способом, показано на рентгенограммах (рис. 1).

Состав фаз синтезированных порошков TiC и ZrC представлен в основном развитыми дифракционными максимумами TiC и ZrC с незначительным количеством оксикарбида титана и циркония. Данные фазы являются нестехиометрическими составами TiC и ZrC, содержащими определенное количество непрореагировавших порошков TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> и C.

Состав фаз образцов, спеченных плазменноискровым методом в диапазоне 1200–1500 °С из смесей исходных компонентов, показан на рис. 2, *a*–*e*.

Повышение температуры с 1200 до 1500 °С способствует развитию муллитизации в образцах с различным соотношением TiC и ZrC (см. таблицу), причем наиболее интенсивно при 1200 и 1300 °С. Дифракционные максимумы данной фазы формируются при 1400 и 1500 °C. Это объясняется вязкотекучим (пластическим) состоянием спекаемых порошков Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и SiO<sub>2</sub> и связанным с этим более активным переносом вешества между частицами порошков, что способствует интенсивному структурированию и образованию стехиометрического состава данной фазы. Из анализа рентгенограмм образцов (см. рис. 2, а-в) видно, что взаимодействия муллитовой фазы с фазами карбила титана и карбила циркония в диапазоне 1200-1500 °С не происходит, поскольку не образуется продуктов распада муллита, продуктов окисления (восстановления) ТіС и ZrC.

Повышение температуры с 1200 до 1400 °С способствует постепенному развитию фаз ТіС и ZrC в образцах с различным соотношением этих карбидов (см. таблицу), при этом формирования новых дифракционных максимумов данных фаз на рентгенограммах образцов (см. рис. 2, *a*–*в*) не наблюдается. Различается количественное соотношение дифракционных максимумов данных фаз в диапазоне 1200–1400 °С в зависимости от пропорций ТіС и ZrC в спекаемых материалах (см. таблицу). В образцах со-



**Рис. 1.** Состав фаз порошков TiC (*a*) и ZrC (*b*), синтезированных плазмохимическим способом при 1600 °C: TiC<sub>x</sub>O<sub>y</sub> — оксикарбид титана; ZrC<sub>x</sub>O<sub>y</sub> — оксикарбид циркония става M80TiC20ZrC, спеченных при 1500 °C, наблюдается одновременное развитие фаз TiC и ZrC, причем развитие фазы TiC более интенсивное (см. рис.



**Рис. 2.** Состав фаз спеченных при 1200–1500 °С образцов: *a* — состав M80TiC20ZrC; *б* — M50TiC50ZrC; *в* — M20TiC80ZrC; M — муллит (3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 2SiO<sub>2</sub>); C — α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; Q — SiO<sub>2</sub> (кварц)

38

2, *a*). Это явление связано с формированием и соответствующим развитием твердых растворов (фаз внедрения) TiC и ZrC. Различия в развитии данных твердых растворов (фаз внедрения) связаны с размерами катионов титана, которые меньше размеров катионов циркония. Это способствует более активному замещению катионов Zr<sup>4+</sup> на катионы Ti<sup>4+</sup> при диффузии катионов титана в кристаллическую решетку ZrC.

На рентгенограммах спеченных при 1500 °С образцов составов М50TiC50ZrC и M20TiC80ZrC (см. рис. 2, *б*, *е*) по сравнению с фазовым составом образца M80TiC20ZrC (см. рис. 2, *а*) наблюдаются изменения в количественном соотношении и в развитии дифракционных максимумов TiC и ZrC, связанные с увеличением количества и интенсивности дифракционных максимумов ZrC с противоположными результатами относительно TiC. Изменения более сильно выражены в спеченном при 1500 °C образце состава M20TiC80ZrC (см. рис. 2, *е*). При этом в образце состава M50TiC50ZrC (см. рис. 2, *б*) сохраняется повышенное развитие фазы TiC вследствие формирования соответствующего твердого раствора (фазы внедрения).

В целом образование твердых растворов (фаз внедрения) TiC и ZrC в ходе плазменно-искрового спекания происходит при достаточно высокой температуре (1500 °C). Это обусловлено трудностями деформации и перестраивания кристаллических решеток фаз TiC и ZrC из-за наличия в них сильно выраженных ковалентных связей.

Микроструктура спеченных плазменноискровым способом при 1400 °С образцов показана на рис. 3.

Микроструктура спеченного образца состава M80TiC20ZrC представлена плотно спеченными областями различного размера, по-видимому, в виде оксидной (муллитовой) фазы, относительно спеченными областями, расположенными между оксидной фазой и отдельными, видимо, кристаллическими образованиями (зернами) ТіС или ZrC и менее спекшимися зернами TiC и ZrC. Формирование плотно спеченных областей оксидной фазы связано с большим коэффициентом диффузии в совокупности с развитыми пластическими свойствами данной фазы в ходе плазменно-искрового спекания по сравнению с этими показателями на границе оксидной фазы и зерен TiC и ZrC. Наименее развиты данные процессы на границах зерен ТіС и ZrC. В микроструктуре также наблюдается некоторое количество пор, которые расположены между зернами ТіС и отдельными зернами ZrC.

Микроструктура спеченного образца состава M20TiC80ZrC состоит из отдельных, неравномерно расположенных и неравномерно спеченных областей оксидной фазы, «наслоенных» одна на другую, что указывает на прерывистый процесс диффузии в оксидной фазе. Четко заметна граница раздела между областями оксидной (муллитовой) фазы и зернами ZrC, между зернами ZrC и TiC. Наблюдаются некоторые участки раздела фаз, по-видимому, между областями оксидной фазы и зернами TiC, которые менее выражены. Это объясняется большим коэффициентом диффузии TiC в отличие от коэффициента диффузии ZrC на границе с оксидной (муллитовой) фазой.

Изменение относительной плотности, открытой пористости, линейной усадки, твердости по Виккерсу и предела прочности при сжатии образцов с различным соотношением TiC и ZrC в диапазоне 1200-1500 °C показано на рис. 4, 5.

Повышение относительной плотности, линейной усадки и снижение открытой пористости образцов при нагреве до 1300 °С более постепенное в отличие от более интенсивного изменения этих показателей в диапазоне 1300-1500 °C. Такая разница объяснима различными механизмами спекания: при спекании до 1300 °С происходит диффузия (перенос) вешества в поры в отличие от спекания в диапазоне 1300-1500 °C, при котором развивается вязкое течение вещества в поры за счет улучшения пластических свойств в основном оксидной (муллитовой) фазы. При этом изменение относительной плотности и линейной усадки спеченных образцов каждого состава (см. таблицу) различно. Это обусловлено разными соотношениями TiC и ZrC в совокупности с различной интенсивностью спекания порошков TiC и ZrC в смеси с Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и SiO<sub>2</sub>, влияющей на активность заполнения пор веществом, а также различиями фазового состава (см. рис. 2, а-в) и микроструктуры образцов (см. рис. 3, а, б). Максимальные значения свойств образцов при 1500 °С достигаются вследствие формирования твердых растворов (фаз внедрения) TiC и ZrC (см. рис. 2, а-в). Это объясняется увеличением активности переноса вещества при диффузии катионов Ті<sup>4+</sup> и Zr<sup>4+</sup>, наибольшая активность в спекаемых образцах составов M80TiC20ZrC и M50TiC50ZrC.



**Рис. 3.** Микроструктура спеченных при 1400 °С образцов состава: *a* — M80TiC20ZrC; *б* — M20TiC80ZrC





Рис. 5. Твердость по Виккерсу *HV* (*a*) и предел прочности при сжатии (б) спеченных при 1200–1500 °С образцов с различным соотношением TiC и ZrC. Состав: М80TiC20ZrC; □ — M50TiC50ZrC; Δ — M20TiC80ZrC

Интенсивность спекания составов с различным соотношением ТіС и ZrC (см. рис. 4) соответствующим образом влияет на изменение физикомеханических свойств (см. рис. 5), максимальные значения показателей свойств у образцов, спеченных при 1500 °С. При этом развитие твердости по Виккерсу и предела прочности при сжатии образцов до 1300 °С одинаково, что, по-видимому, связано с примерно схожими процессами, происходящими на микроструктурном уровне. Однако при спекании в диапазоне 1300–1500 °С наблюдается различие в показателях свойств. Это обусловлено развитием соответствующего фазового состава (см. рис. 2, *a*-*в*), образованием различных микроструктур образцов (см. рис. 3, *a*, *б*) с формированием твердых растворов (фаз внедрения) при 1500 °С (см. рис. 2, *a*-*в*) и разной величиной внутренних напряжений под действием внешней нагрузки (рис. 6).

Результаты определения твердости по Виккерсу образцов составов M80TiC20ZrC и M20TiC80ZrC, спеченных при 1400 и 1500 °C, представлены в виде отпечатков вдавливания (см. рис. 6).

Спеченные при 1400 и 1500 °С образцы, подвергнутые внешней нагрузке, характеризуются равномерными отпечатками вдавливания, не образующими вокруг себя повреждений (см. рис. 6, состав M80TiC20ZrC), в отличие от полученных отпечатков вдавливания в спеченных при 1400 и 1500 °С образцах при нагрузке, где заметно распространение трещин в разных направлениях (см. рис. 6, состав M20TiC80ZrC).

повреждений Отсутствие В спеченных при 1400 и 1500 °C образцах (см. рис. 6, состав M80TiC20ZrC) связано с формированием соответствующей микроструктуры (см. рис. 3, а) и с развитием упругих (эластичных) свойств образцов в силу наличия в них оксидной фазы. В спеченном при 1500 °C образце сказывается дополнительное образование твердого раствора (фазы внедрения) карбида титана (см. рис. 2, а). В результате уменьшается развитие внутренних напряжений в основном на границе раздела фаз и на границе зерен TiC и ZrC (см. рис. 3, а). Вследствие этого образцы состава M80TiC20ZrC имеют большие значения предела прочности при сжатии (см. рис. 5), увеличивается их устойчивость к трещинообразованию (см. рис. 6, состав M80TiC20ZrC).

В спеченных при 1400 и 1500 °C образцах состава M20TiC80ZrC (см. рис. 6) вокруг отпечатков вдавливания при нагрузке наблюдается образование внешних повреждений — микротрещин (указано стрелками). Это объясняется локализацией внутренних напряжений на границах области оксидной (муллитовой) фазы и зерен карбида циркония, зерен TiC и ZrC, где процессы диффузии наименее активны (см. рис. 3, б). Это снижает упругие свойства образцов. В результате образцы состава M20TiC80ZrC имеют меньшие значения предела прочности при сжатии (см. рис. 5), снижается устойчивость образцов к трещинообразованию (см. рис. 6, состав M20TiC80ZrC). Из полученных отпечатков вдавливания при нагрузке видно, что характер распространения трещин различен: от прямолинейного при 1400 °С до извилистого при 1500 °С. Количество трещин также различно. Это указывает на замедление роста (распространения) трещин в образце, спеченном при 1500 °С, что, по-видимому, обусловлено развитием более раз-

40



**Рис. 6.** Отпечатки вдавливания при измерении твердости по Виккерсу спеченных при 1400 и 1500 °С образцов составов M80TiC20ZrC, M20TiC80ZrC

норазмерной зернистой структуры и присутствующими порами (см. рис. 3, б). В результате наблюдается прирост показателей физико-механических свойств образцов (см. рис. 5).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе показан фазовый состав синтезированных порошков TiC и ZrC, показано развитие кристаллических фаз, микроструктуры, относительной плотности, открытой пористости, линейной усадки, твердости, предела прочности при сжатии муллит-TiC-ZrC-образцов с различным соотноше-

### 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,  $N \ge 1$ , 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. *Kong, L. B,* Mullite phase formation in oxide mixtures in the presence of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CeO<sub>2</sub> / *L. B. Kong, T. S. Zhang, F. Boey, R. F. Zhang //* J. All. Comp. — 2004. — Vol. 372, № 1/2. — P. 290–299.

4. Viswaskaran, V. Mullitisation behaviour of calcined clay-alumina mixtures / V. Viswaskaran, F. D. Gnanam, M. Balasubramanian // Ceram. Inter. — 2003. — Vol. 29, № 5. — P. 561–571.

5. **Behmanesh**, **N**. Role of mechanical activation of precursors in solid state processing of nano-structured mullite phase / *N*. *Behmanesh*, *S*. *Heshmati-Manesh*, *A*. *Ataie* // J. All. Comp. — 2008. — Vol. 450, № 1/2. — P. 421–425.

6. **Хмелёв, А. В.** Получение муллитоциркониевой керамики плазменно-искровым способом / *А. В. Хмелёв* // Новые огнеупоры. — 2014. — № 4. — С. 33–38.

Hmelov, A. V. Production of a mullite-zirconia ceramic by the plasma — spark method / A. V. Hmelov //

нием TiC и ZrC, спеченных плазменно-искровым способом в диапазоне 1200–1500 °C.

Синтезированные порошки TiC и ZrC характеризуются развитыми дифракционными максимумами TiC и ZrC с незначительным количеством образующихся промежуточных фаз.

В спеченных образцах с различным соотношением TiC и ZrC наблюдается развитая муллитизация в диапазоне 1200–1500 °C и постепенная кристаллизация фаз TiC и ZrC в диапазоне 1200–1400 °C. При этом никакого взаимодействия между муллитовой фазой и фазами TiC и ZrC в диапазоне 1200–1500 °C не происходит. В спеченных при 1500 °C образцах наблюдается различное развитие фаз TiC и ZrC в зависимости от соотношения карбидов с формированием соответствующих твердых растворов (фаз внедрения).

В спеченном при 1400 °С образце из смеси оксидных порошков с большей концентрацией ТіС формируется плотная микроструктура с минимальным количеством пор по сравнению с микроструктурой образца, спеченного из смеси оксидных порошков с большим содержанием ZrC. Это способствует более активному заполнению пор, развитию относительной плотности, линейной усадки и снижению открытой пористости в диапазоне 1200-1500 °С. Данные процессы на микроструктурном уровне и образование при 1500 °С твердого раствора (фазы внедрения) ТіС способствуют росту твердости по Виккерсу и пределу прочности при сжатии, показывая максимальные значения при 1500 °C. Такие образцы характеризуются равномерными отпечатками вдавливания при измерении твердости по Виккерсу, не образующими вокруг себя повреждений, по сравнению с отпечатками вдавливания образцов, полученных при спекании исходной смеси с большим содержанием ZrC, вокруг которых формируются микротрещины.

Refractories and Industrial Ceramics. — 2014. — Vol. 55,  $N \ge 2$ . — P. 137–142.

7. *Hmelov, A. V.* Characteristic of mullite-zirconium ceramic obtained from powders synthesized by the hydrothermal method / *A. V. Hmelov* // Glass and Ceramics. -2011. - Vol. 68,  $N_{\odot} 3/4. - P. 123-127.$ 

8. **Boquan, Z.** Effect of temperature on the synthesis of ZrO<sub>2</sub>-mullite powders in molten sodium sulfate / *Z. Boquan, L. Xuedong, W. Houzhi //* Key Eng. Mater. — 2008. — Vol. 368/372, № 3. — P. 765–767.

9. *Hotta, M.* Densification and microstructure of  $Al_2O_3$ -cBN composites prepared by spark plasma sintering / *M.* Hotta, *T.* Goto // J. Ceram. Soc. Jap. — 2008. — Vol. 116, № 6. — P. 744–748. 10. *Hotta, M.* Densification, phase transformation and hardness of mullite-cubic BN composites prepared by spark plasma sintering / *M.* Hotta, *T.* Goto // J. Ceram. Soc. Jap. — 2010. — Vol. 118, № 2. — P. 157–160.

11. **Ghahremani**, **D**. Densification, microstructure and mechanical properties of mullite – TiC composites prepared by spark plasma sintering / D. Ghahremani, T. E. Ebadzadeh // Ceram. Inter. — 2015. — Vol. 41, № 2. — P. 1957–1960.

Получено 16.09.16 © А. В. Хмелёв, 2016 г.