Пэньфэй Ван^{1,2}, Худун Ло³ (🖾), Сай Вэй⁴, Чжипэн Се⁴, Цзялинь Сунь¹

- ¹ Университет науки и технологии Пекина, отделение материаловедения и инжиниринга, г. Пекин, Китай
- ² Компания SUMEC International Technology Co., Ltd, г. Нанкин, Китай
- ³ Ляонинский университет науки и технологии, отделение высокотемпературных материалов и инжиниринга магнезиальных ресурсов, г. Аньшан, Китай
- ⁴ Университет Цинхуа, факультет материаловедения и инжиниринга, главная лаборатория новых видов керамики и тонкой обработки, г. Пекин, Китай

УДК 666.762.14:621.039.542.33(510)

ПЛОТНАЯ МУЛЛИТОВАЯ КЕРАМИКА, ПОЛУЧЕННАЯ ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНЫМ ПЛАЗМЕННЫМ СПЕКАНИЕМ (SPS), И ЕЕ ПОВЕДЕНИЕ ПРИ ТЕРМОУДАРЕ

Описано влияние сырья, его температуры спекания, гранулометрического состава и содержания Al₂O₃ на уплотнение муллитовой керамики. Для оценки термостойкости образцов их подвергли воздействию тепловых циклов. Исследована микроструктура образцов для оценки влияния на нее различных параметров и термоударов. Установлено, что прочность на изгиб образцов возрастает по мере снижения их плотности за счет увеличения количества пустот, которые снимают напряжения. Обнаружено, что осаждение тридимита неблагоприятно влияет на термостойкость образцов.

Ключевые слова: муллитовая керамика, электроимпульсное плазменное спекание (SPS), стойкость к термоудару.

Муллит — соединение твердого раствора, яв-ляющееся единственной стабильной фазой системы Al₂O₃-SiO₂ при комнатной и высоких температурах. В системе Al₂O₃-SiO₂ существует узкая область муллитовой фазы, состав которой находится между $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ и $2Al_2O_3 \cdot SiO_2$. Кристаллы муллита имеют удлиненную призматическую форму. Они смещены относительно друг друга, что препятствует уплотнению муллита во время спекания. Электроимпульсное плазменное спекание (sparkling plasma sintering — SPS) — это особый метод спекания, в ходе которого используют постоянный ток высокой плотности. Ток активизирует призматические зерна муллита, в результате чего продолжительность его спекания значительно снижается, а степень уплотнения улучшается [1, 2].

Структура муллита, состоящая из призматических зерен, сцепленных друг с другом, обладает высоким показателем сопротивления ползучести, отличной химической стабиль-

> ⊠ Худун Ло E-mail: luoxudongs@aliyun.com

ностью, низким ТКЛР и повышенной термостойкостью. Муллитовая керамика широко используется при высоких температурах, но ее механические свойства при комнатной температуре неудовлетворительны [3], поэтому многие исследователи пытаются улучшить их путем введения в состав керамики вторичных фаз [4-11] или спекающих агентов [12-14]. Однако термостойкость муллита мало исследована.

Авторы настоящей статьи исследовали термостойкость муллитовых образцов. Образцы были изготовлены из муллита с различными гранулометрическим и химическим составами с применением SPS. Для получения полного представления о поведении образцов в условиях термоудара исследовали их фазовый состав и микроструктуру.

ХОД ЭКСПЕРИМЕНТА

В исследовании использовали два типа муллитового порошка (табл. 1), полученных электроплавкой. В результате различной продолжительности помола (3 и 12 ч) был получен разный зерновой состав материала. Для сведения к минимуму попадания загрязнений в процессе помола использовали нейлоновую емкость и шары из Al₂O₃. В емкость помещали 40 г порошка и

38

Таблица 1. Характеристика исходных порошков								
	Порошок	Размер частиц (d ₅₀), мкм	Содержание, %					
			SiO ₂	Al_2O_3				
	1#	~67,70	33,51	66,70				
	2#		59.59	37.84				

40 г шаров, а также этиловый спирт в качестве диспергирующего агента. Молотые порошки были уплотнены с помощью SPS на установке SPS-1050Т (Sumitomo, Япония) с графитовым пуансоном. Ниже 1000 °С осуществлялось давление усилием 20 МПа, затем давление постепенно нарастало и достигало при температуре спекания 50 МПа. Образцы нагревали до 600 °С со скоростью 150 °С/мин, а затем до температуры спекания со скоростью 100 °С/мин. Продолжительность выдержки при температуре спекания 7 мин. Затем спеченные образцы подвергались обезуглероживанию при 800 °С в течение 15 ч.

Плотность и открытую пористость образцов определяли методом Архимеда. Рентгенофазовый анализ образцов проводили на приборе D8 Advance A25 (Bruker, Германия), для исследования микроструктуры образцов использовали растровый электронный микроскоп (SEM) JSM 7001F. Прочность на изгиб была замерена на испытательной машине AG-IC 20kN (Shimadzu, Япония). Испытуемые образцы размерами 2×3×10 мм были вырезаны из спеченных образцов, а затем отшлифованы. Термоудары проводили при выдерживании образцов при 800 °C с последующим охлаждением в воде. Всего было осуществлено 3 термоудара. После термоударов измеряли предел прочности образцов при изгибе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристика порошка

На рис. 1, *а* показан гранулометрический состав порошка после помола в шаровой мельнице в течение разного времени. Гранулометрический состав определяли методом лазерного рассеивания на приборе Malvern Mastersizer 2000. Известно, что после помола в шаровой мельнице можно получить наименьший средний размер частиц (см. рис. 1, *a*). На рис. 1, *b* показан гранулометрический состав порошка разного состава. Следует отметить, что результаты, показанные на рис. 1, *a* и *b*, примерно одинаковы.

На рис. 2 показаны рентгенограммы порошков 1# и 2#. Заметно более низкое содержание Al₂O₃ в порошке 2# приводит к образованию тридимита, который не обнаруживается в порошке 1#. Это обусловлено уменьшением растворимости SiO₂ по мере снижения температуры: в ходе быстрого охлаждения, которое применяется в промышленных условиях, осаждается метастабильный тридимит (стабилен в диапазоне 870-1470 °C).



Рис. 1. Гранулометрический состав муллитовых порошков: *a* — порошок 1*#* до (1*#*-BM0h) и после помола в течение 3 и 12 ч (1*#*-BM3h и 1*#*-BM12h); *b* — порошки 1*#* и 2*#* разного состава после помола в течение 12 ч (1*#*-BM12h и 2*#*-BM12h)



Рис. 2. Рентгенограммы порошков 1# и 2#: ♦ — муллит; ◊ — тридимит

Влияние температуры обжига образцов, их зернового состава и содержания Al₂O₃ на уплотнение

В табл. 2 приведено влияние температуры спекания, зернового состава и содержания Al_2O_3 на плотность и пористость образцов (при теоретической плотности муллита 3,16 г/см³). В ходе спекания температура является наиболее значимым фактором. По мере повышения температуры спекания пористость образцов снижается линейно от 25,97 до 2,90 %, т. е. на 11,5 % на каждые 100 °C. Что касается влияния зернового состава, то при 1400 °C пористость образцов снижается ненамного (на 0,86 %) по мере того, как размер зерна уменьшается от 58,39 до 27,24 мкм, а пористость на 7,3 % при снижении размера зерна

Таблица 2. Плотность и пористость опытных образцов в зависимости от их температуры спекания, зернового состава и содержания Al₂O₃

, oopnooro coorada n copopnianin nizos						
Температура спекания, °С	Содержание Al ₂ O ₃ , %	d ₅₀ , мкм	Плотность, г/см ³	Пористость, %		
Влияние температуры спекания						
1400	66,70	58,39	2,34	25,97		
1550	66,70	58,39	2,89	8,67		
1600	66,70	58,39	3,07	2,90		
Влияние размера частиц						
1400	66,70	58,39	2,34	25,97		
1400	66,70	27,24	2,37	25,11		
1400	66,70	10,80	2,60	17,81		
Влияние содержания Al ₂ O ₃						
1400	66,70	10,80	2,60	17,81		
1400	37,84	11,75	2,77	12,20		

от 27,24 до 10,80 мкм. Имеется критический размер зерна, ниже уровня которого он начинает сильно влиять на пористость образцов. Следовательно, для изготовления плотной муллитовой керамики следует использовать тонкомолотый порошок. Содержание Al₂O₃ также является важным фактором в процессе уплотнения образцов. Муллит обладает узким диапазоном состава. Отклонение снижает температуру активации, т. е. пористость при одинаковой температуре спекания.

Идентификация фаз и их анализ

Как указано выше, сырой порошок полностью состоит из муллита (образец 1#) или частично из тридимита (образец 2#), поэтому заметных фазовых трансформаций не происходит. Однако в диапазонах $2\theta = 20 \div 23$ град и $2\theta = 25 \div 27$ град (рис. 3) образцы, спеченные при 1400 °С, демонстрируют пики тридимита, в то время как в остальных образцах и в сыром порошке (1#-BM0h) пики тридимита отсутствуют (см. рис. 3, *a*, *b*, *c*). Осаждение тридимита вызвано относительно медленным охлаждением после спекания при 1400 °С по сравнению с быстрым охлаждением при спекании при 1550 или 1600 °С. Скорость охлаждения тесно связана с разницей температур образца и охлаждающей воды: бо́льшая разница между этими температурами дает быструю скорость охлаждения. С другой стороны, как видно из рис. 3. *d. e. f.* наблюдается заметная разница в высоте двух пиков муллита во всех спеченных образцах; у сырого порошка это не обнаруживается.

Различие рентгенограмм спеченных образцов и сырого порошка объясняется превалирующим направлением роста кристаллов муллита. Известно, что в ходе спекания превалирует рост кристаллов по плоскости (210), а не по плоскости (120) [15], однако это уникальное свойство спеченных образцов не наблюдается после термообработки.

Механические свойства

На рис. 4 показано влияние термоударов на предел прочности при изгибе образцов. Точно таким же образом все образцы, подвергнутые термоудару, теряют прочность. Уплотнение образцов приводит к значительному снижению их предела прочности при изгибе. При высокотемпературной эксплуатации присутствие тридимита в муллитовой матрице отрицательно влияет на стабильность всей системы.



Рис. 3. Фрагменты рентгенограмм сырого порошка (1#) и спеченных образцов (1# и 2#) в интервалах 20 = 20÷23 град (*a*, *b*, *c*) и 20 = 25÷27 град (*d*, *e*, *f*): *a*, *d* — сырой порошок (1#-BM0h) и образцы, спеченные при различных температурах; *b*, *e* — образцы 1#-BM0h-1400 разного зернового состава, спеченные при 1400 °C; *c*, *f* — образцы 1#-BM12h-1400 и 2#-BM12h-1400 с разным содержанием Al₂O₃ из порошка, молотого 12 ч, спеченные при 1400 °C

Термоудары воздействуют также на фазовый состав образцов (рис. 5). Из рентгенограмм образца 1#-BM12h-1400 до и после воздействия термоударов (см. рис. 5, а) видно, что пик тридимита после термоударов исчезает. Таким образом, подтверждается вывод об осаждении тридимита. Однако при низком содержании Al₂O₃ (37,84 %) после достижения предельного осаждения тридимита быстрое охлаждение в процессе термоударов не способствует образованию метастабильного муллита. С другой стороны, различия в высоте двух пиков муллита полностью меняются до и после термоударов (за исключением образца с низким содержанием Al₂O₃). После термоударов явная разница в высоте двух пиков исчезает (см. рис. 5, b), а рентгенограмма образца после термообработки становится очень похожей на рентгенограмму сырого порошка (см. рис. 3. d). Это результат дробления зерна во время термообработки, что ведет к значительному снижению прочности. У образца с низким содержанием Al₂O₃ эти процессы протекают менее выраженно. Рентгенограмма с разной высотой пиков муллита в образце 2#-BM12h-1400 (см. рис. 5, b) совпадает с рентгенограммой сырого порошка (см. рис. 3, d). Это означает, что осаждение тридимита в ходе спекания отрицательно влияет на рост кристаллов муллита. Поэтому образец 2#-BM12h-1400 не выдержал испытания термоударами (см. рис. 4).

Микроструктура

Из рис. 6, *a*, *b*, *c* видно, что более высокая температура спекания образца обусловливает более высокую степень его уплотнения. Из рис. 6, *a*, *d*, *e* становится ясным влияние размера частиц при одинаковом составе материала: более мелкие частицы порошка способствуют возникновению более мелкозернистой и более плотной микроструктуры. Из рис. 6, *e*, *f* можно судить о влиянии состава на микроструктуру: низкое содержание Al₂O₃ способствует осаждению тридимита в матрицу, что препятствует росту кристаллов мул-



Рис. 4. Влияние термоударов на предел прочности при изгибе $\sigma_{\text{изг}}$ образцов в зависимости от температуры t, зернового состава $d_{0.5}$ и содержания $Al_2O_3 c_{Al_2O_3}$: ■ — до термоудара; ● — после термоудара; ▲ — сохранение $\sigma_{\text{изг}}$



Рис. 5. Примеры различий рентгенограмм образцов до и после термоударов: *a* — осаждение тридимита; *b* — ориентирование зерен

лита и снижает термостойкость образцов. При сравнении микроструктуры образцов до и после термоударов (рис. 7, *a*, *b*) обнаруживаются микротрещины и фрагментация зерен, что отрицательно влияет на прочность материала.



Рис. 6. SEM-микрофотографии поверхности излома образцов муллита до воздействия термоударов: *a* — 1#-BM0h-1400; *b* — 1#-BM0h-1550; *c* — 1#-BM0h-1600; *d* — 1#-BM3h-1400; *e* — 1#-BM12h-1400; *f* — 2#-BM12h-1400



Рис. 7. SEM-микрофотографии поверхности излома образца 1#-BM0h-1550 до (*a*) и после воздействия термоударов (*b*)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Температура спекания муллита, его гранулометрический состав и содержание Al₂O₃ заметно влияют на уплотнение муллитовой керамики. Тем-

Библиографический список

1. **Omori, M.** Sintering, consolidation, reaction and crystal growth by the spark plasma system (SPS) / *M. Omori* // Mater. Sci. Eng., A. — 2000. — Vol. 287. — P. 183.

2. **Orru, R.** Consolidation/synthesis of materials by electric current activated/assisted sintering / *R. Orru, R. Licheri, A. M. Locci* [et al.] // Mater. Sci. Eng. R: Reports. — 2009. — Vol. 63. — P. 127.

3. *Schneider, H.* Structure and properties of mullite — review / *H. Schneider, J. Schreuer, B. Hildmann //* J. Europ. Ceram. Soc. — 2008. — Vol. 28. — P. 329.

4. *Rendtorf, N. M.* Dense mullite zirconia composites obtained from the reaction sintering of milled stoichiometric alumina zircon mixtures by SPS / *N. M. Rendtorf* [et al.]// Ceram. Int. — 2014. — Vol. 40. — P. 4461.

5. *Weibel, A.* Toughened carbon nanotube-iron-mullite composites prepared by spark plasma sintering / *A. Weibel* [et al.] // Ceram. Int. — 2013. — Vol. 39. — P. 5513.

6. *Gao, L.* Microstructure and mechanical properties of SiC-mullite Nano-composite prepared by spark plasma sintering / *L. Gao* [et al.] // Mater. Sci. Eng., A. — 2002. — Vol. 334. — P. 262.

7. **De Sola, Esther Ruiz.** Solubility and microstructural development of TiO_2 -containing $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ and $2Al_2O_3 \cdot SiO_2$ mullites obtained from single-phase gels / *Esther Ruiz de Sola* [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. — 2007. — Vol. 27. — P. 2647.

8. *Gao, L.* Mechanical properties and microstructure of nano–SiC–Al₂O₃ composites densified by spark plasma sintering / L. Gao, [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. — 1999. — Vol. 19. — P. 609.

пература спекания является наиболее важным фактором, влияющим на плотность, направление роста кристаллов и механические свойства образцов. Температура спекания влияет также на фазовый состав образцов при разной скорости охлаждения, что предопределяет осаждение тридимита.

Воздействие термоударов на муллитовые образцы ведет к снижению их прочности. Более низкий предел прочности при изгибе наблюдается у образцов, спеченных при более низких температурах и имеющих более мелкий размер зерна. Это означает, что более низкая плотность образцов способствует повышению их термостойкости, так как имеющиеся в структуре образцов пустоты дают возможность сброса напряжений. Однако после воздействия термоударов потеря прочности у образцов с более низким содержанием Al₂O₃ оказалась выше, чем у образцов с более высоким содержанием Al₂O₃. Термоудары привели также к сильному повреждению микроструктуры, включая разрушение кристаллов и возникновение дефектов в матрице. Таким образом, тридимит отрицательно воздействует на термостойкость всей системы.

Поддержка данному исследованию была оказана Национальным фондом Китая по поддержке естественных наук (грант 51402143).

9. *Khor, K. A.* Spark plasma reaction sintering of $ZrO_2/$ mullite composites from plasma spheroidized zircon/ alumina powders / *K. A. Khor* [et al.] // Mater. Sci. Eng., A. -2003. – Vol. 339. – P. 286.

10. *Zhou, M. H.* Sintering of mullite-alumina composites from diphasic precursors / *M. H. Zhou //* Ceram. Int. — 1999. — Vol. 25. — P. 325.

11. **Wang, Y.** Effects of sintering temperature on mechanical properties of 3D mullitefiber (ALF FB3) reinforced mullite composites / Y. Wang [et al.] // Ceram. Int. - 2013. - Vol. 39. - P. 9229.

12. *Doni Jayaseelan, D.* Pulse electric current sintering and microstructure of industrial mullite in the presence of sintering aids / *D. Doni Jayaseelan* [et al.] // Ceram. Int. – 2004. – Vol. 30. – P. 539.

13. **Dong, Y. C.** Sintering and characterization of flyashbased mullite with MgO addition / Y. C. Dong [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. — 2011. — Vol. 31. — P. 687.

14. **Doni Jayaseelan, D.** Sintering and microstructure of mullite–Mo composites / *D. Doni Jayaseelan* [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc — 2002. — Vol. 22. — P. 1113.

15. *Singh, M.* Depth-profiling of phase composition and preferred orientation in graded alumina/mullite/ aluminium-titanate hybrid using *X*-ray and synchrotron radiation diffraction / *M. Singh, I. M. Low* // Mater. Res. Bull. — 2002. — Vol. 37. — P. 1279. ■

Получено 24.11.16 © Пэньфэй Ван, Худун Ло, Сай Вэй, Чжипэн Се, Цзялинь Сунь, 2018 г. Пер. — **С. Н. Клявлина** (ОАО «Комбинат «Магнезит»)