

УДК 666.3-127; 546.41

**ВЛИЯНИЕ ОКСИДА МАРГАНЦА НА СПЕКАНИЕ И СВОЙСТВА  
ЭВТЕКТИЧЕСКОЙ КЕРАМИКИ СИСТЕМЫ  $ZrO_2-Al_2O_3-SiO_2$** **В. В. Смирнов\*, С. В. Смирнов, Т. О. Оболкина, О. С. Антонова, М. А. Гольдберг,  
член-корреспондент РАН С. М. Барин**

Поступило 21.11.2018 г.

Проведено исследование спекания, микроструктуры и фазового состава эвтектической керамики системы  $ZrO_2-Al_2O_3-SiO_2$ , содержащей добавку  $MnO$ . Показано, что использование добавки способствует снижению температуры спекания до 1250–1350 °С. Полученные материалы характеризуются высоким содержанием тетрагональной фазы, мелкокристаллической структурой с размером зёрен 100–600 нм и высокой прочностью до 420 МПа при изгибе. Разработанные низкотемпературные материалы могут найти применение в машиностроении в качестве высокотемпературных деталей машин и огнеупорных материалов.

*Ключевые слова:* эвтектическая керамика системы  $ZrO_2-Al_2O_3-SiO_2$ , содержащей добавку  $MnO$ , тетрагональная фаза, высокая прочность до 420 МПа при изгибе.

**DOI:** <https://doi.org/10.31857/S0869-565248664675-679>

**ВВЕДЕНИЕ**

Эвтектическая керамика в системе  $Al_2O_3-ZrO_2$  ( $Y_2O_3$ ) широко используется из-за выдающихся показателей механических свойств, термической стабильности и химической устойчивости. Основным препятствием широкого внедрения данных керамических материалов являются высокие температуры спекания, что определяется большой температурой плавления эвтектики  $Al_2O_3-ZrO_2$  — 1860 °С [1]. Решением проблемы является использование близких по составу керамических материалов на основе тройных эвтектик с более низкой температурой плавления, в частности состава 31%  $ZrO_2$ –58%  $Al_2O_3$ –11%  $SiO_2$  ( $T_{пл}$  1710 °С [2]). Материалы системы  $ZrO_2-Al_2O_3-SiO_2$  используются в огнеупорных и высокотемпературных деталях машин, печного оборудования вследствие стойкости к термическому удару и высоким механическим свойствам [3]. Основные исследования эвтектических керамических материалов были направлены на изучение фазового состава, микроструктуры и фазовых равновесий, термодинамических оценок протекания эвтектических реакций в исследуемых диаграммах состояния [4, 5]. Исследования механических свойств в зависимости от температуры спекания, микроструктуры и фазового состава в литературе представлены незначительно. В работе [3] исследовали спекание материалов  $ZrO_2-Al_2O_3-SiO_2$  в интервале температур 1300–1500 °С, которые показали, что минималь-

ная пористость — около 5% — была достигнута при 1500 °С с максимальным содержанием оксида кремния 10% ( $Al_2O_3$  66,8%;  $ZrO_2$  20,5%;  $SiO_2$  10%;  $MgO$  2,7%). Прочность материалов при изгибе составляла 550 МПа. При более низких температурах спекания прочность резко снижалась, что объяснялось увеличением пористости материалов. Так, после спекания при 1400 и 1300 °С прочность материалов составляла 370 и 101 МПа при пористости около 30 и 35% соответственно. Повышение плотности материалов и снижение температуры спекания можно достичь за счёт использования добавок, активирующих процесс уплотнения, однако для данной системы таких исследований проведено не было.

Целью настоящей работы является синтез низкотемпературных керамических материалов на основе эвтектического состава в системе 31%  $ZrO_2$ –58%  $Al_2O_3$ –11%  $SiO_2$ , содержащего оксид иттрия 3 мол.% по отношению к диоксиду циркония, и активирующего спекание добавку  $MnO$ , исследование спекания, формирования микроструктуры и фазового состава. Сведения о применении  $MnO$  в качестве спекающей добавки для материалов системы  $ZrO_2-Al_2O_3-SiO_2$  неизвестны.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

Порошки  $ZrO_2-Al_2O_3-SiO_2$  получали методом химического осаждения из растворов солей. Использовали растворы хлоридов  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  и  $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ , которые добавляли в водный 9%-й раствор аммиака. Для предотвращения формирования  $ZrO_2$  моноклинной модификации вводили стабилизирующую добавку 3 мол.%  $Y_2O_3$  по отношению

*Институт металлургии и материаловедения  
им. А.А. Байкова Российской академии наук, Москва*

\* E-mail: [serega\\_smirnov92@mail.ru](mailto:serega_smirnov92@mail.ru)

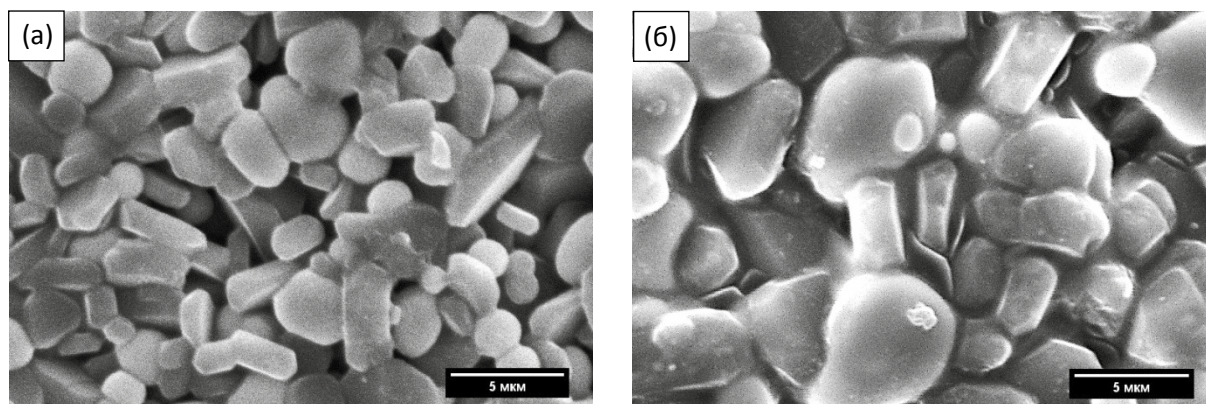


Рис. 1. Микроструктура керамики после спекания при 1400 °С (а) и 1500 °С (б)

к содержанию диоксида циркония. Оксид иттрия и оксид кремния добавляли на стадии синтеза в раствор хлоридов циркония и алюминия в виде растворимых химических соединений  $YCl_3 \cdot 6H_2O$  и ТЭОС (тетраэтоксисилан).

После синтеза порошки прокаливали при температуре 650 °С. Затем в порошок вводили добавку  $MnO$  в количестве 2% через растворимую соль (уксуснокислый марганец четырехводный) в виде раствора. После смешения с добавкой полученную массу сушили и затем протирали через капроновое сито с размером ячеек около 400–500 мкм. Формование образцов проводили в металлической пресс-форме при давлении 100 МПа методом одноосного прессования. Затем образцы обжигали в печи с хромитлантановыми нагревателями в воздушной атмосфере в диапазоне температур от 1200 до 1500 °С.

Полученные образцы исследовали методом рентгенофазового анализа с использованием  $CuK$ -излучения (дифрактометр Shimadzu XRD-6000). Измерение прочности при изгибе проводили с использованием разрывной машины Instron 3382. Пористость исследовали в соответствии с ГОСТ 2409–2014 методом гидростатического взвешивания. Микроструктуру образцов изучали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ, Tescan Vega II).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На начальном этапе проводили исследование спекания материалов эвтектического состава  $ZrO_2-Al_2O_3-SiO_2$  без использования спекающей добавки  $MnO$  в интервале температур 1400–1500 °С. Материалы характеризовались незначительной открытой пористостью — менее 0,4%. Однако прочность материалов была невысокой и снижалась с увеличением температуры: 1410 °С — 200 МПа, при 1470 °С — 160 МПа, при 1500 °С — 110 МПа (табл. 1).

Снижение прочности объясняется существенным ростом размеров кристаллов. Так, при 1400 °С размер кристаллов составлял 1–5 мкм, а при 1500 °С — от 2 до 10 мкм (рис. 1). При этом с увеличением температуры структура становилась более плотной — практически отсутствуют межкристаллические поры, кристаллы выглядят оплавленными, что связано с наличием большого количества жидкой фазы. РФА показал (рис. 2), что материалы состоят в основном из двух фаз — кубической  $ZrO_2$  и  $\alpha-Al_2O_3$ . На дифрактограммах наблюдается также незначительное количество рефлексов, связанных с соединениями, содержащими оксид кремния — муллит ( $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ). При этом основная часть  $SiO_2$  входит в образующуюся в процессе термообработки аморфную стеклофазу. При снижении температуры пористость образцов возрастала: уже при 1380 °С составляла 9,4%, а при более низких спекание практически не происходило: пористость таких материалов 57–60%.

На следующем этапе исследовали влияние спекающей добавки. Образцы, содержащие  $MnO$ , начинали интенсивно спекаться при значительно более низкой температуре — 1250–1350 °С. Так, пористость при температуре 1250 °С составляла 10,2%, при 1275 °С — 3,7%, при 1300 °С — 1,1%, при 1350 °С — 0,2–0,3% (табл. 2). Интенсификацию процесса спекания при более низких температурах мы объясняем образованием низкотемпературных расплавов в системе  $MnO-SiO_2$ , в частности за счет образования эвтектики с температурой 1251 °С [6]. Образцы, спеченные при 1250 и 1275 °С, характеризовались мелкодисперсной структурой с размером зёрен 100–200 нм. На микрофотографиях материалов (рис. 3), спечённых на более высокую температуру, видны участки стеклофазы размером 1–2 мкм при  $T=1300$  °С и области стеклофазы, образующие практически непрерывный каркас при

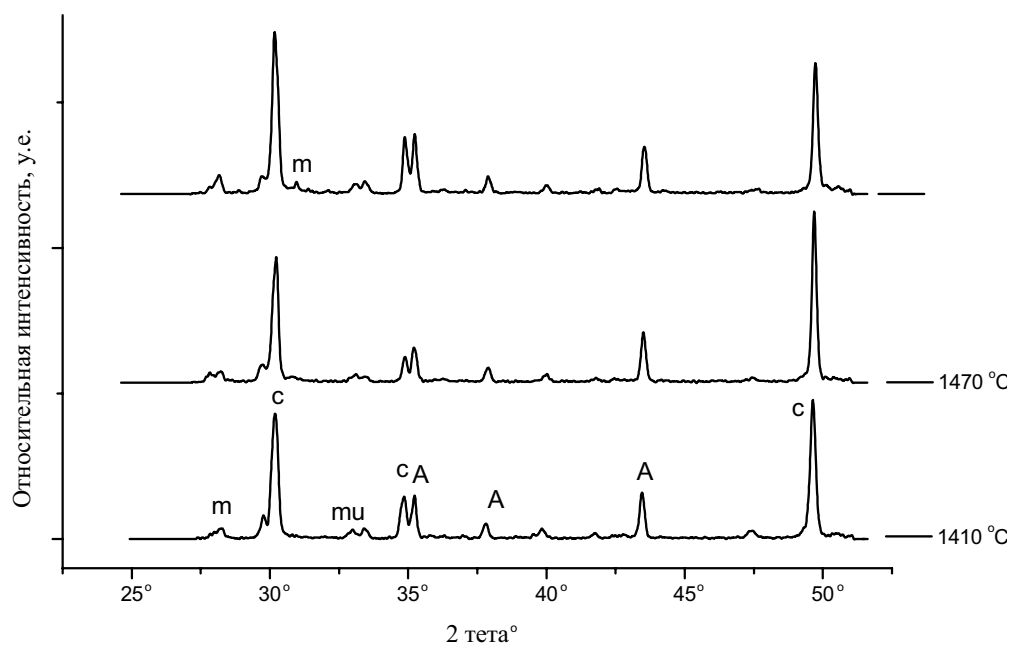


Рис. 2. Дифрактограмма образцов эвтектической керамики, где c – c-ZrO<sub>2</sub>, m – m-ZrO<sub>2</sub>, A – α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, mu – 3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>.

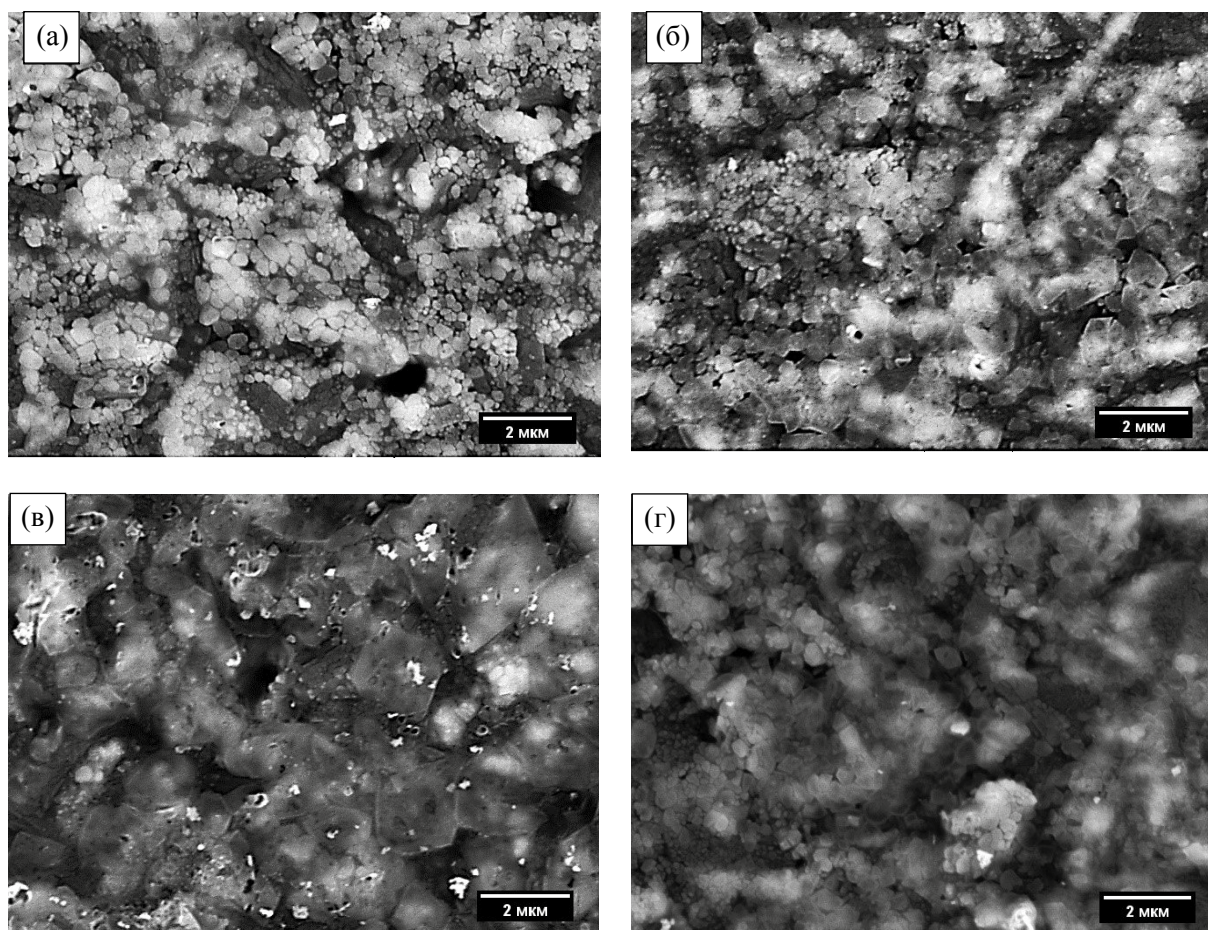


Рис. 3. Микроструктура керамики, содержащей добавку MnO, после спекания при 1250 °C (а), 1275 °C (б), 1300 °C (в), 1350 °C (г).

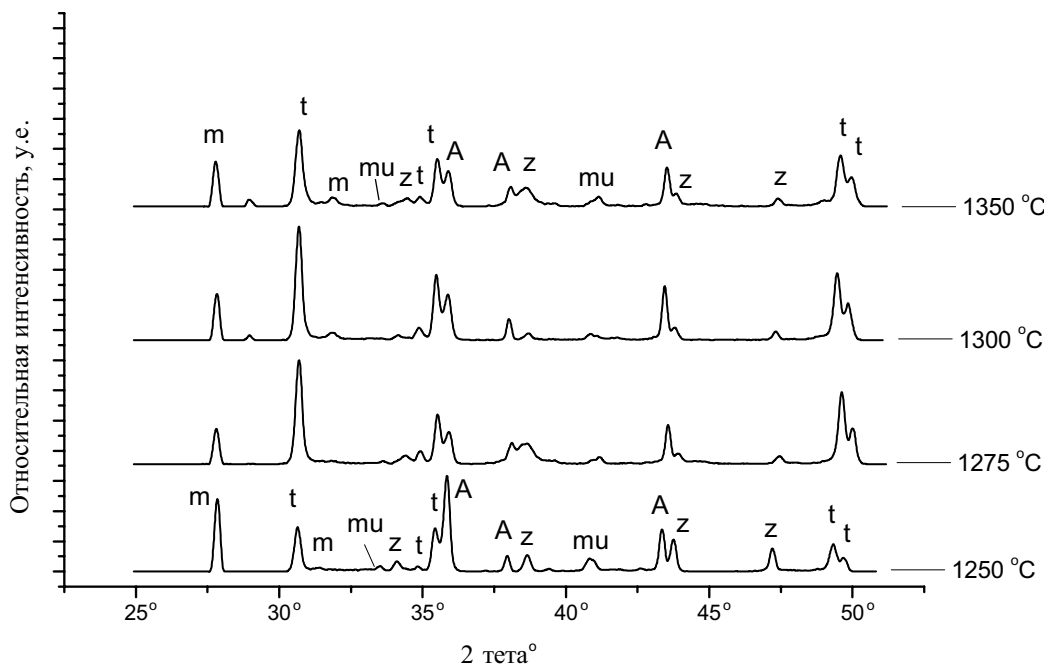


Рис. 4. Дифрактограмма образцов эвтектической керамики, содержащей добавку MnO, где t – t-ZrO<sub>2</sub>, m – m-ZrO<sub>2</sub>, A – α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, mu – 3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>, z – ZrSiO<sub>4</sub>.

Таблица 1. Прочность и пористость эвтектических материалов ZrO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>

	Температура спекания, °С			
	1380	1410	1470	1500
Пористость, %	9,3	0,1–0,4	0,1–0,4	0,1–0,4
Прочность при изгибе, МПа	–	200±25	160±18	110±19

Таблица 2. Прочность и пористость эвтектических материалов ZrO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>, содержащих добавку MnO

	Температура спекания, °С			
	1250	1275	1300	1350
Пористость, %	10,2	3,4	1,0	0,2–0,3
Прочность при изгибе, МПа	270±21	277±19	310±16	420±23

$T = 1350$  °С, с распределёнными в них зёрнами кристаллических фаз. Размер зерен в среднем составляет 200–600 нм. Прочность материалов, содержащих добавку, значительно выше (табл. 2), чем материала без добавки: при 1250 °С составляет 270 МПа, при 1275 °С – 277 МПа, при 1300 °С – 310 МПа, при 1350 °С – 420 МПа. Увеличение прочности объясняется снижением пористости материалов и формированием однородной и мелкодисперсной структуры. Кроме того, повышению прочности по сравнению с материалами без добавки является наличие

упрочняющей тетрагональной фазы (рис. 4). При этом вторая фаза α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> наблюдается в большем количестве при температуре 1250 °С: интенсивность пика максимальна ( $2\theta = 43,3^\circ$ ) [7]. При больших температурах интенсивность пика α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> снижается. Это можно объяснить растворением оксида алюминия, которое усиливается с ростом температуры в жидкой фазе. Кроме основных двух фаз наблюдается также образование в небольших количествах кремнийсодержащих соединений – муллита и циркона (ZrSiO<sub>4</sub>), которые образуются вследствие взаимодействия оксидов циркония и алюминия с оксидом кремния.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, были впервые получены материалы на основе эвтектики ZrO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> с высокой прочностью – 270–420 МПа и низкой температурой спекания – 1250–1350 °С. Это было достигнуто в результате применения добавки MnO в количестве 2 мас.%, способствующей снижению температуры спекания вследствие образования низкотемпературного расплава.

**Источник финансирования.** Работа выполнена при поддержке Программы фундаментальных научных исследований Президиума Российской академии наук № 34П.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wilkes J., Hagedorn Y.C., Meiners W., Wissenbach K. Additive Manufacturing of  $ZrO_2-Al_2O_3$  Ceramic Components by Selective Laser Melting // Rapid Prototyping J. 2013. Т. 19. № 1. С. 51–57.
2. Greca M.C., Emiliano J.V., Segadães A.M. Revised Phase Equilibrium Relationships in the System  $Al_2O_3-ZrO_2-SiO_2$  // J. Eur. Ceram. Soc. 1992. Т. 9. № 4. С. 271–283.
3. Wahsh M.M.S., Khattab R.M., Awaad M. Thermo-mechanical Properties of Mullite/Zirconia Reinforced Alumina Ceramic Composites // Materials & Design. 2012. Т. 41. С. 31–36.
4. Liu G., Wang Q., Li J., Chen Y., He B. Preparation of  $Al_2O_3-ZrO_2-SiO_2$  Ceramic Composites by High-Gravity Combustion Synthesis // Int. J. Refract. Metals and Hard Materials. 2013. Т. 41. С. 622–626.
5. Carvalho R. G., Pires M. S., Fernandes A. J. S., Silva R. F., & Costa F. M. Directionally Solidified Eutectic and Off-Eutectic Mullite–Zirconia Fibres // J. Eur. Ceram. Soc. 2013. Т. 33. № 5. С. 953–963.
6. Eriksson G., Wu P., Blander M., Pelton A. D. Critical Evaluation and Optimization of the Thermodynamic Properties and Phase Diagrams of the  $MnO-SiO_2$  and  $CaO-SiO_2$  Systems // Canad. Metallurg. Quart. — 1994. Т. 33. № 1. С. 13–21.
7. Ishizawa N., Miyata T., Minato I., Marumo F., & Iwai S. A Structural Investigation of  $\alpha-Al_2O_3$  at 2170 K // Acta Crystallogr. Sect. B. 1980. Т. 36. № 2. С. 228–230.

**THE INFLUENCE OF MANGANESE OXIDE ON THE SINTERING AND PROPERTIES OF THE EUTECTIC CERAMICS  $ZrO_2-Al_2O_3-SiO_2$  SYSTEM**

**V. V. Smirnov, S. V. Smirnov, T. O. Obolkina, O. S. Antonova, M. A. Goldberg,**  
**Corresponding Member of the RAS S. M. Barinov**

*A.A. Baykov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation*

Received November 21, 2018

The results of investigation of sintering, microstructure and phase composition of the system  $ZrO_2-Al_2O_3-SiO_2$  with MnO admixture are shown. It was approved that the usage of MnO admixture promoted sintering temperature decrease up to 1250–1350 °C. The product obtained is characterized by a high content of tetragonal phase as well as high strength while bending.

*Keywords:* eutectic ceramics of the system  $ZrO_2-Al_2O_3-SiO_2$  containing MnO admixture, tetragonal phase, high strength up to 420 MPa while bending.