

## РЕФЕРАТ

Представлены результаты анализа фазового состава образцов технической керамики системы  $ZrO_2-Al_2O_3-SiO_2$ , полученной с применением метода полусухого прессования предварительно термообработанных при  $900^\circ C$  ультратонких порошков из золь-гель прекурсоров и последующего спекания при температурах  $1400-1600^\circ C$ . Приведено теоретическое обоснование путей эволюции фазового состава исследуемого материала в процессе обжига, базирующееся на термодинамических данных о предпочтительности твердофазных обменных взаимодействий и на закономерностях физико-химических процессов в субсолидусной области диаграммы состояния  $ZrO_2-Al_2O_3-SiO_2$ , учитывающих современные воззрения о твердых растворах в системе  $Al_2O_3-SiO_2$  и перестройке коннод корунд-циркон на муллит-диоксид циркония. На основе результатов инфракрасной спектроскопии, петрографического и рентгенофазового методов исследований анализируются изменения в фазовом составе материала образцов после их термоциклирования.

**УДК 666.762**

## **ИЗМЕНЕНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА МУЛЛИТОЦИРКОНИЕВОЙ КЕРАМИКИ ПРИ ТЕРМОЦИКЛИРОВАНИИ**

к.т.н. Скородумова О.Б., к.т.н. Логвинков С.М.,

Городничева И.В., Вернигора Н.К

Национальный технический университет “Харьковский политехнический институт”, Украина

### **Введение**

В технической литературе широко освещаются достоинства и недостатки золь-гель технологии [1,2], а также пути ее совершенствования с целью создания новых керамических материалов с повышенными физико-механическими свойствами [3-5]. Однако, чаще всего изучение новых материалов, полученных по золь-гель технологии, прекращается на стадии определения физико-механических свойств образцов или изделий из таких материалов после обжига и сведения о том, как ведет себя керамика в службе, отсутствуют. Учитывая, что порошки, получаемые по золь-гель технологии, обладают уникальными свойствами, важно знать закономерности эволюции фазового состава и свойств материала как при получении керамических изделий, так и в процессе их службы.

Целью данных исследований являлось изучение эволюции фазового состава муллито-циркониевой керамики на основе ультратонкого порошка с «золь-гель» предысторией при термоциклировании.

### **1. Исходные материалы и методы исследований**

Объектом исследований являлись муллито-циркониевые образцы на основе ультратонкого порошка с «золь-гель» предысторией. Гелевый прекурсор порошка был получен на основе кислого гидролизата этилсиликата-40 (ГОСТ 26371-84), водных растворов хлорида алюминия (ГОСТ 3759-75) и оксихлорида циркония (ГОСТ 3759-75) и термообработан при 900 °С с выдержкой при максимальной температуре в течение 2 часов.

Фазовый состав исходного порошка комплексно изучался с помощью петрографического (оптический микроскоп МИН-8), рентгенофазового (дифрактометр ДРОН-3М,  $\text{CuK}\alpha$ -излучение), рентгеноструктурного (дифрактометр ДРОН-2,0  $\text{FeK}\alpha$ -излучение) методов анализа, а также инфракрасной спектроскопии (спектрофотометр Specord M80, диапазон 1700-400  $\text{cm}^{-1}$ ).

После термообработки геля порошок характеризовался высокой дисперсностью (80% частиц  $<1$  мкм) и низкой степенью кристалличности.

Низкая температура термообработки геля была экспериментально обоснована результатами проведенных ранее исследований [6] по синтезу ультратонкого муллитового порошка и керамики из него. В соответствии с ними было установлено, что полуаморфные порошки с зародышами муллитоподобной крипстокристаллической фазы намного активнее компактируются и спекаются при горячем прессовании с образованием практически 100%-ного муллита, чем такие же порошки с более высокой степенью кристалличности.

Известно, что вещества с различной кристаллической решеткой по-разному поглощают  $\gamma$ -излучение. На рентгенограмме дифракционные максимумы имеют тем меньшую интенсивность, чем сильнее вещество поглощает  $\gamma$ -лучи. [7]. Также на интенсивность дифракционного максимума оказывают влияние такие факторы, как количество кристаллической фазы, степень дефектности ее решетки и многие другие. В связи с этим по интенсивности полос на дифрактограмме многокомпонентного материала нельзя судить о количестве какой-либо фазы. Существует методика определения содержания каждой фазы в материале путем сравнения его рентгенограммы с рентгенограммами эталонов фаз, слагающих исследуемый материал [7]. В нашем случае эталоны фаз, слагающих исследуемый материал с теми же предысторией и размерами кристаллов, получить не представлялось возможным. В связи с этим изучение изменений фазового состава образцов в зависимости от различных параметров проводилось косвенным путем, по изменению высот характеристических дифракционных максимумов, не налагающихся друг на друга на рентгенограммах, снятых в одном режиме (таблица 1).

Таблица 1-Характеристические дифракционные максимумы, выбранные для количественной оценки изменения содержания фаз в исследуемых образцах

| Фаза   | $d, \text{Å}$ | $I/I_0, \%$ | hkl |
|--|---------------|-------------|-----|
| ZrO <sub>2</sub> (тетрагональный)                  | 2.960         | 100         | 111 |
| ZrO <sub>2</sub> ·SiO <sub>2</sub>                 | 4.434         | 45          | 101 |
| 3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2SiO <sub>2</sub> | 3.428         | 95          | 120 |
| SiO <sub>2</sub> ( $\beta$ -кristобалит)           | 4.08          | 100         | 100 |

Дифрактограмма муллитциркониевого порошка представлена набором широких полос слабой интенсивности, соответствующих муллиту и тетрагональной модификации ZrO<sub>2</sub>. По результатам рентгеноструктурного анализа состав муллита при 900 °С близок к формуле 2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·SiO<sub>2</sub>, а диоксид циркония присутствует в тетрагональной модификации и в виде твердого раствора в муллите. Широкое гало на дифрактограмме в области малых углов свидетельствует о присутствии большого количества рентгеноаморфной составляющей, которая, согласно результатам петрографического анализа, является оптически слабо анизотропной стеклофазой, содержащей зародыши кристаллического  $\beta$ -кristобалита и переходных форм Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (криптокристаллическая фаза).

ИК-спектроскопия позволила более надежно идентифицировать в фазовом составе порошка муллит (1175, 1120, 905, 815, 585, 560, 480, 467, 454, 438 см<sup>-1</sup>) [8,9], поликремниевую кислоту (характеристические полосы при 1660-1635, 1096-1088, 954, 800, 743, 477, 466 см<sup>-1</sup>),  $\beta$ -кristобалит (1200, 1167, 1100, 1070, 790, 695, 572, 538, 480, 460 см<sup>-1</sup>) [10], тетрагональный диоксид циркония (585-575, 520-510 см<sup>-1</sup>) и циркон ZrO<sub>2</sub>·SiO<sub>2</sub> (915-890, 630-620, 440 см<sup>-1</sup>) [11].

Отличительной особенностью муллитциркониевого порошка, полученного из геля при термообработке, является синтез в нем диоксида циркония в

тетрагональной модификации без использования известных стабилизаторов, вероятно, благодаря высоким локальным давлениям, возникающим при термодеструкции гелевого каркаса. Горячее прессование такого порошка при 1550°C с выдержкой в течение 30 мин приводило к дополнительному образованию муллита из свободных оксидов криптофазы, и на дифрактограмме горячепрессованного образца регистрировались только две фазы: муллит и ZrO<sub>2</sub> тетрагональный [6]. Таким образом, в процессе спекания под давлением дестабилизации ZrO<sub>2</sub> не наблюдалось. Представлялось целесообразным исследовать развитие фазового состава муллито-циркониевой керамики, получаемой из разработанных ультрадисперсных порошков с применением традиционного метода полусухого прессования с последующим спеканием образцов.

Исходный ультратонкий порошок подвергали ложной грануляции и прессовали при удельном давлении 150 МПа. Полученные цилиндры размером 20x20 мм обжигали при 1400, 1500 и 1600°C с выдержкой при максимальной температуре в течение 2 часов (охлаждение с печью).

Термоциклирование осуществляли следующим образом: подъем температуры со скоростью 5°C/мин, выдержка при максимальной температуре (1000, 1200, 1350 °C) в течение 2 часов, охлаждение – с печью (количество термоциклов 1-3).

## **2. Теоретические предпосылки исследований**

Исследуемый состав выбран с учетом возможности протекания выше 1342°C [12,13] твердофазного обменного взаимодействия:

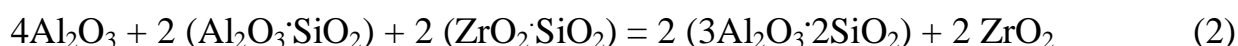


По сведениям [14] реакция (1) идет с увеличением объема на +11,8%, что нами учитывалось в ниже представленных соображениях. Содержание оксидов в исследуемом составе, мас. %: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 59,82, SiO<sub>2</sub> -23,51, и ZrO<sub>2</sub> -16,67, что позволяло обеспечить расчетный фазовый состав материала до 1342°C, мас. %: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20,68, ZrO<sub>2</sub>·SiO<sub>2</sub>-24,80 и 3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>-54,52. Реакции синтеза муллита и циркона из соответствующих оксидов теоретически способны внести дополнительный вклад в объемные изменения спекающегося материала (+1,7 и -5,3%, соответственно). Сравнительно небольшими объемными изменениями усадочного типа (суммарно: -3,6%) за счет твердофазных реакций синтеза двойных оксидов предполагалось обеспечить дополнительное стимулирование усадочных процессов на начальных стадиях спекания (1000-1175°C) и консолидацию отдельных элементов текстуры материала. Более того, можно было прогнозировать, что положительные объемные изменения в процессе муллитизации будут компенсированы морфологическими особенностями синтеза муллита в форме игольчатых кристаллов, прорастающих в поровое пространство и обеспечивающих эффект армирования спекающегося материала.

В ходе протекания реакции (1) фазовый состав материала будет стремиться к изменению до теоретически возможного, мас. %: ZrO<sub>2</sub>- 16,66 и 3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>- 83,34. То есть, весь ранее синтезированный циркон прореагирует с корундом,

обеспечив новообразование  $ZrO_2$  и дополнительный синтез муллита. При этом баланс количества фаз составляет, мас.% (со знаком „-“ уменьшение содержания, с „+“ увеличение):  $Al_2O_3 = -20,68$ ,  $ZrO_2 = +16,66$ ,  $ZrO_2 \cdot SiO_2 = -24,80$  и  $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 = +28,82$ . Расчетное значение объемных изменений за счет реакции (1) в исследуемом составе:  $+2,93\%$ , что способствует компенсации усадочных процессов и обеспечению механических напряжений, повышающих высокотемпературную прочность материала.

Нами также принимались во внимание известные факты [14] об образовании из оксихлорида циркония выше  $327-427^\circ C$  метастабильной тетрагональной модификации  $ZrO_2$ , элементарная ячейка которой несколько увеличена по сравнению со стабильной и более реакционноспособна, чем моноклинная. При низких температурах метастабильная тетрагональная форма способна стабилизироваться ионами  $OH^-$  [14]. Данное обстоятельство позволяло прогнозировать достаточно интенсивный низкотемпературный синтез циркона с участием реакционноспособного диоксида кремния из золь-гель прекурсора. Представления о развитии процессов фазообразования в исследуемом составе основывались на результатах наших термодинамических расчетов [12,15], обобщенных в графической форме (рис.1). В соответствии со значением изменения свободной энергии Гиббса для реакции (1) по рис.1 термодинамически наиболее выгодно сосуществование комбинации фаз корунд-циркон до  $\sim 855^\circ C$  (реакция а), что предполагает предпочтительный синтез циркона. Выше  $855^\circ C$  наиболее термодинамически выгодным процессом становится синтез силлиманита (реакция в), а выше  $914^\circ C$  в условиях избытка  $Al_2O_3$  – образование муллита из силлиманита  $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ , кристобалита и корунда (реакция е). Исходя из анализа зависимостей на рис.1, пересекающихся вблизи температуры завершения моноклинно-тетрагонального фазового перехода  $ZrO_2$  ( $1175^\circ C$ ), муллитообразование превалирует над процессом синтеза циркона, а комбинация фаз муллит-тетрагональный  $ZrO_2$  – становится более стабильной в сравнении с трехфазной комбинацией силлиманит-корунд-циркон. Этим обстоятельством обуславливается возможность более низкотемпературного появления в материале комбинации фаз муллит - тетрагональный диоксид циркония, чем по реакции (1) из-за присутствия в ее левой части третьего компонента – силлиманита:



По нашим расчетам объемные изменения этой твердофазной реакции меньше, чем реакции (1):  $\Delta V = +10,4\%$ . Выше изложенные представления о муллитизации материала дополнялись нами особенностями характера твердофазных взаимодействий в системе  $Al_2O_3 - SiO_2$ , учитывающих возможность образования твердых растворов и их взаимосвязь со стехиометрическим муллитом и силлиманитом в реакции перитектоидного типа [15,16]. Согласно диаграмме состояния системы  $Al_2O_3 - SiO_2$  [16] в ее высокоглиноземистой области возможно твердофазное взаимодействие выше  $914^\circ C$  между  $\gamma$ -  $Al_2O_3$  и силлиманитом с образованием твердых растворов, состав которых более насыщен по алюминиевой подрешетке, чем состав стехиометрического муллита. Около

1000°C состав таких твердых растворов близок формуле  $2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$  и около 1100°C происходит их полный фазовый распад до стехиометрического муллита и  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Совокупные представления о фазообразовании в процессе обжига можно резюмировать в следующем виде:

- принадлежность фигуративной точки исследуемого состава элементарному треугольнику  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-}3\text{Al}_2\text{O}_3\text{:}2\text{SiO}_2$  до 1342°C (рис.2) предполагает термодинамически выгодным синтез циркона, что повышает соотношение  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  и предопределяет синтез муллита в соответствии с закономерностями твердофазных взаимодействий [16] через высокоглиноземистые муллитовые твердые растворы. Фазовый распад этих твердых растворов выше 1100°C определяет возможность сосуществования стехиометрического муллита с корундом в непосредственном контакте;

- выше 1342°C термодинамически возможным становится взаимодействие между цирконом и корундом по реакции (1) с образованием теоретически равновесных фаз: стехиометрического муллита и диоксида циркония (в соответствии с нахождением фигуративной точки исследуемого состава на конноде  $\text{ZrO}_2\text{-}3\text{Al}_2\text{O}_3\text{:}2\text{SiO}_2$ ). Однако, активным такое взаимодействие не будет из-за возможности образования выше 1387°C стабильных высокоглиноземистых муллитовых твердых растворов [16], сосуществующих как с диоксидом циркония, так и с цирконом. Фактически, фигуративная точка исследуемого состава будет принадлежать элементарному треугольнику диоксид циркония – циркон – муллитовый твердый раствор, в соответствии с чем и будет формироваться термодинамически равновесный фазовый состав;

- в процессе охлаждения материала после обжига представленные выше процессы протекают в обратном порядке с определенной степенью незавершенности в силу причин кинетической и стерической заторможенности. В ходе экспериментов по термоциклированию эти факторы определяют изменчивость фазового состава материала образца, его структуры, свойств и, в конечном итоге, целостность и соответствие эксплуатационным параметрам

### **3. Результаты и их обсуждение**

По результатам петрографических исследований основными фазами в обожженных образцах являлись муллит, диоксид циркония тетрагональной модификации и стеклофаза с включениями  $\beta$ -кristобалита и циркона. Сравнение интенсивностей характеристических полос на ИК-спектрах указывает на рост количества муллита и циркона с повышением температуры обжига образцов (рис.3). Одновременно отмечается снижение интенсивностей полос, характеризующих кристобалит, аморфный кремнезем (опаловидная стеклофаза) и диоксид циркония [17].

Анализ дифрактограмм подтверждает выявленный характер изменения фазового состава материала образцов в зависимости от температуры обжига (рис.4). Результаты РФА исследований указывают на тенденцию увеличения содержания двойных оксидов с одновременным снижением количества простых оксидов в фазовом составе материала образцов, обожженных при более высоких температурах (рис.4).

Данные результаты находятся в соответствии с развитыми нами в разделе 2 теоретическими воззрениями на фазообразование в материале исследуемого состава. Действительно, с ростом температуры обжига должна более интенсивно проявляться тенденция роста количества циркона и муллитового твердого раствора, которые входят в термодинамически равновесную высокотемпературную комбинацию фаз совместно с диоксидом циркония. Количество  $ZrO_2$  в процессе обжига должно убывать в связи с расходом на синтез циркона. Доминирующей по количественному содержанию фазой должен быть муллит и его высокоглиноземистые твердые растворы, а в подчиненном количестве – диоксид циркония и циркон. Причем, содержание последнего может стать сопоставимым с  $ZrO_2$  и даже более существенным по мере роста температуры обжига, что легко устанавливается по положению фигуративной точки исследуемого состава внутри элементарного треугольника  $ZrO_2$ - $ZrO_2 \cdot SiO_2$ -твердые растворы муллита (рис.2). Стеклофаза, фиксируемая петрографическими исследованиями, по существу является гомогенным твердым муллитовым раствором, который сформировался при нагреве из остатков не прореагировавшего  $SiO_2$  и  $Al_2O_3$  и в соответствии с закономерностями строения диаграммы состояния  $Al_2O_3$ - $SiO_2$  [16] подвергся в ходе охлаждения фазовому распаду с выделением  $SiO_2$  в виде  $\beta$ -кристобалита. Возможно, что в образовании таких муллитовых твердых растворов частично участвуют продукты, синтезирующиеся в процессе охлаждения от максимальных температур обжига по реакциям (2) и (1), протекающим в обратном направлении. На подобную возможность указывает присутствие циркона в фазовом составе материала образцов в виде включений в стеклофазе. Следует отметить, что сравнительно медленное охлаждение образцов вместе с печью не позволяет обеспечить равновесный ниже  $1342^\circ C$  фазовый состав материала ( $Al_2O_3$ - $ZrO_2 \cdot SiO_2$ - $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ), оставляя в метастабильном состоянии  $ZrO_2$  и новообразование –  $\beta$ -кристобалит.

Подчеркнем и наблюдаемое значительное ингибирование твердофазных взаимодействий (2) и (1) в материале исследуемого состава, что принципиально отличается от процессов фазообразования в бинарных композициях циркон-корунд, интенсивно развивающихся при  $1400$ - $1600^\circ C$  и фактически завершающихся полным синтезом  $ZrO_2$  и муллита при  $1700^\circ C$ , чему способствует наличие эвтектики при  $1675^\circ C$  [18].

В термоциклированных образцах ситуация с формированием фазового состава материала несколько иная. Во всех термоциклированных образцах дополнительно присутствует корунд, идентифицируемый нами по полосам на ИК спектрах:  $1082$ ,  $1065$ ,  $962$ ,  $841$ ,  $800$ ,  $642$ ,  $605$ ,  $495$ ,  $454 \text{ см}^{-1}$ . Из результатов анализа ИК-спектров дважды термоциклированных образцов, обожженных при  $1400^\circ C$  (рис.5), прослеживается закономерность незначительного увеличения количества образующегося муллита с ростом температуры термоциклирования от  $1000$  до  $1200^\circ C$ , и активирующегося его образования при термоциклировании при  $1350^\circ C$ . Кроме того, отмечается снижение интенсивности полосы деформационных колебаний циркона с одновременным увеличением интенсивностей полос свободных оксидов циркония, кремния и алюминия по

мере роста температуры термоциклирования. Изменения в количественном соотношении фаз в термоциклированных образцах по результатам анализа дифрактограмм обобщены на рис.6 (данные по корунду не приведены в связи с низкой интенсивностью его характеристических дифракционных максимумов).

Анализ представленных на рис.6 зависимостей показывает, что количество синтезирующегося циркона возрастает с увеличением температуры обжига, количества термоциклов и температуры термоциклирования образцов. С увеличением начальной температуры обжига образцов содержание муллита возрастает с малой интенсивностью и практически слабо изменяется при увеличении числа термоциклов. Количество кристобалита резко снижается с увеличением температуры обжига (за исключением одно- и двукратно термоциклированных при 1350°C образцов, обожженных при 1500°C) и колеблется без явно прослеживаемой зависимости при увеличении числа термоциклов. Содержание тетрагональной модификации  $ZrO_2$  в образцах интенсивно снижается с увеличением температур обжига и термоциклирования, в незначительной мере испытывая зависимость от количества термоциклов (за исключением однократно термоциклированных при 1350°C образцов, обожженных при 1500°C).

Детальное выполнение анализа изменений фазового состава термически состаренных гетерогенных материалов является очень сложной проблемой из-за большого числа значимых факторов, влияние которых необходимо учесть. Однако, основные причины отмеченных экспериментальных результатов могут быть выделены и обобщены на основе представленных теоретических воззрений. Так, все температуры термоциклирования не превышают 1386°C, что обуславливает возможность фазового распада высокоглиноземистых твердых растворов на муллит и корунд [16], что является непосредственной причиной появления последнего в термоциклированных образцах, учитывая и термодинамическую стабильность в комбинации с цирконом и муллитом, согласно низкотемпературной (до 1342°C) триангуляции системы  $ZrO_2$ -  $Al_2O_3$ -  $SiO_2$  (рис.2). Кроме того, корунд может образовываться по протекающим в обратном направлении реакциям (2) и (1), при термоциклировании в диапазоне температур 1000-1342°C. Количественные закономерности для содержания корунда в термоциклированных образцах однозначной трактовки не имеют, так как аналитических зависимостей для кинетики образования и распада высокоглиноземистых муллитовых твердых растворов в настоящее время не имеется, а статистическая выборка известных экспериментальных данных – чрезвычайно мала. Появление корунда в термоциклированных образцах оказывает по нашему мнению наиболее отрицательное воздействие на сохранение эксплуатационной надежности материала исследуемого состава в связи с его значительно более высоким значением термического линейного коэффициента расширения, чем у циркона и муллита. В условиях термоциклирования муллит расходуется в реакциях (2) и (1), протекающих в обратном направлении, но более интенсивно образуется из корунда и кристобалита, о чем свидетельствует тенденция снижения содержания кристобалита с ростом как начальной температуры обжига, так и температуры термоциклирования образцов. Частично



кристобалит также расходуется на дополнительный синтез циркона, взаимодействуя с остаточным диоксидом циркония, который не входит в комбинацию термодинамически стабильных фаз ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{:SiO}_2\text{-3Al}_2\text{O}_3\text{:2SiO}_2$ ) в соответствии с низкотемпературной триангуляцией системы  $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (рис.2).

В заключение отметим, что фазовый состав исследуемой муллитоциркониевой керамики находится в сложной зависимости от температуры обжига, температуры термоциклирования и количества термоциклов. Накопление кристаллических новообразований (корунда) и наличие метастабильных фаз (диоксид циркония, кристобалит) можно качественно прогнозировать и необходимо экспериментально исследовать на основе закономерностей протекания твердофазных реакций и субсолидусного строения соответствующих диаграмм состояния. Анализ влияния объемных изменений твердофазных реакций на возникновение механических напряжений в модельных процессах эксплуатационных режимов термического старения может проводиться по результатам статистически представительных экспериментальных данных изменения физико-механических и структурных характеристик образцов исследуемого материала

### Библиографический список

1. Schmidt H., Scholze H. The Sol-Gel Process for Non-Metallic Inorganic Materials// Aerogels, Proceedings of the First Intern. Symp., Wuzburg, Germany, Sept.23-25, 1985.- P.49-56.
2. Zelinsky B.J.J., Uhlmann D.R. Gel Technology in Ceramics. //J. Phys. and Chem. Solids, 1984.- 45.- N10.- P.1069-1090.
3. Rankin S.E., Macosko C.W., McCormick A.V. Kinetic and Structural Modeling of Alkoxysilane Hydrolytic Polycondensation// Proceed. of XVIII Int. Congress on Glass, July, 5-10, 1988, San-Franc., Calif.,USA. E1.Structure evolution in gels.- P.1-10.
4. Kubota Y., Takagi H. Preparation and Mechanical Properties of Mullites and Mullite-Zirconia Composites// Brit. Ceram.Proc., 1986.- N37.- P.179-188.
5. Rundgren K., Elfving P., Tabata H., Kanzaki S. Microstructure and Mechanical Properties of Mullite-Zirconia Composites Made from Inorganic Sols and Salts// Proc. Int.Conf. Mullite, "Mullite and Mullite Matrix Composites", Tokyo, Nov.9-10, 1987.- Wesleyville.-P.553-566.
6. Габрух А.М., Скородумова О.Б., Семченко Г.Д., Вернигора К.П. Синтез ультратонких порошков муллитоциркониевого состава золь-гель методом//Стекло и керамика, 1996.- №1-2.- С.27-29.
7. Уманский Я.С., Скаков Ю.А., Иванов А.Н., Расторгуев Л.Н. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. - М.: Металлургия, 1982.- 632с
8. Плюснина И.И. Инфракрасные спектры силикатов.-М.:изд-во Моск.ун-та, 1967.-189с.
9. Agrell S.O., Smith J.V. Cell dimensions, solid solutions polymorphism and intensification of mullite and sillimanite// J. Amer. Ceram. Soc., 1960.- 43.-P.69-76.
10. Simon J., McMahon H.O. A study of the structure of quartz, cristobalite and vitreous silica by reflection in infrared//J. Chem. Phys., 1953.-21.-P.23-30.
11. Шульгин Б.В., Полежаев Ю.М., Красновский А.А., Федоровских Ю.А. Влияние примесей и условий кристаллизации на свойства циркона// Химия и физика твердого тела, 1977.-№1.-С.59-66.
12. Логвинков С.М., Скородумова О.Б., Городничева И.В., Бражник Д.А., Семченко Г.Д. Термодинамика фазовых взаимоотношений в системе  $ZrO_2$ - $MgO$ - $Al_2O_3$ - $SiO_2$ //Огнеупоры и техническая керамика, 2004.-№7.- С.2-5.
13. Логвинков С.М., Бражник Д.А., Скородумова О.Б., Городничева И.В., Семченко Г.Д. Фазовые равновесия в субсолидусе системы  $ZrO_2$ - $MgO$ - $Al_2O_3$ - $SiO_2$ //Огнеупоры и техническая керамика, 2004.-№9.- С.9-17.
14. Бережной А.С. Многокомпонентные системы окислов. - Киев: Наукова думка, 1970.-544с.
15. Логвинков С.М., Макаренко В.В., Чопенко Н.С., Бражник Д.А., Семченко Г.Д., Сидоров В.Н. Термодинамические аспекты фазообразования в системе  $Al_2O_3$ - $SiO_2$ //Вестник НТУ "ХПИ".- Харьков:НТУ "ХПИ", 2003.-№14.-С.52-55.
16. Логвинков С.М. Особенности твердофазных взаимодействий и субсолидусного строения системы  $Al_2O_3$ - $SiO_2$ // Огнеупоры и техническая керамика, 2005.-№6.- С.7-15.

17. van der Marel H.W., Beutelspacher H. Atlas of Infrared Spectroscopy of Clay Minerals and their Admixtures.-Amsterdam-Oxford-New York: Elsevier Scientific Publishing Company, 1976.-396p.

18 Матвеева ФА., Мелехова Т.Ф. Взаимодействие циркона с окисью алюминия при высоких температурах/ Сб. тр. “Физико-химическое исследование алюмосиликатных и цирконийсодержащих систем и материалов” под ред А.Т.Логвиненко.- Новосибирск: изд-во Наука СО, 1972.-С.222-229.

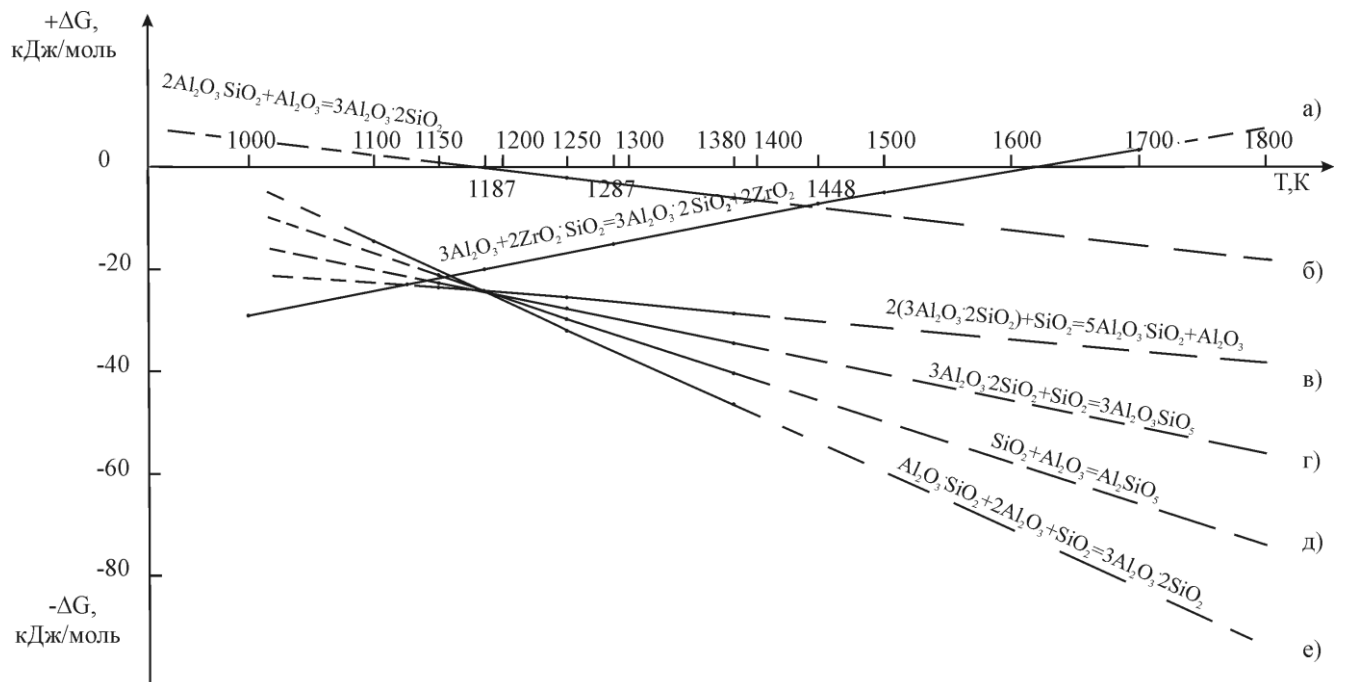


Рис.1 - Зависимости изменений свободной энергии Гиббса от температуры для исследованных твердофазных реакций (пунктиром выполнена графическая интерполяция)

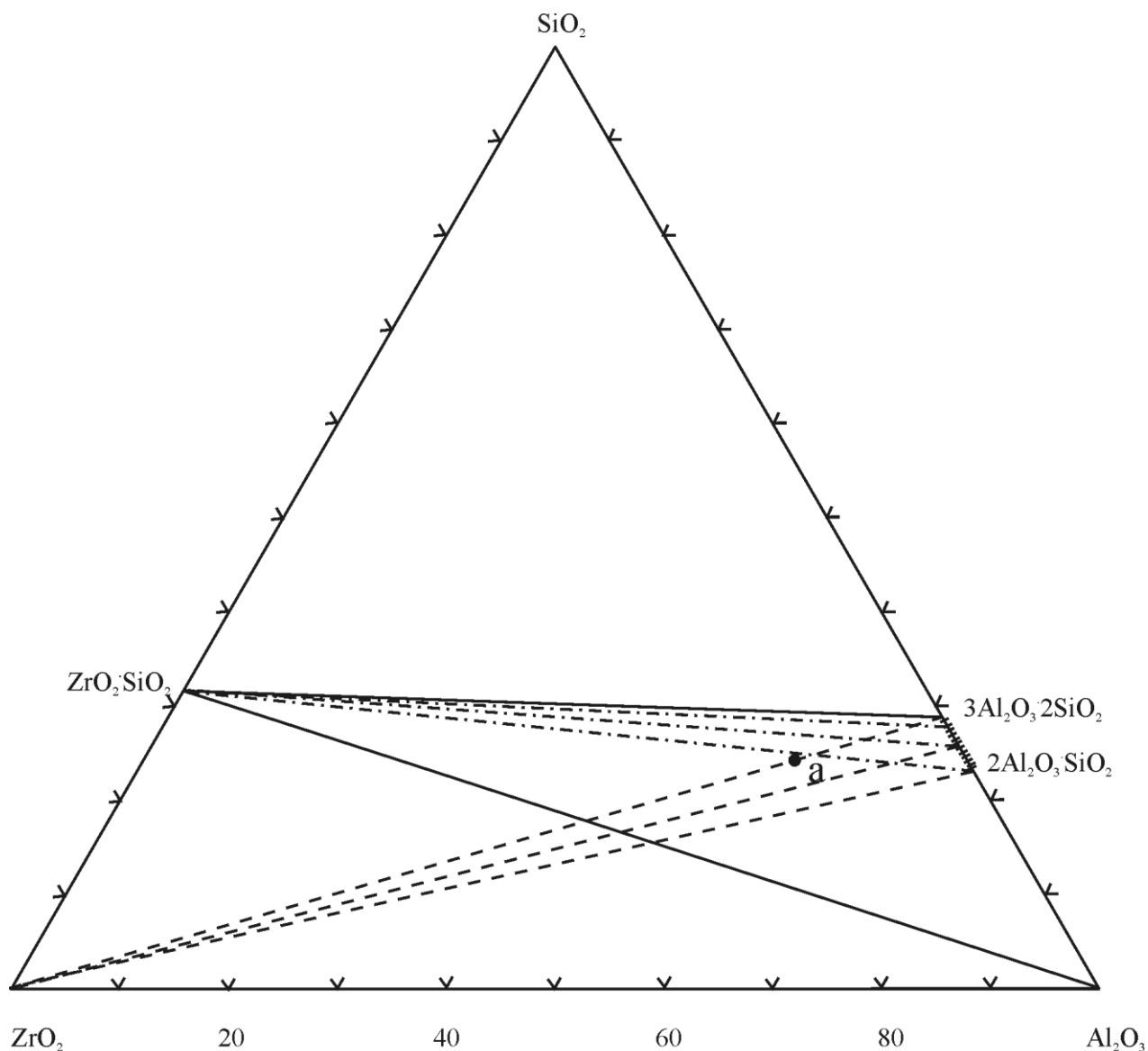


Рис.2 - Расположение фигуративной точки исследуемого состава ("a") в триангулированной системе  $ZrO_2-Al_2O_3-SiO_2$  (Пунктир: пучки коннод, стабильных выше  $1342^\circ C$  и отвечающих сосуществованию диоксида циркония с соответствующими составами муллитовых твердых растворов. Штрих-пунктир: пучки коннод, отвечающих сосуществованию циркона с соответствующими составами муллитовых твердых растворов). На стороне концентрационного треугольника  $Al_2O_3-SiO_2$  штриховкой отмечены высокоглиноземистые муллитовые твердые растворы от состава стехиометрического муллита  $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$  до состава  $2Al_2O_3 \cdot SiO_2$ ).

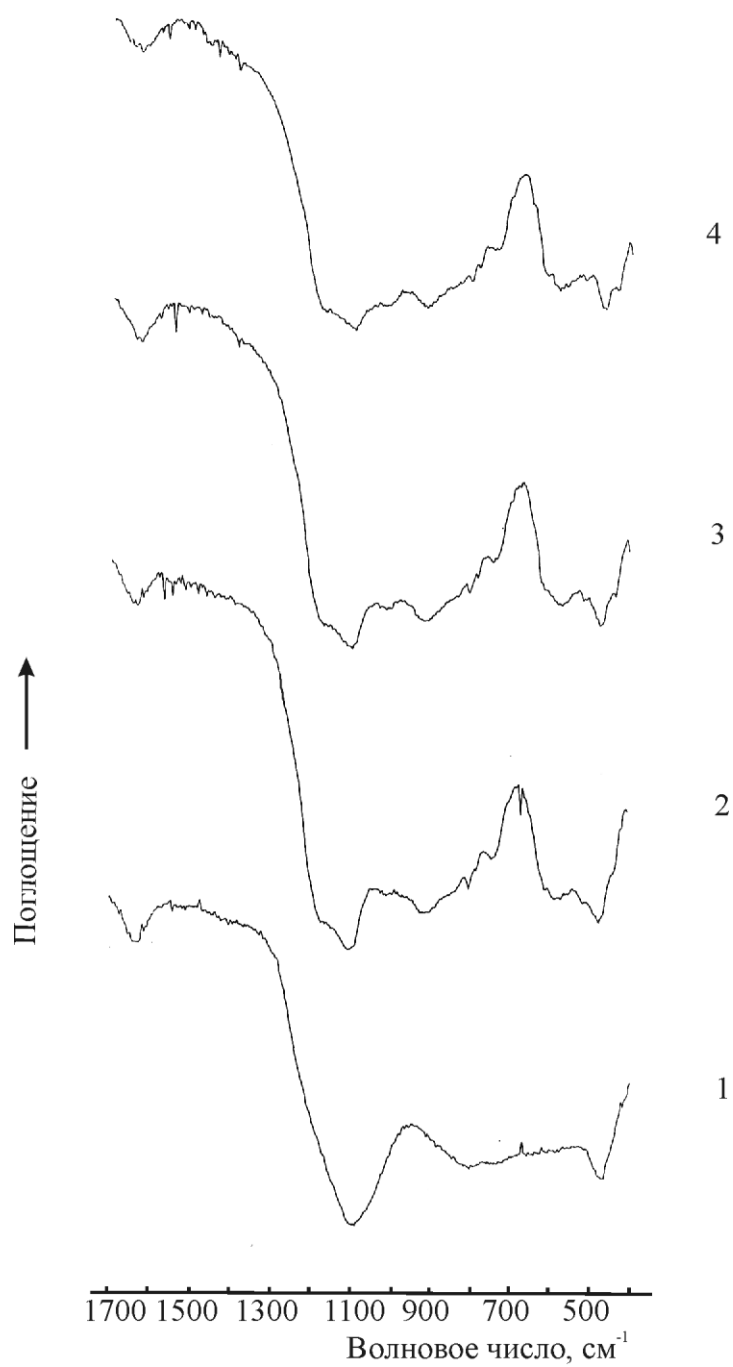
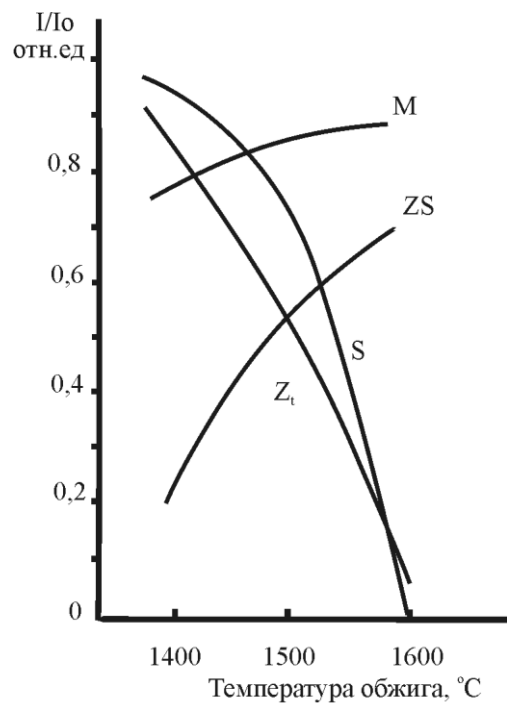


Рис.3- ИК-спектры исследуемых материалов  
1- исходный порошок, термообработанный при  $900^{\circ}\text{C}$ (изотермическая выдержка-2час);  
2,3,4 - образцы, обожженные при температурах,  $^{\circ}\text{C}$ : 1400,1500 и 1600 соответственно (изотермическая выдержка - 2час)



M-муллит, ZS- циркон,  $Z_t$ -диоксид циркония тетрагональный, S-  $\beta$ -кристобалит

Рис.4- Изменение фазового состава нетермоциклированных образцов в зависимости от температуры обжига по результатам РФА

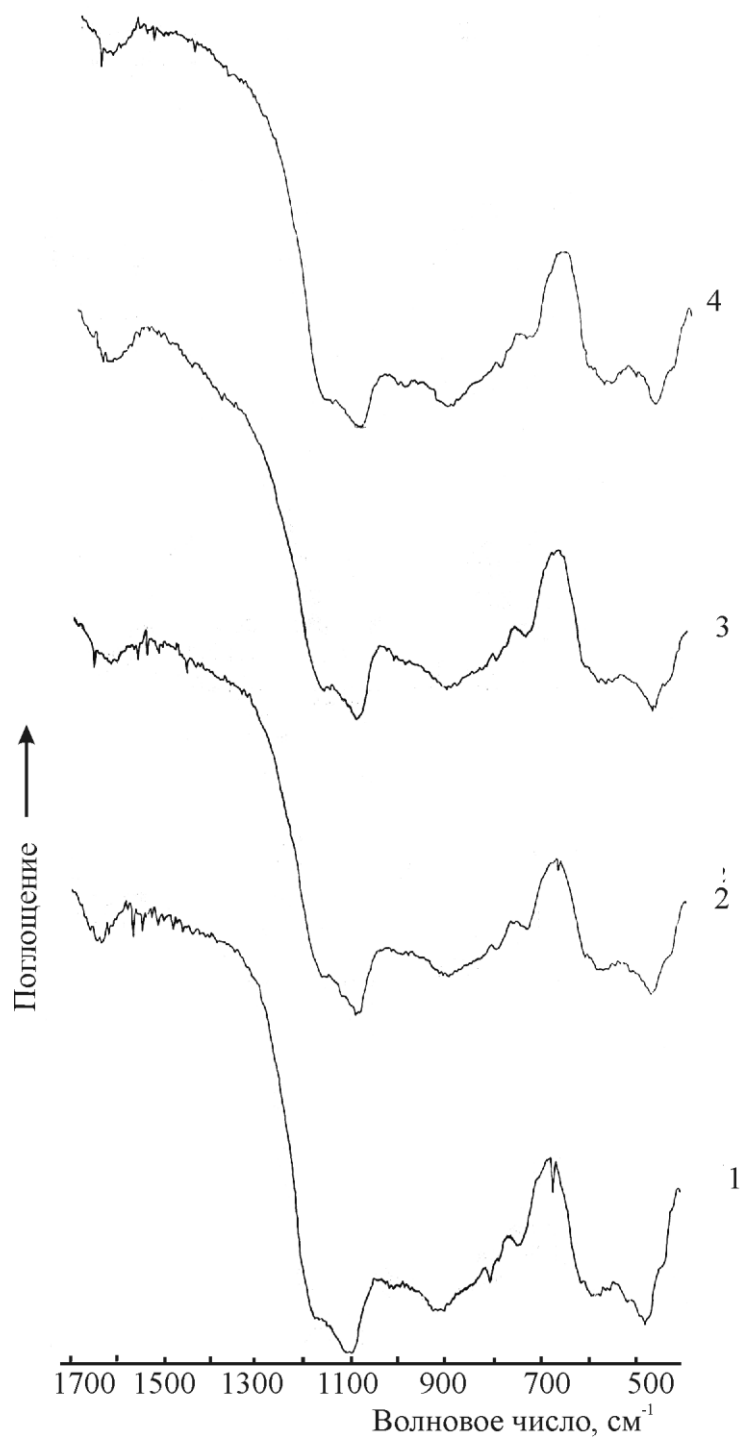


Рис.5- ИК-спектры двукратно термоциклированных образцов, предварительно обожженных при 1400 °С  
Температура термоциклирования, °С:  
1- нетермоциклированный образец;  
2 - 1000, 3 -1200, 4 - 1350



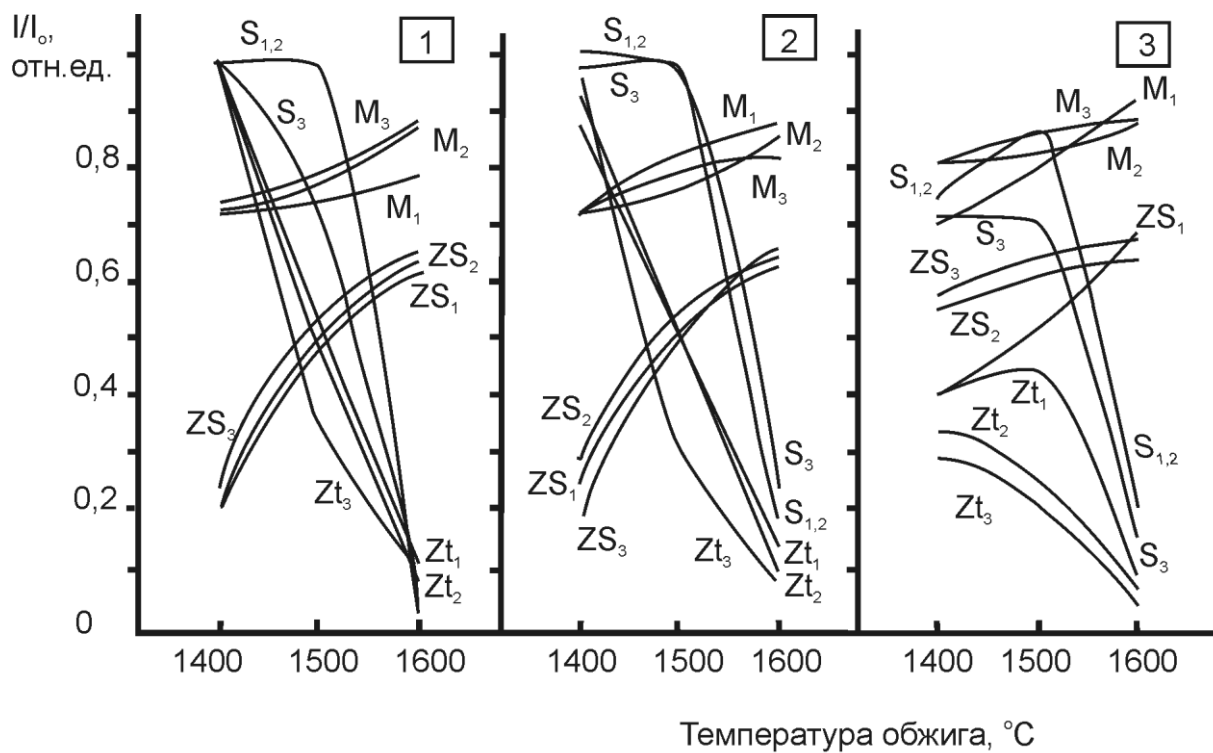


Рис.6- Изменение интенсивностей характеристических дифракционных максимумов кристаллических фаз образцов в зависимости от начальной температуры их обжига

Температура термоциклирования, °С: 1 - 1000, 2 - 1200, 3 - 1350.

Индексы: количество термоциклов