

Вестник Томского государственного
архитектурно-строительного университета.
2026. Т. 28. № 4. С. 242–254.

ISSN 1607-1859 (для печатной версии)
ISSN 2310-0044 (для электронной версии)

Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo
arkhitekturno-stroitel'nogo universiteta –
Journal of Construction and Architecture.
2026; 28(4): 242–254.

Print ISSN 1607-1859
Online ISSN 2310-0044

НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

УДК 666.3

<https://doi.org/10.31675/1607-1859-2026-28-4-242-254>



EDN: VVJASQ

ВЛИЯНИЕ ZrO_2 НА ПРОЦЕСС ФОРМИРОВАНИЯ КЕРАМИЧЕСКОГО КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ МУЛЛИТА ПРИ ПЛАЗМЕННОМ СИНТЕЗЕ

Валентин Валерьевич Шеховцов, Анастасия Вадимовна Литовко
*Томский государственный архитектурно-строительный университет,
г. Томск, Россия*

Аннотация. Актуальность исследования обусловлена необходимостью решения научно-технической задачи – разработки перспективных муллитсодержащих материалов для высокотемпературных применений в экстремальных условиях энергетического воздействия.

Целью работы является исследование влияния концентрации ZrO_2 (5–20 масс. %) на фазовый состав и микроструктуру муллитовых композитов, полученных плазменным методом.

Результаты. Экспериментально установлены параметры плазменно-дугового синтеза композитов на основе муллита, армированных диоксидом циркония. Методами рентгеновской микротомографии и ИК-спектроскопии выявлен механизм стабилизации тетрагональной фазы ZrO_2 (характерная полоса $\sim 570\text{ см}^{-1}$) при содержании оксида 15–20 масс. % и силе тока 120 А, что сопровождается локальными искажениями кристаллической решетки муллита вследствие внедрения ионов Zr^{4+} . Показано, что увеличение доли ZrO_2 с 5 до 20 масс. % приводит к переходу от плотных игольчатых кристаллов к полым разветвленным волокнам с внутренними каналами. Полученные результаты имеют практическое значение для создания энергоэффективных огнеупорных и теплоизоляционных керамических материалов.

Ключевые слова: муллит, диоксид циркония, плазма, структурно-фазовые превращения

Финансирование: исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 25-29-20237 (<https://rscf.ru/project/25-29-20237/>) и гранта в форме субсидии, выделяемого Департаментом по научно-технологическому развитию и инновационной деятельности Томской области (Соглашение № 02/4/2025).

Для цитирования: Шеховцов, В.В., Литовко, А.В. Влияние ZrO_2 на процесс формирования керамического композита на основе муллита при плазменном синтезе // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. 2026. Т. 28. № 4. С. 242–254. <https://doi.org/10.31675/1607-1859-2026-28-4-242-254>. EDN: VVJASQ

ORIGINAL ARTICLE

ZrO₂ EFFECT ON MULLITE CERAMIC COMPOSITION OBTAINED IN PLASMA SYNTHESIS**Valentin V. Shekhovtsov, Anastasia V. Litovko***Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk, Russia*

Abstract. The study addresses a scientific and technical challenge of developing promising mullite-containing materials for high-temperature applications under extreme energy conditions.

Purpose: The aim of the work is to investigate the effect of the ZrO_2 addition (5 to 20 wt. %) on the phase composition and microstructure of mullite composites produced by plasma synthesis.

Methodology/approach: X-ray microtomography and IR spectroscopy show stabilization of the tetragonal phase ZrO_2 (characteristic band $\sim 570\text{ cm}^{-1}$) at the ZrO_2 content of 15–20 wt. % and 120 A current, which is accompanied by local distortions of the mullite crystal lattice due to Zr^{4+} introduction.

Research findings: Parameters of arc plasma synthesis are experimentally determined for the mullite ceramic composition with the addition of zirconium dioxide. It is found that an increase in the ZrO_2 content from 5 to 20 wt. % leads to a transition from dense acicular crystals to hollow branched fiber with internal channels.

Practical implication: The obtained results can be used to create energy-efficient refractory and thermal insulating ceramic materials.

Keywords: mullite, zirconium dioxide, plasma, structure, phase transformation

Funding: This research was financially supported by Grant No. 25-29-20237 from the Russian Science Foundation (<https://rscf.ru/project/25-29-20237/>) and a subsidy Grant No. 02/4/2025 from the Department of Science, Technology, and Innovation of the Tomsk Region.

For citation: Shekhovtsov, V.V., Litovko, A.V. ZrO_2 Effect on Mullite Ceramic Composition Obtained in Plasma Synthesis. Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo arkhitekturno-stroitel'nogo universiteta – Journal of Construction and Architecture. 2026; 28(4): 242–254. <https://doi.org/10.31675/1607-1859-2026-28-4-242-254>. EDN: VVJASQ

Введение

Развитие современных высокотемпературных технологий – от производства огнеупоров и теплоизоляционных композитов до аддитивного синтеза (в частности, селективного лазерного спекания) – требует создания керамических материалов с повышенной термической стабильностью [1]. Особое внимание уделяется созданию материалов, способных эффективно работать в агрессивных средах, при высоких температурах и экстремальных механических нагрузках. На сегодняшний день муллит ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) является одним из наиболее широко исследуемых и применяемых керамических материалов благодаря своим уникальным свойствам: высокой температуре плавления, низкому коэффициенту теплового расширения, отличной коррозионной стойкости, термической стабильности и низкой теплопроводности [2]. Эти свойства делают его перспективным материалом для использования в качестве огнеупорных изделий, теплоизоляционных материалов, компонентов турбонагревателей и других конструктивных элементов, эксплуатирующихся в экстремальных условиях [3]. Тем не менее его широкое промышленное применение

ограничивается низкой трещиностойкостью и пониженными значениями механической прочности при комнатной температуре по сравнению с конструкционной керамикой [4]. Дополнительным технологическим барьером является кинетика муллитизации: формирование высокоплотного однофазного материала требует длительного высокотемпературного отжига для завершения фазовых превращений [3].

Для решения этих ограничений в последние годы активно разрабатываются и исследуются композитные материалы на основе муллита, в которых в качестве армирующей фазы используют диоксид циркония (ZrO_2) [5]. Введение ZrO_2 активизирует механизм трансформационного упрочнения: переход тетрагональной фазы в моноклинную в вершине трещины сопровождается объемным расширением, компенсирующим концентрацию напряжений и повышающим трещиностойкость композита [6]. Такой эффект повышает механические характеристики композитов и расширяет их область применения – от огнеупорных изделий до высокотемпературных тепловых барьеров и диэлектрических подложек [7].

Важной задачей является разработка современных методов получения таких композитов, обеспечивающих однородное распределение ZrO_2 , минимальную пористость и высокую плотность материала. Для сопоставления эффективности различных технологических подходов и оценки их влияния на физико-механические свойства материала в таблице систематизированы характеристики муллитовых композитов, полученных известными методами. В частности, приведены данные по температуре синтеза T , относительной плотности ρ , твердости HV и трещиностойкости K .

**Характеристики муллитовых композитов,
полученных известными методами**

Synthesis parameters for mullite compositions

Метод получения	T , °C	ρ , %	HV, ГПа	K , МПа·м ^{1/2}	Литература
Твердофазный метод	1600–1650	94,0–96,5	9,5–11,0	3,0–4,0	[8–11]
Искровое плазменное спекание	1300–1450	98,5–99,9	16,0–17,0	4,8–6,2	[12, 13]
Метод реакционного синтеза	1500–1550	95,5–97,4	10,5–11,2	3,4–4,5	[14]

Сравнительный анализ технологических подходов (таблица) показывает явное преимущество высокоэнергетических методов: так, искровое плазменное спекание позволяет достичь практически полной теоретической плотности (>98,5 %) и высокой трещиностойкости (до 6,2 МПа·м^{1/2}), что существенно превышает показатели традиционного твердофазного спекания. Применение реакционного синтеза также показывает улучшение механических характеристик по сравнению с классическим твердофазным методом, однако не обеспечивает высоких значений плотности и твердости.

Среди перспективных технологий особо выделяется плазменное плавление, которое позволяет получить плотные и структурно однородные изделия

с развитой кристаллической структурой [15–17]. Высокая концентрация энергии в плазменном потоке и экстремальные скорости охлаждения расплава создают условия для формирования уникальных метастабильных фаз, недоступных при традиционных скоростях нагрева. Тем не менее кинетика структурообразования и фазовые превращения в условиях высокотемпературного плазменного воздействия при варьировании концентрации ZrO_2 изучены недостаточно, что определяет актуальность настоящей работы.

Целью исследования является изучение влияния концентрации ZrO_2 (5–20 масс. %) на фазовый состав и микроструктуру муллитовых композитов, полученных плазменным методом.

Материалы, эксперимент и методы исследования

В качестве исходного сырья использовались оксиды SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 класса ХЧ. Соотношение SiO_2 и Al_2O_3 в шихте рассчитывали из молярного соотношения, соответствующего стехиометрии муллита ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$), что соответствует массовому содержанию 71,8 масс. % Al_2O_3 и 28,2 масс. % SiO_2 . Диоксид циркония вводили сверх расчетной массы муллита в диапазоне 5–20 масс. % с шагом 5 масс. %.

Синтез муллита проводился методом электродугового плазменного плавления с применением экспериментальной установки [15–17]. В качестве варьируемого параметра использовалась сила тока в диапазоне 80–120 А. Время обработки во всех экспериментах составляло 30 с, а остывание образцов производилось в условиях свободного охлаждения на воздухе.

Открытую пористость и кажущуюся плотность синтезируемых образцов определяли методом гидростатического взвешивания, измерения проводили на аналитических весах с дискретностью 0,0001 г. Объемное распределение пор исследовалось методом рентгеновской микрокомпьютерной томографии на JIN GT, параметры сканирования: напряжение – 60 кВ, ток – 2,5 мА. Микроструктуру и элементный состав исследовали на сканирующем электронном микроскопе с возможностью фокусированного ионного пучка Quanta 200 3D (FEI Company, США). Применяли детекторы обратно-рассеянных электронов (BSE) для выявления контраста по среднему атомному номеру фаз. Количественный элементный состав определяли методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDS) с использованием встроенного детектора EDAX. Идентификацию фазового состава и оценку структурных изменений осуществляли методом ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье. Спектры пропускания регистрировали на спектрометре Bruker Tensor 27 в диапазоне волновых чисел 400–1600 cm^{-1} . Разрешение составляло 4 cm^{-1} , количество сканов – 100. Для каждого состава и режима синтеза регистрировали не менее трех спектров.

Обсуждение и результаты

На рис. 1, а приведены зависимости плотности композитов от силы тока плавления при содержании ZrO_2 от 5 до 20 масс. %. При силе тока 80 А плотность образцов с содержанием ZrO_2 от 5 до 15 масс. % варьируется в пределах 2,55–2,65 $г/см^3$ без выраженной тенденции; при 20 масс. % плотность возрастает до 2,75 $г/см^3$, что на 3,8 % выше, чем при 15 масс. %. Для сил тока 100 и 120 А установлен устойчивый рост плотности с увеличением доли ZrO_2 . Так,

при 100 А плотность возрастает от 2,60 г/см³ (5 масс. %) до 2,85 г/см³ (20 масс. %), что соответствует общему увеличению на 9,6 %. При 120 А плотность увеличивается с 2,75 до 3,00 г/см³ (рост на 9,1 %). Обнаруженные закономерности обусловлены балансом между энерговкладом и структурной ролью ZrO₂. При низкой силе тока (80 А) недостаточное проплавление матрицы ограничивает перегруппировку частиц, и лишь при 20 масс. % ZrO₂ формируется поддерживающий каркас, повышающий плотность. При 100–120 А увеличение температуры и длительности существования жидкой фазы способствует более полному удалению пор, равномерному распределению оксидных частиц и их плотной упаковке за счет капиллярных сил, что и обеспечивает монотонный рост плотности с увеличением содержания ZrO₂.

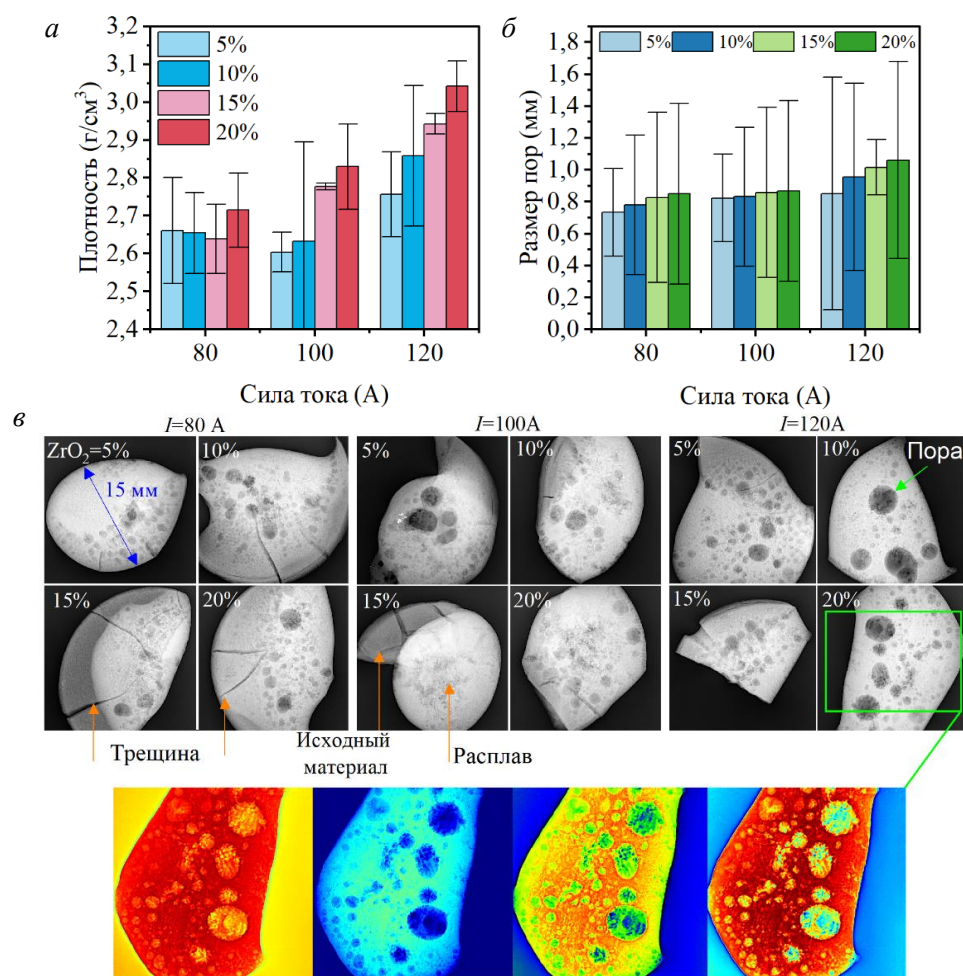


Рис. 1. Зависимость структурных характеристик композитов на основе ZrO₂-муллита от силы тока плавления при различном содержании:

а – плотность; б – средний радиус пор; в – томографические изображения микро-структуры

Fig. 1. Melting current dependences of mullite composites with the ZrO₂ addition: а – density; б – average pore size; в – X-ray microtomography images

Приведенное утверждение находит подтверждение при оценке радиуса пор (рис. 1, б) и томографической визуализации структуры (рис. 1, в) синтезированных композитов. Установлено, что с увеличением силы тока с 80 до 120 А для всех исследованных составов наблюдается монотонное снижение среднего радиуса пор. Томографические снимки (рис. 1, в) показывают, что при низкой силе тока (80 А) в структуре преобладают изолированные крупные поры и протяженные трещины, тогда как при 100–120 А фиксируется гомогенизация микроструктуры с формированием замкнутой мелкопористости и развитой сетки расплавленных зон. Наблюдаемая корреляция между ростом плотности, снижением пористости и уменьшением радиуса пор количественно описывается в рамках теории массопереноса при наличии жидкой фазы: повышение температуры (обусловленное увеличением силы тока) экспоненциально ускоряет коэффициенты объемной и поверхностной диффузии, что приводит к усадке пор за счет капиллярного течения расплава по механизму, аналогичному модели Френкеля [18, 19].

Стоит отметить, что увеличение силы тока со 100 до 120 А обеспечивает переход в режим интенсивного массопереноса при наличии жидкой фазы, при котором вязкое течение расплавленной связки под действием капиллярного давления $\Delta P = 2\sigma/r$ (где σ – поверхностное натяжение, r – радиус поры) способствует закрытию пор и перегруппировке частиц ZrO_2 . Для системы с 20 масс. % ZrO_2 при 120 А достигается порог перколяции, при котором тугоплавкие частицы образуют взаимопроникающий каркас, ограничивающий коалесценцию пор и стабилизирующий высокую плотность (3,00 г/см³). При 80 А тепловая мощность недостаточна для полного удаления газовых включений и преодоления энергетического барьера активации вязкого течения, вследствие чего плотность не превышает 2,65–2,75 г/см³ даже при 20 масс. % ZrO_2 .

На рис. 2 представлены электронные снимки синтезированных композитов на основе муллита и ZrO_2 с массовым содержанием 5 и 20 масс. %. При содержании 5 масс. % ZrO_2 микроструктура композита характеризуется преимущественно плотно упакованными игольчатыми кристаллами муллита с относительно небольшим количеством межволоконных пор. Волокна имеют преимущественно сплошное строение, их поверхность гладкая, а распределение волокон по размерам близко к монодисперсному. Зерна ZrO_2 при таком низком содержании располагаются в основном по границам волокон, не образуя непрерывную сетку, и не оказывают существенного влияния на морфологию муллитовых волокон. Ранее было показано, что волокна муллита с добавлением до 7 масс. % ZrO_2 сохраняют компактную микроструктуру без признаков внутренней пористости [20].

При увеличении содержания ZrO_2 до 20 масс. % наблюдается изменение микроструктуры: на поверхности волокон формируются многочисленные ответвления и латеральные выросты, также содержащие внутренние каналы. Частицы ZrO_2 интегрируются в стенки волокон, стабилизируя полую морфологию. В работе «Development of mullite fibers and novel zirconia-toughened mullite fibers for high temperature applications» [20] показано, что при содержании ZrO_2 15 масс. % и выше в волокнах муллита наблюдаются существенные изменения, включая формирование тетрагональной фазы ZrO_2 из аморфного прекурсора.

В композитах муллит- ZrO_2 с молибденовой матрицей также выявлены внутренние полости [21, 22], а волокна, полученные методом внутренней кристаллизации, демонстрируют характерные микроструктурные особенности, влияющие на прочностные свойства [23].

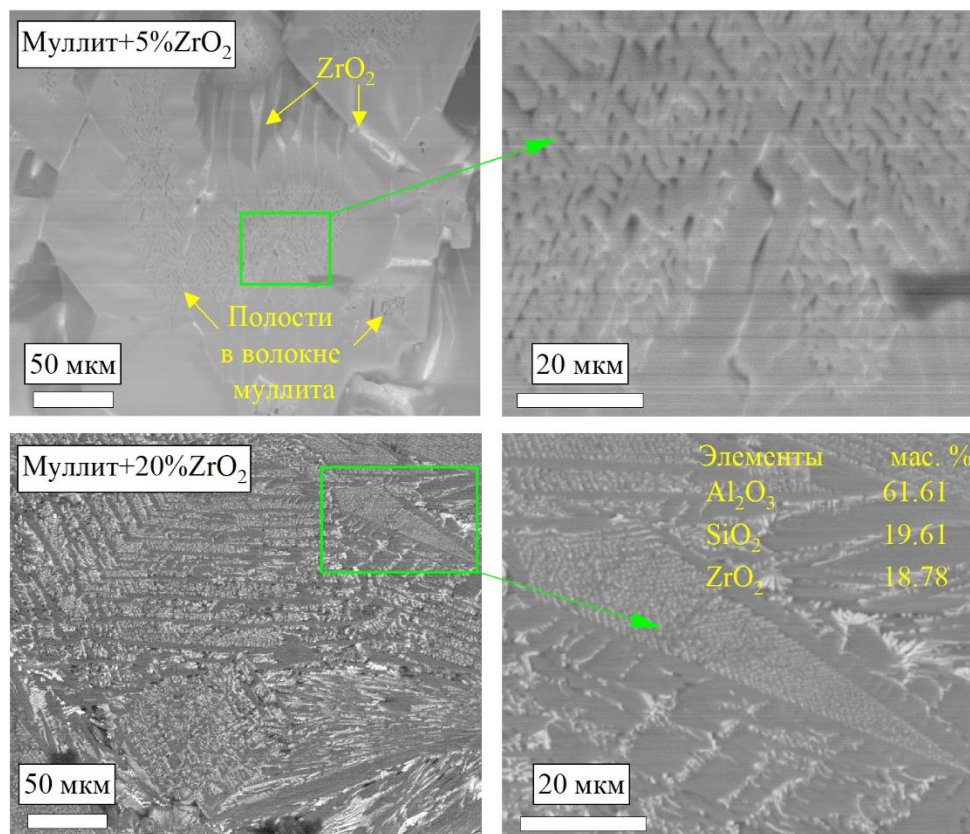


Рис. 2. Электронные микроскопические изображения синтезированных композитов на основе муллита с добавлением 5 и 20 масс. % ZrO_2

Fig. 2. SEM images of synthesized mullite composites with 5 and 20 wt. % ZrO_2

Различие коэффициентов диффузии Al^{3+} и Si^{4+} в расплаве приводит к градиенту химического потенциала. При быстрой кристаллизации преимущественная диффузия одного из компонентов к фронту роста создает вакансионный поток в противоположном направлении, агрегация вакансий формирует поры, организуемые в каналы вдоль оси роста. ZrO_2 , обладающий низкой диффузионной подвижностью, усиливает этот эффект, действуя как барьер для выравнивания концентраций [24]. Кроме того, при вытягивании волокон из расплава на фронте роста возникает градиент температуры, а присутствие ZrO_2 изменяет вязкость и поверхностное натяжение расплава, провоцируя капиллярные колебания.

Следует отметить, что композиты с волокнами муллит- ZrO_2 некоторых составов демонстрируют достаточную прочность вплоть до температуры 1400 °C и характеризуются высокой устойчивостью к механическим повреждениям [21,

22]. Исследования, проведенные на волокнах муллит- ZrO_2 , полученных методом внутренней кристаллизации, показали, что их прочность при комнатной и повышенной температурах сопоставима с прочностью соответствующей керамики, полученной кристаллизацией из расплава [23]. Полые волокнистые структуры ZrO_2 - Al_2O_3 - SiO_2 также являются предметом активных исследований в области высокотемпературной теплоизоляции, причем формирование полых структур рассматривается как перспективный путь создания материалов с низкой теплопроводностью [25–27]. Таким образом, формирование полых разветвленных каналов в волокнах муллита при высоком содержании ZrO_2 (20 масс. %) представляет собой результат синергетического действия газовыделения из расплава, диффузионно-вакансионных потоков и капиллярной неустойчивости, причем добавка ZrO_2 выступает в роли модификатора, интенсифицирующего каждый из этих механизмов.

На рис. 3 представлены карты интегральной интенсивности характеристических ИК-полос в композитах на основе муллита с различным содержанием ZrO_2 , синтезированных при силе тока от 80 до 120 А.

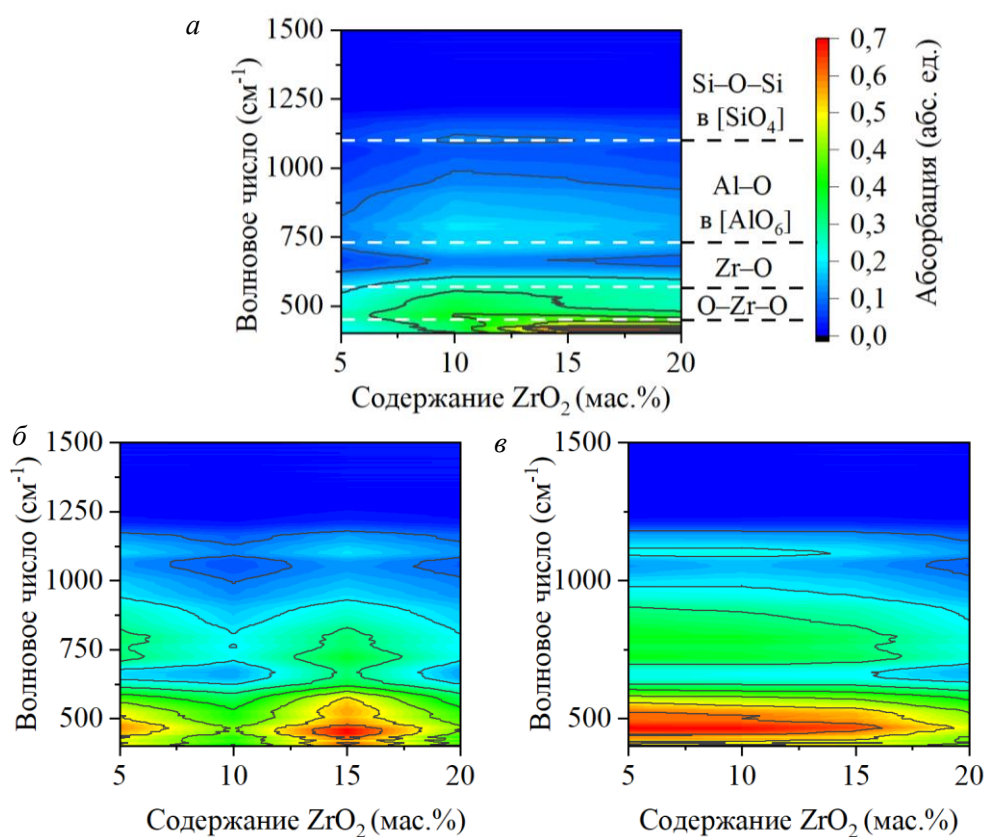


Рис. 3. Карты интегральной интенсивности характеристических ИК-полос в композитах на основе муллита с различным содержанием ZrO_2 , синтезированных при силе тока: а – 80 А; б – 100 А; в – 120 А

Fig. 3. Integral intensity maps in IR spectra for mullite composites with different ZrO_2 content and obtained at different currents: а – 80 А; б – 100 А; в – 120 А

На ИК-картах (рис. 3, а) керамических продуктов, синтезированных при силе тока 80 А, зафиксированы характеристические полосы, соответствующие муллитовой матрице: $\sim 1100\text{ см}^{-1}$ (Si–O–Si), $\sim 730\text{ см}^{-1}$ (Al–O) и $\sim 450\text{ см}^{-1}$ (O–Zr–O). Полоса тетрагональной фазы ZrO_2 при $\sim 570\text{ см}^{-1}$ проявляется слабо и лишь при содержании оксида 15–20 масс. %, что может указывать на низкую степень кристалличности ZrO_2 либо на малый размер когерентного рассеяния частиц вследствие недостаточного энерговклада. При 80 А и содержании ZrO_2 5–10 масс. % спектральные признаки самостоятельной циркониевой фазы практически отсутствуют, указывая на частичное растворение ZrO_2 в муллите.

При увеличении силы тока до 100 А (рис. 3, б) наблюдается четкая дифференциация спектров в зависимости от содержания ZrO_2 . Полоса при $\sim 570\text{ см}^{-1}$ становится отчетливо выраженной уже при 10 масс. %, а при 15–20 масс. % – доминирующей наряду с полосами муллита. Появление плеча около 500 см^{-1} при 15 масс. % и выше указывает на формирование разупорядоченной структуры Zr–O, характерной для тетрагональной модификации. Отсутствие полос моноклинной фазы (~ 360 и $\sim 620\text{ см}^{-1}$) подтверждает стабилизацию тетрагонального ZrO_2 . Интегральная интенсивность полосы $\sim 570\text{ см}^{-1}$ линейно возрастает с увеличением массовой доли ZrO_2 , что свидетельствует о прямом количественном соответствии между содержанием оксида и его спектральным откликом.

Для образцов, синтезированных при 120 А (рис. 3, в), ИК-карты показывают максимальную четкость фазовых полос и наименьшую полуширину. Полоса $\sim 570\text{ см}^{-1}$ регистрируется даже при 5 масс. % ZrO_2 , а при 20–25 масс. % ее интенсивность достигает насыщения. Уширение полос муллита (~ 1100 и $\sim 730\text{ см}^{-1}$) при 120 А и содержании ZrO_2 более 15 масс. % указывает на локальные искажения кристаллической решетки муллита, обусловленные внедрением ионов Zr^{4+} ($\sim 0,72\text{ Å}$), ионный радиус которых существенно превышает радиусы Al^{3+} ($\sim 0,535\text{ Å}$) и Si^{4+} ($\sim 0,40\text{ Å}$). Однако природа этих искажений остается локальной, поскольку полного исчезновения полос муллита не наблюдается даже при 25 масс. % ZrO_2 , что подтверждает стабильность двухфазной композиционной структуры. Таким образом, повышение силы тока с 80 до 120 А способствует более полному фазообразованию и установлению прямой корреляции между интенсивностью характерной полосы и содержанием оксида циркония.

Заключение

В результате исследования влияния диоксида циркония на формирование муллитовых композитов в условиях электродугового плазменного синтеза установлены ключевые закономерности структурообразования и фазовых превращений. Проведенные исследования позволили сделать несколько выводов.

1. Параметры плазменного синтеза, обеспечивающие максимальную плотность композитов, соответствуют силе тока 120 А и содержанию ZrO_2 20 масс. %. В этом случае достигнута плотность $3,00\text{ г/см}^3$, что на 9,1 % выше, чем при 5 масс. % ZrO_2 и на 9,6 % выше по сравнению с режимом 100 А. Дальнейшее повышение энерговклада способствует формированию взаимопроникающего каркаса из частиц ZrO_2 и эффективному удалению пор за счет капиллярного течения расплава.

2. Структурно-фазовые превращения показывают четкую корреляцию с концентрацией ZrO_2 и температурными условиями. При силе тока 120 А и содержании ZrO_2 от 15 до 20 масс. % в ИК-спектрах фиксируется насыщение полосы тетрагональной фазы ZrO_2 ($\sim 570 \text{ см}^{-1}$), а полуширина полос муллита увеличивается, что указывает на локальные искажения решетки вследствие внедрения ионов Zr^{4+} , что подтверждает стабильность двухфазной композиционной структуры.

3. Увеличение доли ZrO_2 с 5 до 20 масс. % приводит к переходу от плотно упакованных игольчатых кристаллов муллита к полым разветвленным волокнам. Формирование внутренних каналов обусловлено диффузионно-вакансионным механизмом и капиллярной неустойчивостью, а добавка ZrO_2 интенсифицирует этот процесс. Полученные полые структуры рассматриваются как перспективная основа для высокотемпературной теплоизоляции с низкой теплопроводностью.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Wang, J.C., Dommati, H., Hsieh, S.J. Review of additive manufacturing methods for high-performance ceramic materials // *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. 2019. № 103 (5). P. 2627–2647. <https://doi.org/10.1007/s00170-019-03669-3>
2. Romero, M., Padilla, I., Contreras, M., López-Delgado, A. Mullite-Based Ceramics from Mining Wastes: A Review // *Minerals*. 2021. № 11 (3). Art. 332. <https://doi.org/10.3390/min11030332>
3. Lamara, S., Sahnoune, F., Saheb, N., Redaoui, D., Laziri, K. Kinetics of mullitization from sol-gel synthesized precursors // *Journal of the Indian Chemical Society*. 2022. № 99 (6). Art. 100473. <https://doi.org/10.1016/j.jics.2022.100473>
4. Glimond, D., Vicenzini, M.J., Giuliani, F., Vandeperre, L.J. High-temperature fracture toughness of mullite with monoclinic zirconia // *Journal of the American Ceramic Society*. 2017. № 100 (4). P. 1570–1577. <https://doi.org/10.1111/jace.14637>
5. Sistani, P.B., Beidokhti, S.M., Kiani-Rashid, A. Improving the microstructural and mechanical properties of in-situ zirconia-mullite composites by optimizing the simultaneous effect of mechanical activation and additives // *Ceramics International*. 2020. № 46 (2). P. 1472–1486. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.09.113>
6. Hannink, R.H.J., Kelly, P.M., Muddle, B.C. Transformation Toughening in Zirconia-Containing Ceramics // *Journal of the American Ceramic Society*. 2000. № 83 (3). P. 461–487. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01221.x>
7. Gilbert, A., Kokini, K., Sankarasubramanian, S. Thermal fracture of zirconia-mullite composite thermal barrier coatings under thermal shock: An experimental study // *Surface and Coatings Technology*. 2008. № 202 (10). P. 2152–2161. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.09.001>
8. Chen, L., Wang, Z., Hu, S., Qin, X., Xue, Z., Zhou, G., Wang, S. Infrared transparent mullite ceramics fabricated by solid-state reactive sintering // *Ceramics International*. 2021. № 47 (10). P. 13762–13768. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.01.238>
9. Kumazawa, T., Suzuki, H. Transient liquid phase sintering of high-purity mullite for high-temperature structural ceramics // *Ceramics International*. 2021. № 47 (9). P. 12381–12388. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.01.092>
10. Raghdi, A., Heraiz, M., Foudil, S., Saheb, N. Mullite-zirconia composites prepared from halloysite reaction sintered with boehmite and zirconia // *Applied Clay Science*. 2017. № 146. P. 70–80. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.05.037>
11. Owino, B.O., Aramide, F.O., Folorunso, D.O. Towards improving the mechanical strength and fracture toughness of mullite refractory ceramics: a review // *Journal of the Australian Ceramic Society*. 2026. № 62. P. 593–612. <https://doi.org/10.1007/s41779-025-01269-x>
12. Majidian, H., Nikzad, L., Farvizi, M., Razavi, M., Behzadi, B. Reactive spark plasma sintering of alumina-mullite-zirconia composites // *Ceramics International*. 2025. № 51 (23). P. 38636–38649. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2025.06.101>

13. Chen, X., Luo, L., Liu, L., Li, J., Yu, H., Li, W., Chen, Y. Microstructure and mechanical properties of hot-pressed Al_2O_3 -mullite- ZrO_2 - SiC composites // *Materials Science and Engineering: A*. 2019. № 740–741. P. 390–397. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.10.118>
14. Rendtorff, N.M., Gómez, S., Gauna, M.R., Conconi, M.S., Suarez, G., Aglietti, E.F. Dense mullite-zirconia-zirconium titanate ceramic composites by reaction sintering // *Ceramics International*. 2016. № 42 (1). P. 1563–1572. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.09.106>
15. Шарафеев, Ш.М., Шеховцов, В.В., Звягина, Е.Е. Влияние состава шихты на процессы спекания и кристаллизации кордиеритных стекол, полученных термopлазменным плавлением // *Известия вузов. Химия и химическая технология*. 2024. № 67 (7). <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20246707.7032>
16. Шеховцов, В.В., Семеновых, М.А., Улмасов, А.Б., Дятчина, Д.С., Анисимова, Е.А. Оптимизация синтеза муллита в плазменно-дуговом разряде и сравнительный анализ спекания керамики на основе природного сырья и чистых оксидов // *Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета*. 2025. № 27 (6). С. 172–186. <https://doi.org/10.31675/1607-1859-2025-27-6-172-186>
17. Шеховцов, В.В., Скрипникова, Н.К., Волокитин, О.Г., Гафаров, Р.Е. Синтез муллито-содержащей керамики в среде низкотемпературной плазмы // *Физика и химия стекла*. 2022. № 48 (5). С. 630–634. DOI: 10.31857/S0132665121100619. EDN: UHKROE
18. German, R. Rheological model for viscous flow densification during supersolidus liquid phase sintering // *Science of Sintering*. 2006. № 38 (1). P. 27–40. <https://doi.org/10.2298/sos0601027g>
19. Yu, C.-L., Gao, D.-P., Chai, S.-M., Liu, Q., Shi, H., Xie, X.-L. Interpretation of Frenkel's Theory of Sintering Considering Evolution of Activated Pores: II. Model and Reliability // *Science of Sintering*. 2015. № 47 (1). P. 89–94. DOI: 10.2298/SOS1501097Y
20. Reinders, L., Pfeifer, S., Kröner, S., Stolpmann, H., Renffilen, A., Greiler, L.C., Clauß, B., Buchmeiser, M.R. Development of mullite fibers and novel zirconia-toughened mullite fibers for high temperature applications // *Journal of the European Ceramic Society*. 2021. № 41 (6). P. 3570–3580. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.12.048>
21. Mileiko, S.T., Chumichev, V.A. Mullite-zirconia-fibre/molybdenum-matrix composites: Strength and damage tolerance // *Composites Part A Applied Science and Manufacturing*. 2018. № 112. P. 365–370. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2018.06.023>
22. Бабаишов, В.Г., Бутаков, В.В., Варрик, Н.М., Максимов, В.Г. Получение низкопористой керамики муллитового состава, модифицированной оксидом циркония // *Стекло и керамика*. 2021. № 94 (11). С. 30–35. EDN: BTNQXI
23. Mileiko, S.T., Kolchin, A.A., Novokhatskaya, N.I., Prokopenko, N.A., Shakhlevich, O.F. Mullite-zirconia fibres produced by internal crystallization method: Microstructure and strength properties // *Composites Part A Applied Science and Manufacturing*. 2018. № 112. P. 405–414. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2018.06.022>
24. Shao, Y., Xia, C., Xu, J., Wang, H., Feng, X., Gao, F. Low sintering shrinkage and high strength of porous mullite-zirconia ceramics: Effect of AlF_3 and ZrSi_2 contents // *Journal of the American Ceramic Society*. 2025. № 108. Art. e20243. <https://doi.org/10.1111/jace.20243>
25. Yuan, L., Liu, Z., Hou, X., Liu, Z., Zhu, Q., Wang, S., Ma, B., Yu, J. Fibrous ZrO_2 -mullite porous ceramics fabricated by a hydratable alumina based aqueous gel-casting process // *Ceramics International*. 2019. № 45 (7). P. 8824–8831. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.01.209>
26. Hou, X., Liu, Z., Liu, Z., Yuan, L., Yu, J. Porous fibrous ZrO_2 -mullite ceramics prepared via tert-butyl alcohol-based gel-casting // *Ceramics International*. 2018. № 44 (12). P. 13580–13587. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.04.192>
27. Yuan, L., Liu, Z., Tian, C., Han, L., Wen, T., Yu, J., Hou, X., Zhu, Q. Synthesis and characterization of mullite- ZrO_2 porous fibrous ceramic for high-ly efficient oil-water separation // *Ceramics International*. 2021. № 47 (16). P. 22709–22716. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.04.286>

REFERENCES

1. Wang, J.C., Dommati, H., Hsieh, S.J. Review of Additive Manufacturing Methods for High-performance Ceramic Materials. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. 2019; 103(5): 2627–2647. <https://doi.org/10.1007/s00170-019-03669-3>

2. Romero, M., Padilla, I., Contreras, M., López-Delgado, A. Mullite-based Ceramics from Mining Wastes: A Review. *Minerals*. 2021; 11(3): 332. <https://doi.org/10.3390/min11030332>
3. Lamara, S., Sahnoune, F., Saheb, N., Redaoui, D., Laziri, K. Kinetics of Mullitization from Sol-gel Synthesized Precursors. *Journal of the Indian Chemical Society*. 2022; 99(6): 100473. <https://doi.org/10.1016/j.jics.2022.100473>
4. Glimond, D., Vicenzini, M.J., Giuliani, F., Vandeperre, L.J. High-temperature Fracture Toughness of Mullite with Monoclinic Zirconia. *Journal of the American Ceramic Society*. 2017; 100(4): 1570–1577. <https://doi.org/10.1111/jace.14637>
5. Sistani, P.B., Beidokhti, S.M., Kiani-Rashid, A. Improving the Microstructural and Mechanical Properties of In-situ Zirconia-mullite Composites by Optimizing the Simultaneous Effect of Mechanical Activation and Additives. *Ceramics International*. 2020; 46(2): 1472–1486. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.09.113>
6. Hannink, R.H.J., Kelly, P.M., Muddle, B.C. Transformation Toughening in Zirconia-containing Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*. 2000; 83(3): 461–487. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01221.x>
7. Gilbert, A., Kokini, K., Sankarasubramanian, S. Thermal Fracture of Zirconia–mullite Composite Thermal Barrier Coatings under Thermal Shock: An Experimental Study. *Surface and Coatings Technology*. 2008; 202(10): 2152–2161. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.09.001>
8. Chen, L., Wang, Z., Hu, S., Qin, X., Xue, Z., Zhou, G., Wang, S. Infrared Transparent Mullite Ceramics Fabricated by Solid-state Reactive Sintering. *Ceramics International*. 2021; 47(10): 13762–13768. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.01.238>
9. Kumazawa, T., Suzuki, H. Transient Liquid Phase Sintering of High-purity Mullite for High-temperature Structural Ceramics. *Ceramics International*. 2021; 47(9): 12381–12388. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.01.092>
10. Raghdi, A., Heraiz, M., Foudil, S., Saheb, N. Mullite-zirconia Composites Prepared from Halloysite Reaction Sintered with Boehmite and Zirconia. *Applied Clay Science*. 2017; (146): 70–80. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.05.037>
11. Owino, B.O., Aramide, F.O., Folorunso, D.O. Towards Improving the Mechanical Strength and Fracture Toughness of Mullite Refractory Ceramics: A Review. *Journal of the Australian Ceramic Society*. 2026; (62): 593–612. <https://doi.org/10.1007/s41779-025-01269-x>
12. Majidian, H., Nikzad, L., Farvizi, M., Razavi, M., Behzadi, B. Reactive Spark Plasma Sintering of Alumina-mullite-zirconia Composites. *Ceramics International*. 2025; 51(23): 38636–38649. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2025.06.101>
13. Chen, X., Luo, L., Liu, L., Li, J., Yu, H., Li, W., Chen, Y. Microstructure and Mechanical Properties of Hot-pressed Al_2O_3 –mullite– ZrO_2 –SiC Composites. *Materials Science and Engineering: A*. 2019; (740–741): 390–397. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.10.118>
14. Rendtorff, N.M., Gómez, S., Gauna, M.R., Conconi, M.S., Suarez, G., Aglietti, E.F. Dense Mullite–zirconia–zirconium Titanate Ceramic Composites by Reaction Sintering. *Ceramics International*. 2016; 42(1): 1563–1572. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.09.106>
15. Sharafiev, Sh.M., Shekhovtsov, V.V., Zvyagina, E.E. Influence of Mixture Composition on Sintering and Crystallization of Cordierite Glass Obtained by Thermal Plasma Melting. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Ser.: Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya*. 2024; 67(7). <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20246707.7032> (In Russian)
16. Shekhovtsov, V.V., Semenovskiy, M.A., Ulmasov, A.B., Dyatchina, D.S., Anisimova, E.A. Optimization of Mullite Synthesis in Arc Discharge Plasma and Comparison of Ceramics Sintering Based on Natural Raw Material and Pure Oxide. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo arkhitekturno-stroitel'nogo universiteta – Journal of Construction and Architecture*. 2025; 27(6): 172–186. <https://doi.org/10.31675/1607-1859-2025-27-6-172-186> (In Russian)
17. Shekhovtsov, V.V., Skripnikova, N.K., Volokitin, O.G., Gafarov, R.E. Synthesis of Mullite Ceramics in Low-temperature Plasma. *Fizika i khimiya stekla*. 2022; 48(5): 630–634. DOI: 10.31857/S0132665121100619 (In Russian)
18. German, R. Rheological Model for Viscous Flow Densification during Supersolidus Liquid Phase Sintering. *Science of Sintering*. 2006; 38(1): 27–40. <https://doi.org/10.2298/sos0601027g>
19. Yu, C.-L., Gao, D.-P., Chai, S.-M., Liu, Q., Shi, H., Xie, X.-L. Interpretation of Frenkel's Theory of Sintering Considering Evolution of Activated Pores: II. Model and Reliability. *Science of Sintering*. 2015; 47(1): 89–94. DOI: 10.2298/SOS1501097Y

20. Reinders, L., Pfeifer, S., Kröner, S., Stolpmann, H., Renffilen, A., Greiler, L.C., Clauß, B., Buchmeiser, M.R. Development of Mullite Fibers and Novel Zirconia-toughened Mullite Fibers for High Temperature Applications. *Journal of the European Ceramic Society*. 2021; 41(6): 3570–3580. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.12.048>
21. Mileiko, S.T., Chumichev, V.A. Mullite-zirconia-fibre/molybdenum-matrix Composites: Strength and Damage Tolerance. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2018; (112): 365–370. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2018.06.023>
22. Babashov, V.G., Butakov, V.V., Varrik, N.M., Maksimov, V.G. Production of Low-porosity Ceramics of Mullite Composition Modified with Zirconium Oxide. *Steklo i keramika*. 2021; 94(11): 30–35. EDN: BTNQXI (In Russian)
23. Mileiko, S.T., Kolchin, A.A., Novokhatskaya, N.I., Prokopenko, N.A., Shakhlevich, O.F. Mullite-zirconia Fibres Produced by Internal Crystallization Method: Microstructure and Strength Properties. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2018; (112): 405–414. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2018.06.022>
24. Shao, Y., Xia, C., Xu, J., Wang, H., Feng, X., Gao, F. Low Sintering Shrinkage and High Strength of Porous Mullite–zirconia Ceramics: Effect of AlF₃ and ZrSi₂ Contents. *Journal of the American Ceramic Society*. 2025; (108): e20243. <https://doi.org/10.1111/jace.20243>
25. Yuan, L., Liu, Z., Hou, X., Liu, Z., Zhu, Q., Wang, S., Ma, B., Yu, J. Fibrous ZrO₂-mullite Porous Ceramics Fabricated by a Hydratable Alumina Based Aqueous Gel-casting Process. *Ceramics International*. 2019; 45(7): 8824–8831. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.01.209>
26. Hou, X., Liu, Z., Liu, Z., Yuan, L., Yu, J. Porous Fibrous ZrO₂-mullite Ceramics Prepared via tert-Butyl Alcohol-based Gel-casting. *Ceramics International*. 2018; 44(12): 13580–13587. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.04.192>
27. Yuan, L., Liu, Z., Tian, C., Han, L., Wen, T., Yu, J., Hou, X., Zhu, Q. Synthesis and Characterization of Mullite-ZrO₂ porous Fibrous Ceramic for Highly Efficient Oil-water Separation. *Ceramics International*. 2021; 47(16): 22709–22716. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.04.286>

Сведения об авторах

Шеховцов Валентин Валерьевич, канд. техн. наук, Томский государственный архитектурно-строительный университет, 634003, г. Томск, пл. Соляная, 2, shehovcov2010@yandex.ru

Литовко Анастасия Вадимовна, студентка, Томский государственный архитектурно-строительный университет, 634003, г. Томск, пл. Соляная, 2, litovkoanastasia@yandex.ru

Authors Details

Valentin V. Shekhovtsov, PhD, Assistant Lecturer, Tomsk State University of Architecture and Building, 2, Solyanaya Sq., 634003, Tomsk, Russia, shehovcov2010@yandex.ru

Anastasia V. Litovko, Student, Tomsk State University of Architecture and Building, 2, Solyanaya Sq., 634003, Tomsk, Russia, litovkoanastasia@yandex.ru

Статья поступила в редакцию 15.05.2026
Одобрена после рецензирования 02.06.2026
Принята к публикации 10.07.2026

Submitted for publication 15.05.2026
Approved after review 02.06.2026
Accepted for publication 10.07.2026