

С. М. Азаров, д-р техн. наук, доц.
Д. Н. Балыдко, исследователь
(БНТУ, г. Минск)

**ФОРМИРОВАНИЕ SiC СОДЕРЖАЩИХ
МИКРОФИЛЬТРАЦИОННЫХ СЛОЕВ СПЕКАНИЕМ
УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ МЕХАНОАКТИВИРОВАННЫХ
ПОРОШКОВ**

К изделиям, предназначенным для осуществления процессов микрофльтрации, предъявляются высокие требования по химической стойкости, механической прочности, проницаемости и возможности регенерации. Развитие и активное внедрение процессов очистки в различных отраслях промышленности требует совершенствования существующих и создания новых, особенно керамических фильтрующих материалов, которые обладают указанным комплексом свойств [1]. Для того, чтобы обеспечить прочное сцепление слоев с подложкой, отсутствие микротрещин и раковин в сочетании с заданными уровнями проницаемости и размеров пор требуется применение специальных приемов формирования шихты из размола алюмосиликатной керамики с добавлением модификаторов, позволяющих формировать в селективном слое термически и стойкие соединения, такие как, например, SiC.

В сообщении представлены особенности формирования структуры и фазового состава при спекании селективных микрофльтрационных слоев из узкофракционных тонкодисперсных порошков на основе $Al_2O_3-SiO_2-C$, полученных совместным размолем в атриторе (механоактивацией) алюмосиликатов и углерода.

Для получения механоактивированной композиции в качестве исходных материалов использовались продукты размола боя изделий из полированного фарфора (ГОСТ 28390-89) ЗАО «Добрушский фарфоровый завод», а в качестве источника углерода антрацит ТУ-2164-001-12148148-2009. Керамический бой размалывался в шаровой мельнице до фракции с максимальным размером частиц менее 200 мкм, далее просеивался через сито с размером ячейки 0,063 мм для выделения мелкой фракции. Углерод размалывался истиранием в лабораторной ступе, а затем также просеивался через сито с размером ячейки 0,063 мм. В атриторе полученные порошки $Al_2O_3-SiO_2$ и антрацит совместно измельчались в соотношении 1:10.

Опытным путем был определен оптимальный режим размола полученной композиции: в емкость объемом 1 л. загружалось 300 г. порошковой смеси, 500 г. размольных шаров оставшийся объем заполнялся

водой. Время размола, обеспечивающее получение порошков с размером частиц менее 2 мкм составляло 360 мин, при рабочих оборотах атритора 1000 об/мин. Изображение, представленное на рис. 1, показывают, что размол приводит к созданию частиц со структурой поверхности, состоящей из глобул с размерами кристаллитов 100 – 300 нм. При этом углерод, равномерно распределяется по керамической матричной фазе. В частицах, состоящих из глобул с размерами кристаллитов 200 – 500 нм, формируются зародыши SiC фазы, возможный рост которой в результате спекания повысит износостойкость селективных слоев. Одновременно упрочненные кристаллитами SiC формирования должны уменьшить усадку при спекании селективных слоев.

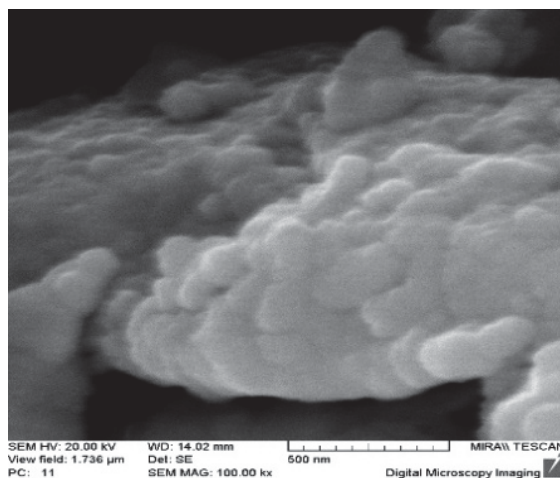


Рисунок 1 – Вид материала после 360 минут размола в атриторе

Модель спекания селективных слоев из порошков системы $Al_2O_3-SiO_2-C$ в сравнении с системой $Al_2O_3-SiO_2$ представлена на рисунке 2. В отличие от спекания мелкодисперсных порошков системы $Al_2O_3-SiO_2$ (рис. 2б) когда происходит большая усадка и наблюдаются разрывы в структуре, спекание порошков системы $Al_2O_3-SiO_2-C$ происходит с образованием карбида кремния, который создает островки препятствующие усадке (рис. 2а). При этом повышается равномерность укладки частиц селективного слоя.

Как известно, ковалентный тип химической связи карбида кремния затрудняет спекание чистых порошков SiC при температурах ниже 2300°C. Понижение температуры возможно за счет использования углерода и соединений системы $Al_2O_3-SiO_2$, что значительно улучшает спекание за счет образования твердых растворов. При этом наличие свободного углерода активирует твердофазное спекание, а добавление Al_2O_3 приводит к формированию переходной жидкой фазы в результате образования эвтектики

оксида алюминия с компонентами шихты. При использовании порошков, полученных размолотом боя фарфора, эвтектика возникает за счет дополнительного присутствия SiO_2 и более легкоплавкой глазури, содержание которой не превышает 4 – 5 % масс.

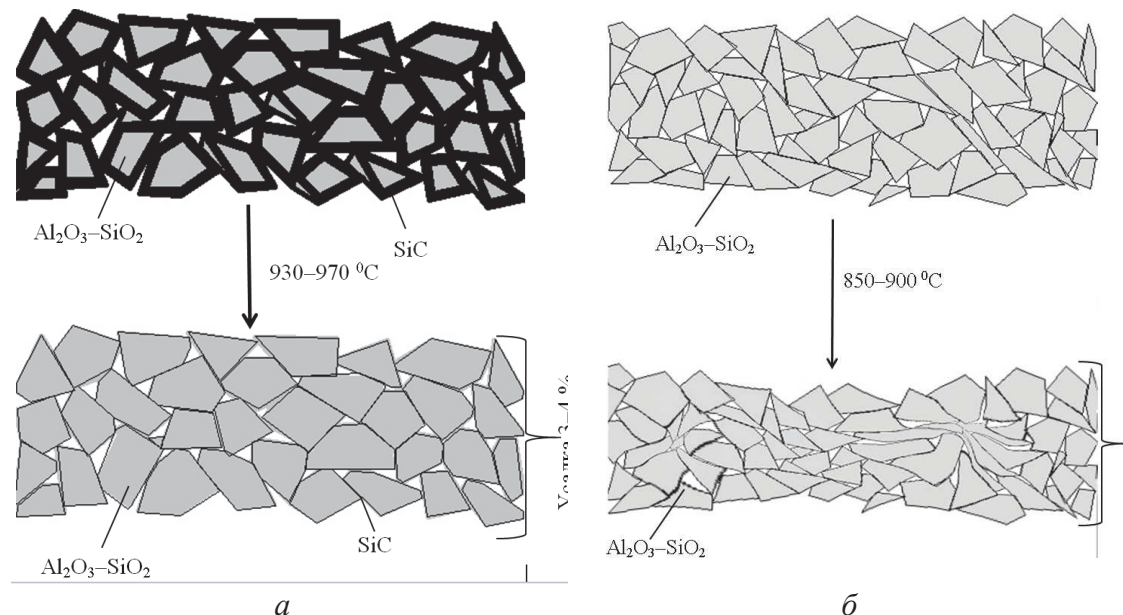
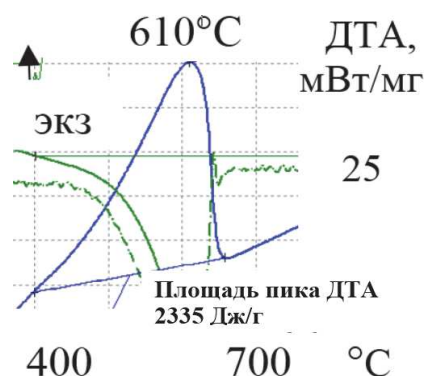


Рисунок 2 – Модель спекания селективных слоев систем $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-C}$ (а) и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (б)

После жидкофазного спекания стекловидная фаза распределяется по границам зерен SiC , присутствие соединения карбида кремния ограничивают усадку. При этом, в процессе спекания, за счет сложного взаимодействия углекислого газа с алюмосиликатом, состоящим из муллита и кварца, формируется 26–36 %, масс. карбида кремния (таблица 1).

Процесс образования SiC при температурах спекания селективного слоя ($850\text{--}950\text{ }^\circ\text{C}$) становится возможным, благодаря формированию структурных дефектов на поверхности и в объеме механоактивированных частиц фарфора; частичному переходу в более активное, аморфное состояние хрупкого SiO_2 . Кроме того, представляется вероятным образование микрочастиц карбида кремния уже в процессе длительной обработки в атриторе по механизму твердофазного взаимодействия компонентов. На рис. 3 представлена область экзотермической реакции результаты дифференциально-термического анализа при спекании алюмосиликатного порошка с углеродом ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-C}$).

Дефектность алюмосиликатных частиц облегчает их взаимодействие с молекулами CO_2 при спекании. Дифференциально-термический анализ свидетельствует, что при температуре $610\text{ }^\circ\text{C}$ наблюдается экзотермический пик, сопровождающийся уменьшением массы на 7 %, обусловленный сгоранием углерода и, следовательно, формированием CO_2 .



**Рисунок 3 – Области диаграммы ДТА
алюмосиликатного порошка с углеродом**

Выделенное при этом в порах значительное количество энергии 2335 Дж/г создает локальный перегрев на поверхности частиц и повышает вероятность формирования карбида кремния, который достаточно равномерно распределен по поверхности пор спеченного мембранного слоя. Судя по кривой ТГ (штриховая линия на рисунке 3), убыль массы в образце без углерода составляет 2 %, а в образце с углеродом ~ 9 % при их нагреве до 800 °С. Из этого можно сделать вывод, что в общей сложности выгорает ~ 7 % углерода, а ~ 3 % оставшегося вступает в реакцию с оксидом кремния с образованием карбида кремния. Если учесть, что образец без углерода до 610 °С теряет до 2 % массы, корректно говорить о выгорании 5 % до экзотермического пика при 610 °С и еще в диапазоне температур 610 – 650 °С. Об этом свидетельствует и эндометрический пик в интервале 630 – 650 °С, сопровождающийся локальным увеличением плотности (рис. 2, пик на кривой ДТГ в этом же диапазоне температур).

Если учесть, что плотность карбида кремния составляет 3,2 г/см³, а фарфора 2,15 – 2,36 г/см³, то его образование является следствием экзотермической реакции образования CO₂ в порах селективного слоя по механизму, описанному выше.

Результаты рентгенофазового анализа селективного слоя полученного на основе композиции Al₂O₃–SiO₂–C представлены в таблице.

Результаты рентгенофазового анализа слоев на основе систем Al₂O₃–SiO₂ и Al₂O₃–SiO₂–C после спекания

Система	Фазовый состав, %			
	кварц SiO ₂	силлиманит Al ₂ SiO ₅	корунд Al ₂ O ₃	карбид крем- ния SiC
Al ₂ O ₃ –SiO ₂	56	27	10	7
Al ₂ O ₃ –SiO ₂ –C	36	24	5	35

Проведенные экспериментальные исследования показали, что при использовании фракции порошка системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--C}$ менее 2 мкм формируются щелеобразные поры протяженностью 0,4 – 0,5 мкм. При этом, в отличие от спекания мелкодисперсных порошков системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ повышается равномерность укладки частиц селективного слоя (рис. 4).

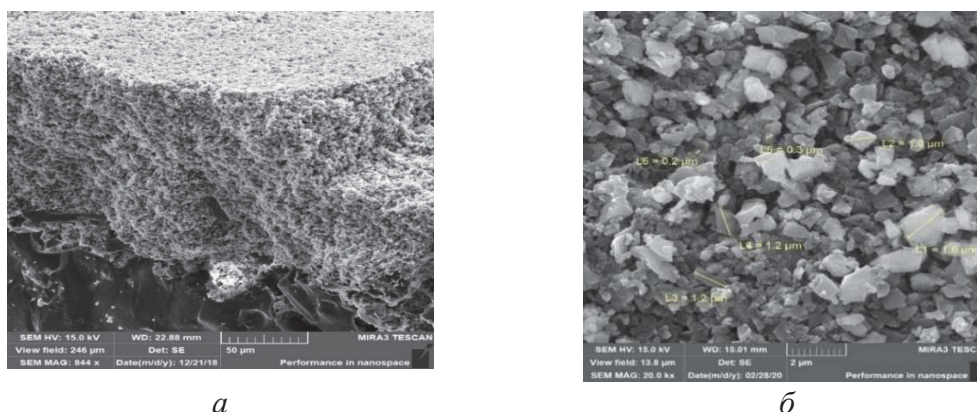


Рисунок 4 – Излом (а) и поверхность (б) селективного слоя из алюмосиликатного порошка с углеродом

Установлены особенности процесса формирования частиц для селективных слоев, заключающиеся во взаимодействии, инициируемом размолотом компонентом смеси порошков содержащей алюмосиликаты, антрацит для композиций на основе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--C}$, сопровождающемся образованием при обработке в атриторе в течение 6 ч частиц осколочной формы со структурой поверхности, состоящей из глобул с размерами кристаллитов 200 – 500 нм, что обеспечивает формирование агрегатов размером менее 2 мкм. Вследствие равномерного распределения, углерода по керамической матричной фазе формируются зародыши карбиднокремниевой фазы в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--C}$, что повышает равномерность укладки частиц селективного слоя.

Литература

1. Low-cost ceramic membranes: a research opportunity for industrial application / S. Mestre [et al.] // Journal of the European Ceramic Society. – 2019.
2. Энциклопедический словарь по металлургии: Справочное издание / Н.П. Лякишев [и др.]. – М.: «Интермет Инжиниринг», 2000. – 412 с.