

Дзя Лю, Хуебин Чжан (✉), Хайцзюнь У,  
Цзисян Ху, Цзэлинь Вань, И Фэн

Хефэйский технологический университет, Отделение материаловедения и инжиниринга,  
г. Хефэй, провинция Аньхой, Китайская Народная Республика

УДК 666.762.852-127.046.4(31)

## ОЦЕНКА КИНЕТИКИ СПЕКАНИЯ ПОРИСТОЙ SiC-КЕРАМИКИ

Исследована пористая SiC-керамика, изготовленная выжиганием порообразователя в ходе спекания. Исследования проводили с применением поэтапной изотермической дилатометрии (SID), рентгеновской дифракции (XRD), сканирующего электронного микроскопа (SEM), а также анализа механических свойств. Проанализированы данные SID, полученные с помощью метода Макипиртти – Менга (Makipirtti – Meng). Эти данные хорошо совпадают с данными по усадке, полученными с помощью скоростного уравнения, предлагаемого этим методом. Обнаружено, что спекание происходит по двум основным механизмам, энергия активации которых составляет соответственно 55,4 и 325,4 кДж/моль. Это совпадает с данными по образованию и спеканию продуктов окисления. Температура спекания сильно влияет на такие свойства спеченных образцов, как открытая пористость и предел прочности при изгибе. Результаты подтверждены данными микроструктурного анализа спеченных образцов.

**Ключевые слова:** кинетика спекания, метод поэтапной изотермической дилатометрии (SID), механические свойства, пористая SiC-керамика.

### ВВЕДЕНИЕ

Пористая SiC-керамика широко используется в разделяющих средах в различных областях промышленности благодаря тому, что гарантирует высокую степень очистки, обладает хорошими термостойкостью и стойкостью к коррозионному воздействию, а также высокими механической прочностью и структурной устойчивостью [1, 2]. Однако ковалентная природа химической связи SiC обуславливает сложности при спекании чистой SiC-керамики при температуре ниже 2100 °С [3]. Для получения пористой SiC-керамики при более низких температурах необходимо создать особые условия, например использовать высокотемпературный пылеуловитель, спекать материал на воздухе, а затем окислять его для получения фаз, связывающих частицы карбида кремния [4].

В последние десятилетия проведено много исследований, посвященных пористой SiC-керамике, включая технологию ее производства с применением различных исходных материалов [5, 6]. Однако сведений о кинетике спекания такой керамики, что важно для контроля за образованием ее пористой микроструктуры, немного.

Для анализа данных по усадке материалов с применением поэтапной изотермической дилатометрии (SID) можно использовать эмпирическое скоростное уравнение Макипиртти – Менга (Makipirtti – Meng). Это относительно новый подход, доказавший свою пригодность при анализе механизма спекания керамических порошков [7, 8]. Согласно уравнению Макипиртти – Менга по изотропному спеканию [9, 10] дробная функция уплотнения  $Y$  выражается следующим образом:

$$Y = \frac{V_0 - V_t}{V_0 - V_f} = \frac{L_0^3 - L_t^3}{L_0^3 - L_f^3}, \quad (1)$$

где  $V_0$  ( $L_0$ ),  $V_t$  ( $L_t$ ) и  $V_f$  ( $L_f$ ) — соответственно показатели исходного объема (длины), объема (длины) во временной точке  $t$  и объема (длины) уплотненного образца.

Нормированное скоростное уравнение, предлагаемое Макипиртти – Менгом, имеет вид

$$\frac{dY}{dt} = nk(T)Y(1-Y)\left(\frac{1-Y}{Y}\right)^{1/n}, \quad (2)$$

$$k(T) = k_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right), \quad (3)$$

где  $k(T)$  — константа скорости процесса;  $k_0$  — фактор частоты;  $Q$  — энергия активации;  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $n$  — параметр механизма спекания.

Авторы настоящей статьи исследовали кинетику спекания пористой SiC-керамики с по-

✉  
Хуебин Чжан (Xuebin Zhang)  
E-mail: zzhxhbb@126.com

мощью метода SID, а также некоторых других методов.

### ПОДГОТОВКА И ХАРАКТЕРИСТИКА ОБРАЗЦОВ ПОРИСТОЙ SiC-КЕРАМИКИ

В качестве исходного материала был взят промышленный порошок карбида кремния с размером частиц примерно 40 мкм, в качестве связки и порообразующего вещества — растворимый крахмал и карбоксиметилловая целлюлоза (СМС). После тщательного перемешивания порошка карбида кремния с растворимым крахмалом и СМС в смесь вводили олеиновую кислоту и дистиллированную воду в массовом соотношении 1:12. Из полученной пластичной смеси были спрессованы образцы, которые после сушки были обожжены в камерной печи на воздухе. Сначала они были нагреты от комнатной температуры до 800 °С со скоростью 10 °С/мин с выдержкой при этой температуре 1 ч, а затем до температуры спекания со скоростью 5 °С/мин с выдержкой при этой температуре 4 ч.

Фазовый анализ образцов проводили на рентгеновском дифрактометре («Siemens», D5005), поверхность излома образцов исследовали на сканирующем электронном микроскопе с автоэлектронной эмиссией (FESEM, «Sirion 200»). Предел прочности при изгибе измеряли на универсальной установке для испытаний образцов на трехточечный изгиб. Расстояние между точками опоры 32 мм, скорость движения балки 0,5 мм/мин. Открытую пористость образцов определяли методом Архимеда.

### ИССЛЕДОВАНИЯ ОБРАЗЦОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТОДА SID

Дилатометрические замеры проводили в термомеханическом анализаторе вертикального типа («Netzsch», ТМА402F3) в воздушной атмосфере. Профили усадки непрерывно регистрировали при нагреве образцов от комнатной температуры до 1100 °С при скорости нагрева 5 °С/мин и далее до 1400 °С при той же скорости нагрева с изотермической выдержкой 60 мин с шагом 50 °С и последующим охлаждением до температуры окружающей среды. В ходе эксперимента усадку измеряли в осевом направлении с помощью первичного дифференциального преобразователя с линейной характеристикой (чувствительность < 0,1 нм), причем давление, оказываемое на образец с помощью дилатометра, было сведено до 1 Н, благодаря чему стало возможным получить более точные данные по усадке.

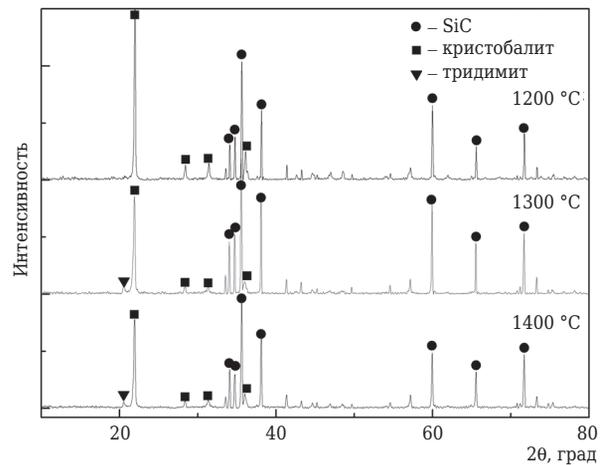


Рис. 1. Рентгенограмма образцов SiC, спеченных при различной температуре

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

#### Изучение фазового состава и микроструктуры образцов

На рис. 1 показана рентгенограмма SiC-образцов, спеченных при различных температурах; SiC и кристобалит обнаруживаются при всех температурах, в то время как пики тридимита появляются при 1300 °С.

На рис. 2 показаны микрофотографии поверхности излома образцов керамики, обожженных при различных температурах. Видно, что частицы SiC располагаются в оксидной пленке, которая утолщается по мере повышения температуры. Толщина этой пленки при 1300 °С снижается, что, вероятно, объясняется образованием тридимита из кристобалита в процессе усадки. При 1350 °С обнаруживается некоторое количество микропор, что объясняется присутствием газообразных продуктов окисления, захваченных в полученном в результате окисления слое кремния [11]. При обжиге образцов при более высокой температуре связка между оксидной пленкой и подложкой настолько слаба, что оксидная пленка рвется под воздействием нагрузок.

#### Кинетика спекания образцов

На рис. 3 показаны графики усадки длины образцов, а также рабочих температур относительно времени, в течение которого керамические образцы подвергались спеканию. Замеры были сделаны с применением метода SID. Данные усадки сначала были использованы в уравнении (2), а затем перенесены на рис. 4 в виде графика в координатах  $\ln\{(dY/dt)/[Y/(1-Y)]\} - \ln[(1-Y)/Y]$ . Во всех зонах изотермической выдержки графики представляют собой прямую линию. Были рассчитаны угловой

Кинетический анализ данных SID, полученных по уравнению Макипиртти – Менга

Температура, °C	1000/T, K <sup>-1</sup>	ln[k(T)]	ln(n)	1/n	n	Параметр регрессии
1150	0,702	-5,607	0,096	0,907	1,101	0,997
1200	0,678	-5,315	0,301	0,739	1,352	0,968
1250	0,656	-5,303	0,733	0,480	2,082	0,965
1300	0,635	-4,172	0,040	0,960	1,040	0,969
1350	0,616	-3,651	-0,042	1,043	0,958	0,948
1400	0,597	-2,924	-0,095	1,100	0,909	0,934

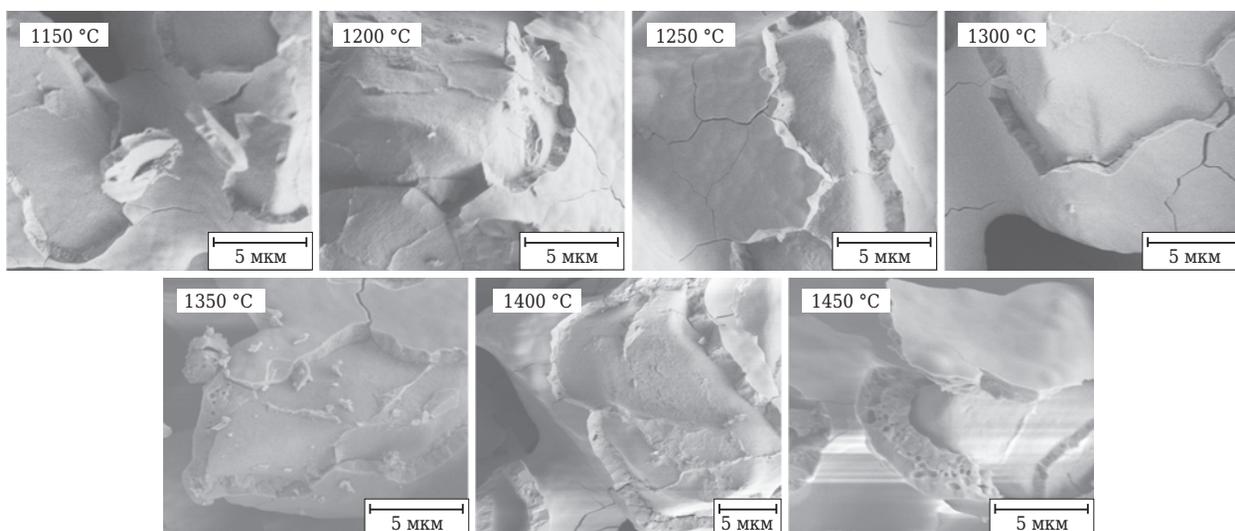


Рис. 2. Микрофотографии поверхности излома керамических образцов, спеченных при различной температуре

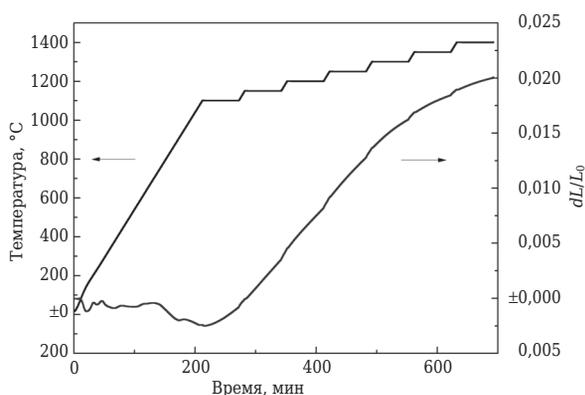


Рис. 3. График усадки керамического образца. График составлен по замерам, сделанным с применением метода SID

коэффициент  $n$ , величина пересечения  $\ln[k(T)]$ , а также коэффициенты корреляции  $R$  по каждому прямому отрезку графика; результаты расчета представлены в таблице. Тот факт, что величины  $R$  стремятся к единице, доказывает, что данные, полученные по уравнению Макипиртти – Менга, хорошо согласуются с данными по усадке при спекании, полученными по методу SID. Следует отметить, что параметр  $n$ , характеризующий механизм спекания, уве-

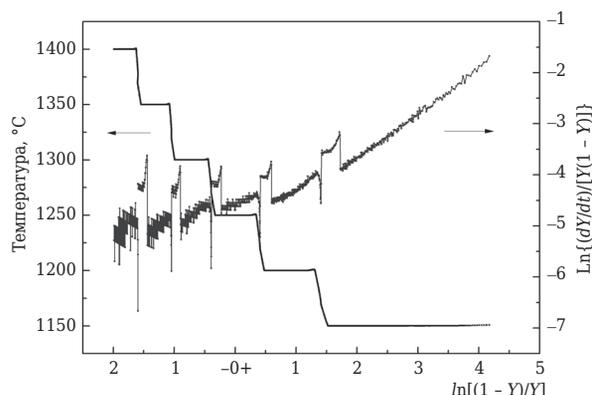
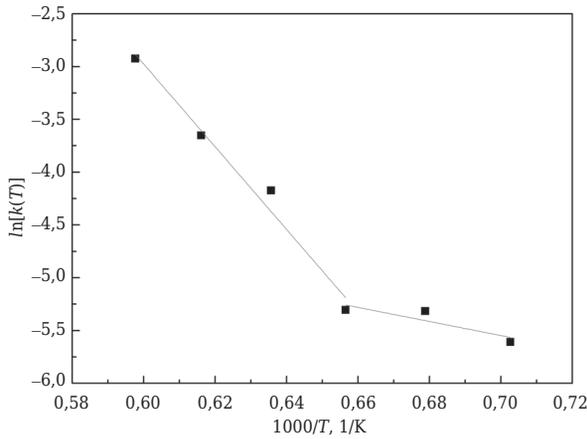


Рис. 4. Зависимость  $\ln\{(dY/dt)/[Y(1-Y)]\} - \ln[(1-Y)/Y]$  согласно уравнению Макипиртти – Менга

личивается от 1,101 при 1150 °C до 2,082 при 1250 °C и уменьшается от 2,082 при 1250 °C до 0,909 при 1400 °C. Это указывает на то, что существуют два разных механизма спекания, которые доминируют в этих температурных интервалах.

На рис. 5 показан график Аррениуса в координатах  $\ln[k(T)] - 1/T$ , построенный на основании данных таблицы. График совпадает с двумя прямыми отрезками в диапазонах 1150–1250 и 1250–1400 °C. Энергия активации

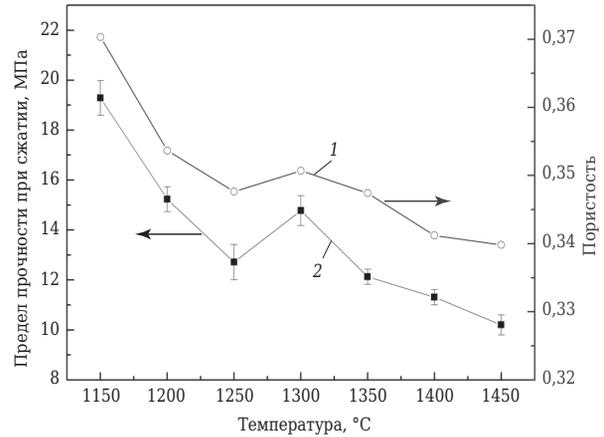


**Рис. 5.** График Аррениуса в координатах  $\ln[k(T)] - 1000/T$  на основании данных таблицы; — — — линейная аппроксимация

процесса  $Q$  была рассчитана по угловым коэффициентам каждого отрезка и составила соответственно 55,4 и 325,4 кДж/моль. Видно, что спекание керамического образца можно разделить на две основные стадии. Первая стадия (1150–1250 °С) связана с массовым образованием кристобалита на поверхности SiC в ходе экзотермической реакции, которая приводит к снижению энергии активации. Более высокий показатель энергии активации в диапазоне 1250–1400 °С указывает на то, что частицы SiC располагаются в оксидной пленке таким образом, что процесс окисления замедляется. Вместо него основными процессами становятся образование тридимита из кристобалита и спекание продуктов окисления. Однако величина  $Q$  в ходе второй стадии относительно низка по сравнению с данными, сообщаемыми в некоторых источниках по SiO<sub>2</sub> (610,5 кДж/моль) [12]. Это можно объяснить присутствием более энергичного активационного окисления.

### Анализ механических свойств образцов

На рис. 6 показаны предел прочности при изгибе и открытая пористость спеченных образцов, которые выдерживали в течение 4 ч в диапазоне от 1150 до 1450 °С. Видно, что открытая пористость образцов снижается по мере повышения температуры. Это происходит потому, что плотность продуктов окисления ниже, чем плотность частиц SiC, и в результате расширения объема происходит замещение пор. Кроме того, существующая при высокой температуре фаза жидкого SiO<sub>2</sub> заполняет поры и придает материалу более компактную структуру. При повышении температуры спекания предел прочности при изгибе спеченных образцов сна-



**Рис. 6.** Предел прочности при изгибе и открытая пористость образцов SiC, спеченных при различных температурах

чала снижается, а затем увеличивается и далее снова снижается. Максимальные величины достигаются при 1150 °С (19,28 МПа) и при 1300 °С (14,78 МПа). Что касается открытой пористости, то образцы, спеченные при 1150 °С, обладают и более высоким пределом прочности при изгибе, и более высокой пористостью. Причем в образцах, спеченных до 1300 °С, некоторое количество кристобалита превращается в тридимит, объем которого изменяется в меньшей степени от температуры. Следовательно, оптимальная температура спекания образцов или 1150 °С, или 1300 °С в зависимости от желаемых характеристик материала.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследована пористая SiC-керамика, изготовленная путем выжигания порообразователя в ходе процесса спекания. Исследования проводили путем замеров на основе метода SID, фазовый состав образцов определяли с помощью рентгеновской дифракции, микроструктуру — на сканирующем электронном микроскопе (SEM); был сделан также анализ механических свойств образцов. Кинетика спекания пористой SiC-керамики была исследована с помощью замеров на основе метода SID, данные по усадке проанализированы с помощью метода Макипиртти – Менга для оценки механизма спекания и энергии активации. Результаты показали, что усадку образцов при спекании можно разделить на две стадии, наблюдающиеся в диапазонах 1150–1250 и 1250–1400 °С. Энергия активации в этих диапазонах равняется соответственно 55,4 и 325,4 кДж/моль, что указывает на образование и спекание продуктов окисления.

Полученные результаты указывают на то, что по мере повышения температуры спекания

с 1150 до 1450 °С открытая пористость образцов снижается, в то время как предел прочности при изгибе сначала снижается, а затем

увеличивается; далее идет процесс снижения прочности. Максимальные показатели достигаются при 1150 и 1300 °С.

### Библиографический список

1. **Chen, W. W.** Fabrication of porous silicon carbide ceramics with high porosity and high strength / W. W. Chen, Y. Miyamoto // J. Eur. Ceram. Soc. — 2014. — Vol. 34, № 3. — P. 837–840.
2. **Li, Z.** Conversion of a wood flour-SiO<sub>2</sub>-phenolic composite to a porous SiC ceramic containing SiC whiskers / Z. Li, T. J. Shi, Dexin Tan // J. Serb. Chem. Soc. — 2013. — Vol. 78, № 8. — P. 1213–1223.
3. **Sigl, L. S.** Core rim structure of liquid-phase-sintered silicon carbide / L. S. Sigl, H. J. Kleebe // J. Amer. Ceram. Soc. — 1993. — Vol. 76. — P. 773–776.
4. **She, J. H.** Oxidation bonding of porous silicon carbide ceramics with synergistic performance / J. H. She, T. Ohji, S. Kanzaki // J. Eur. Ceram. Soc. — 2004. — Vol. 24. — P. 331–334.
5. **Ohji, T.** Macro-porous ceramics: processing and properties / T. Ohji, M. Fukushima // Int. Mater. Rev. — 2012. — Vol. 57, № 2. — P. 115–131.
6. **Dey, A.** Evaluation of Air Permeation Behavior of Porous SiC Ceramics Synthesized by Oxidation-Bonding Technique / A. Dey, N. Kayal, O. Chakrabarti // Int. J. Appl. Ceram. Tec. — 2013. — Vol. 10, № 6. — P. 1023–1033.
7. **Paul, B.** A novel approach to determine oxidation kinetics of Mo-16Cr-xSi (x = 4 ÷ 6 wt. %) alloy using stepwise isothermal thermo-gravimetry / B. Paul, S. Koley, A. K. Suri // Thermochim. Acta. — 2012. — Vol. 549, № 10. — P. 57–62.
8. **Restivo, T. A. G.** Cu-Ni-YSZ anodes for solid oxide fuel cell by mechanical alloying processing / T. A. G. Restivo, S. R. H. Mello-Castanho // Int. J. Mater. Res. — 2010. — Vol. 101, № 1. — P. 128–132.
9. **Paul, B.** Sintering kinetics of submicron sized cobalt powder / B. Paul, D. Jain, A. C. Bidaye // Thermochim. Acta. — 2009. — Vol. 488. — P. 54–59.
10. **Paula, B.** Sintering kinetics study of mechanically alloyed nanocrystalline Mo-30 wt.% W / B. Paula, D. Jainb, S. P. Chakrabortya // Thermochim. Acta. — 2011. — Vol. 512, № 10. — P. 134–141.
11. **Bai, C. Y.** Fabrication and properties of cordierite-mullite bonded porous SiC ceramics / C. Y. Bai, X. Y. Deng, J. B. Li // Ceram. Int. — 2014. — Vol. 40. — P. 6225–6231.
12. **Zhang, X. B.** Sintering Kinetics of Porous Ceramics from Natural Diatomite / X. B. Zhang, X. Q. Liu, G. Y. Meng // J. Amer. Ceram. Soc. — 2005. — Vol. 88, № 7. — P. 1826–1830. ■

Получено 01.06.14

© Дзя Лю, Хуэбин Чжан, Хайцзюнь У, Цзисян Ху, Цзэлинь Вань, И Фэн, 2014 г.

Перевод — С. Н. Клявлина  
(ОАО «Комбинат «Магнезит»)

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

10th EUROPEAN CONFERENCE

ON INDUSTRIAL FURNACES AND BOILERS

GAIA (PORTO) - HOTEL HOLIDAY INN PORTO GAIA - PORTUGAL - 7-10 APRIL 2015



10-я Европейская конференция по промышленным печам и бойлерам

7–10 апреля 2015 г.

г. Вила-Нова-ди-Гая, Португалия