

Д. х. н. А. В. Беляков (✉), Зо Е Мо У, Н. А. Попова, Р. А. Корнилов

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет
им. Д. И. Менделеева», Москва, Россия

УДК 666.3-127:546.281'261

ВЫСОКОПОРИСТАЯ ПРОНИЦАЕМАЯ ЯЧЕЙСТАЯ КЕРАМИКА ИЗ КАРБИДА КРЕМНИЯ С ДОБАВКАМИ МУЛЛИТА

Высокопористый ячейистый материал (ВПЯМ) из керамики на основе SiC получен при введении в качестве связки 20 мас. % предварительно синтезированного муллита с добавками 1, 3, 5 мас. % Y_2O_3 (сверх 100 % по отношению к муллиту). ВПЯМ был получен дублированием матрицы из пенополиуретана и спеканием при 1350 и 1450 °С и имел открытую пористость около 95 %. Предел прочности при сжатии полученного ВПЯМ не превышал 0,15 МПа, а спеченных балочек, которые имитировали перемычки, — 1,5 МПа. С повышением содержания Y_2O_3 и температуры обжига прочность возрастала.

Ключевые слова: высокопористый ячейистый материал (ВПЯМ), пористая керамика, пенополиуретан (ППУ), карбид кремния, муллит, фильтрующие элементы.

ВВЕДЕНИЕ

Высокопористые пористые ячейистые материалы (ВПЯМ) на основе керамики имеют сетчато-ячейистый каркас и являются аналогами вспененных полимеров. ВПЯМ обладают такой же высокой газо- и водонепроницаемостью, как и пенополимеры, но в отличие от них способны работать при высоких температурах и в агрессивных средах. Структура материала равномерно повторяема и является достаточно жесткой, высокопористой и высокопроницаемой. Материал обладает низкими теплопроводностью, звукопроводностью и плотностью. Все это позволяет использовать его, в частности, для фильтрации расплавов различных металлов. Применение керамических ВПЯМ в черной металлургии позволяет уменьшить размеры литниковой системы, снизить содержание неметаллических включений, уменьшить процент брака, что приводит к росту производительности [1, 2]. Технология получения изделий из керамических ВПЯМ методом дублирования полимерной матрицы достаточно трудоемкая и многоступенчатая.

Карбид кремния имеет высокую долю ковалентности химических связей, что затрудняет диффузионный массоперенос в твердой фазе и получение плотной прочной керамики твердофазным спеканием. Без использования добавок можно получать прочную керамику реакционным спеканием, но обычно она имеет открытую пористость не менее 15 %. Для получения плотной прочной керамики чаще всего используют

жидкофазное спекание с применением специальных добавок [3, 4].

В работе [5] при получении пористой керамики для связывания частиц SiC применяли Al_2O_3 с добавкой Y_2O_3 . Для создания пористости использовали графит. Соотношение SiC, Al_2O_3 и графита в формовочной массе составляло по массе 5:3:2. Образцы спекали при 1400, 1450 и 1500 °С. Содержание Y_2O_3 изменяли в ряду, мас. %: 0, 0,5, 1,5, 3,0 и 4,5. При спекании происходило окисление SiC с образованием SiO_2 . По мнению авторов [5], при этом появлялось низковязкое стекло в системе Y–Al–Si–O, которое обеспечивало жидкофазное спекание. В стекле образовывался муллит, упрочняющий керамику. После охлаждения в материале обнаружены муллит и непрореагировавший SiO_2 . Максимальная прочность керамики была получена при введении 1,5 % Y_2O_3 .

Влияние оксидов иттрия на спекание муллита было изучено в работах [6–9]. При этом высокоплотная муллитовая керамика была получена как при предварительном синтезе муллита, так и при его синтезе в процессе спекания заготовки из смеси порошков Al_2O_3 и SiO_2 . Высокоплотную керамику с этими добавками удалось получить из смесей порошков с различным молярным соотношением Al_2O_3 и SiO_2 : 0,5/1, 1/1, 3/2 и 2/1 [10]. Наиболее высокие прочностные свойства были получены у керамики со стехиометрическим составом муллита. Высказано предположение, что в присутствии указанных добавок возможно образование твердых растворов не только Al_2O_3 в $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, но и SiO_2 в $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ [9].

Цель настоящей работы — получение высокопористой (открытая пористость не менее 90 %) про-



А. В. Беляков
E-mail: av_bel@bk.ru

* Здесь и далее указаны мас. %.

нищаемой ячеистой керамики из карбида кремния с добавками муллита $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ методом дублирования полимерной матрицы из пенополиуретана (ППУ). Карбид кремния имеет высокую устойчивость к расплаву чугуна и применяется для его фильтрации при литье изделий из чугуна. При этом температура обжига не должна превышать 1500°C , а изделия должны иметь достаточную прочность для конкретной области их применения [11, 12].

ПРОВЕДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВОЙСТВ ОБРАЗЦОВ

В эксперименте использовали следующие исходные материалы: гидроксид алюминия по ГОСТ 11841, диоксид кремния (белая сажа) по ГОСТ 18307, зеленый карбид кремния марок F600, F360 и F120 по ГОСТ 26327, шестиводный хлорид иттрия, поливиниловый спирт по ГОСТ 10749, ППУ ретикулированный по ГОСТ 30732–2001. Керамический ВПЯМ получали нанесением керамического шликера на поверхность пор ППУ с последующими сушкой и обжигом. При обжиге происходило удаление ППУ его термической деструкцией при температуре до 600°C и последующим спеканием оставшейся керамической заготовки.

В предлагаемой работе в качестве упрочняющего и спекающего компонента, соединяющего частицы SiC, использовали муллит с добавками Y_2O_3 (1, 3 и 5 %). Муллит с добавками Y_2O_3 синтезировали отдельно. Для его синтеза использовали гидроксид алюминия, диоксид кремния и шестиводный хлорид иттрия. Потери при прокаливании гидроксида алюминия, диоксида кремния и хлорида иттрия — 35,14, 10,94 и 62,9 % соответственно. Порошки Al_2O_3 и SiO_2 отдельно подвергали мокрому помолу в планетарной мельнице для повышения их активности к спеканию. Затем проводили мокрый помол смеси этих порошков, соответствующей их процентному содержанию в муллите (Al_2O_3 71,8 %, SiO_2 28,2 %) с учетом потерь при прокаливании и добавок хлорида иттрия (1, 3 и 5 % сверх 100 % по отношению к смеси муллитового состава). Помол также осуществляли на планетарной мельнице в течение 40 мин. Использовали корундовые барабаны с мелющими телами из ZrO_2 , соотношение материал : мелющие тела 1 : 4,5. Далее порошок сушили и протирали для усреднения порошка через сито с размером отверстия 100 мкм. Стадию мокрого помола повторяли 2–3 раза. Затем из порошка синтезировали муллит. Образование муллита начиналось при 1100°C и заканчивалось при 1300°C . Полученный муллит подвергали мокрому помолу в планетарной мельнице в течение 40 мин с последующим протираанием через сито с размером отверстия 100 мкм. Применяемый порошок карбида кремния имел следующее распределение частиц по размерам (мкм — % от состава): >100 — 15 %, >50 — 65 %, 12–15 — 20 %. В порошок карбида кремния вводили 20 % приготовленного порошка

муллита с добавкой Y_2O_3 . Перемешивание проводили сухим способом корундовыми шарами в течение 40 мин в полимерном барабане (соотношение материал : мелющие тела 1:1).

Для получения шликера в полученную смесь вводили 20 % водного раствора поливинилового спирта (ПВС). Раствор содержал 7 % ПВС. Полученным шликером пропитывали заготовки из ППУ. Избыток шликера удаляли отжатием заготовки. Образцы сушили в сушильном шкафу при 100 – 120°C в течение 1,5 ч. При этом образцы дважды переворачивали: первый раз после 10 мин от начала сушки, второй — после 1 ч сушки. Это способствовало более равномерному распределению порошка внутри заготовки из ППУ. Внешний вид высушенного образца показан на рис. 1. Образцы обжигали в печи с нагревателем из хромита лантана на воздухе при 1350 и 1450°C . Образцы нагревали по режиму, приведенному ниже:

Температура, $^\circ\text{C}$ (выдержка, мин)...	25–	370	370–	700	700–	700–	1350 или
	370 (30)	700	(30)	1350	1450	1450	(120)
Скорость подъема температуры, $^\circ\text{C}/\text{ч}$	60	–	100	–	160	180	–

Данный режим обжига позволил предотвратить деформацию образцов из-за интенсивного удаления продуктов деструкции пенополиуретана. После обжига были получены керамические образцы пористостью, приближающейся к пористости ППУ — до 95 %. Внешний вид спеченных образцов показан на рис. 2.

Для оценки свойств перемычек между крупными порами из шликера, используемого для получения ВПЯМ, были изготовлены балочки методом литья в



Рис. 1. Внешний вид высушенного образца с диаметром ячейки 3–5 мм

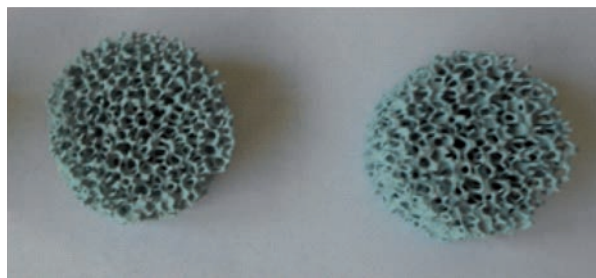


Рис. 2. Внешний вид ВПЯМ, полученных после обжига

гипсовые формы. Заготовки сушили сначала в форме, а затем в сушильном шкафу при той же температуре, что и заготовки ВПЯМ. Затем их обжигали вместе с ВПЯМ по тому же режиму. Хотя условия получения перемычек в ВПЯМ и балочек, имитирующих перемычки, несколько различаются, для примерной оценки свойств перемычек данные, полученные на балочках, по нашему мнению, использовать можно. Свойства балочек представлены в таблице.

Порошки и полученные изделия различались лишь содержанием Y_2O_3 в муллите (1, 3, 5 %). Поэтому образцы сравнивали по изменению в них содержания Y_2O_3 . Таблица свидетельствует о крайне низкой усадке образцов при обжиге (~1,5 %) и значительной пористости (~35 %). Такая пористость приводит к плотности 2,2–2,5 г/см³, что согласуется с литературными данными [13, 14].

Свойства* балочек, имитирующих перемычки в ВПЯМ, при температурах обжига 1350 и 1450 °С

Содержание Y_2O_3 ; температура обжига	ΔL , %	ρ_c , г/см ³	$P_{отк}$, %	$\sigma_{сж}$, МПа
1 %; 1350 °С	1,08	2,23	34	1,1
3 %; 1350 °С	1,14	2,42	29	1,2
5 %; 1350 °С	1,26	2,40	29	1,4
1 %; 1450 °С	0,96	2,24	34	1,1
3 %; 1450 °С	1,34	2,35	31	1,1
5 %; 1450 °С	1,48	2,42	30	1,5

* ΔL — усадка; ρ_c — средняя плотность; $P_{отк}$ — открытая пористость; $\sigma_{сж}$ — предел прочности при сжатии.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 3 показаны зависимости свойств перемычек от содержания Y_2O_3 при температурах обжига 1350 и 1450 °С. Пористость образцов уменьшается с увеличением концентрации добавки Y_2O_3 . На рис. 3, *г* заметно незначительное изменение $\sigma_{сж}$ с ростом температуры. С повышением концентрации Y_2O_3 происходит увеличение прочности изделий. Кроме того, прочность изделий, обожженных при 1350 °С, ниже, чем у изделий, обожженных при 1450 °С. Оба эти фактора объясняются возможностью окисления карбида кремния в процессе обжига при повышенных температурах, а оксид иттрия, в свою очередь, предохраняет материал от окисления благодаря образованию на его поверхности защитной пленки.

При спекании изделий при указанных температурах образуется жидкая фаза. На диаграмме состояния системы $Al_2O_3-SiO_2-Y_2O_3$ (см. рис. 4 в статье [15]). В системе имеется эвтектика с температурой плавления 1345 °С, которая состоит из следующих фаз: $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + Y_2O_3 \cdot 2SiO_2 + SiO_2$ + жидкость. Эвтектика имеет состав, мас. %: Al_2O_3 22, SiO_2 46, Y_2O_3 32. Это может приводить к образованию жидкой фазы и спеканию по жидкофазному механизму, на что указано в статье [5]. Возможно, что дополнительному понижению температуры расплава может способствовать попадание в него SiO, CO и других оксидов этих элементов с промежуточными степенями окисления, образующихся при окислении SiC.

Несмотря на свою высокую летучесть, они могут некоторое время находиться в расплаве, снижая температуру его плавления и вязкость, что способствует спеканию. В процессе спекания в окислительной среде поверхность SiC окисляется до SiO_2 , который проникает по границам кристаллов муллита внутрь муллитовой связки. При этом в присутствии добавок Y_2O_3 возможно образование твердых растворов SiO_2 в муллите [9, 10].

Предел прочности при сжатии полученного ВПЯМ не превышал 0,15 МПа, что объясняется высокой пористостью ВПЯМ и недостаточной прочностью перемычек, которая не превышала 1,5 МПа. Необходимо увеличивать прочность перемычек. Для этого перспективно объединить синтез твер-

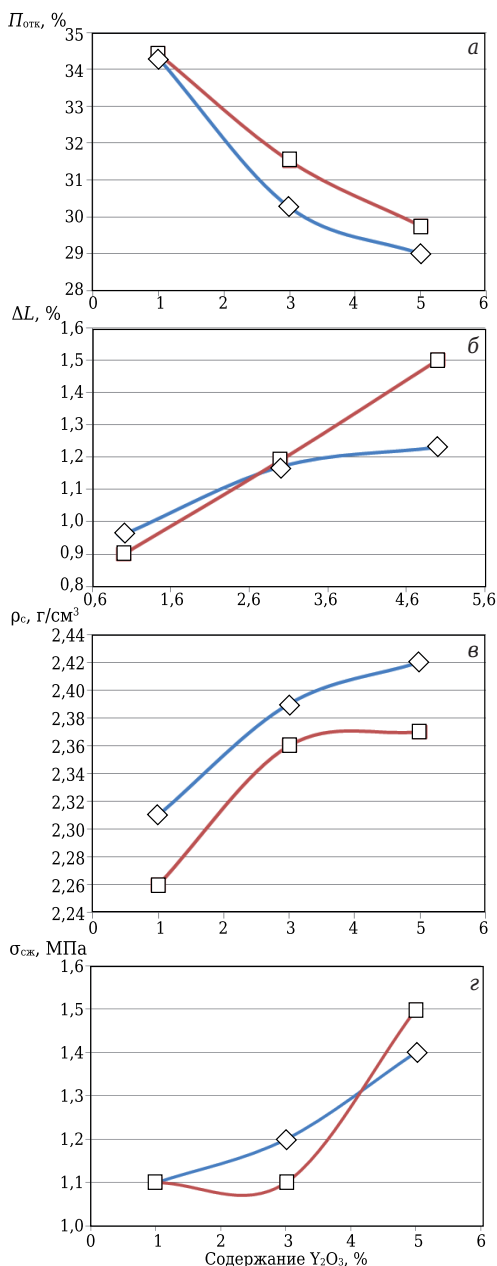


Рис. 3. Зависимости $P_{отк}$ (а), ΔL (б), ρ_c (в) и $\sigma_{сж}$ (г) балочек, имитирующих перемычки в ВПЯМ, от содержания добавки Y_2O_3 . Температура обжига балочек 1350 (◇) и 1450 °С (□)

дых растворов на основе муллита и спекание керамики. Такой процесс, позволяющий получать высокоплотную керамику из муллита, был реализован ранее [6–8, 10]. Его эффективность подтверждена в работе [5], в которой муллитовую связку в пористой керамике из SiC синтезировали при спекании с добавками Al_2O_3 и небольшого количества Y_2O_3 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Применение предварительно синтезированного муллита с добавками Y_2O_3 в качестве связки, скрепляющей частицы SiC, позволило получить ВПЯМ из керамики на основе SiC. ВПЯМ был получен пропиткой матрицы из ППУ керамическим шликером из SiC, содержащим 20 % муллита с добавками 1, 3 и 5 % Y_2O_3 (сверх 100 % по отношению к муллиту), последующей сушкой пропитанной заготовки и ее обжигом, приводящим к удалению органических веществ и спеканию керамики. Диоксид кремния, образующийся при спекании в окислительной среде на поверхности SiC, проникает по границам кристаллов муллита внутрь муллитовой связки. Предел прочности при сжатии образцов, которые имитировали перемычки в ВПЯМ, не превышал 0,15 МПа. Это привело к низкой прочности при сжатии полученного ВПЯМ, которая не превы-

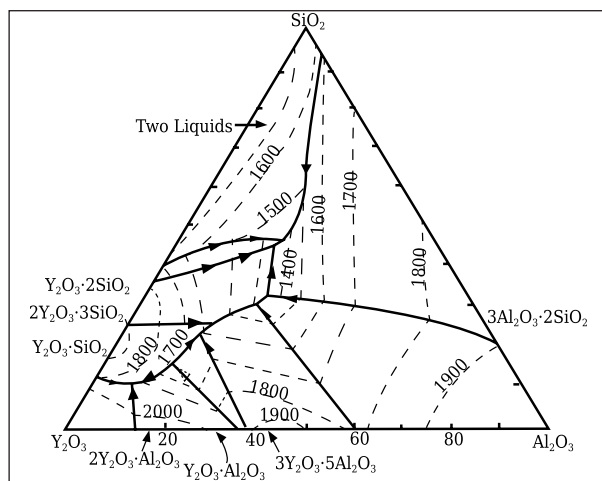


Рис. 4. Диаграмма состояния системы Al_2O_3 – SiO_2 – Y_2O_3 (по И. А. Бондарю, Ф. Я. Галахову) [15]

шала 1,5 МПа. С повышением содержания Y_2O_3 и температуры обжига прочность возрастала.

В присутствии добавок Y_2O_3 возможно образование твердых растворов SiO_2 в муллите. Для повышения прочности ВПЯМ перспективно не использовать предварительно синтезированный муллит, а синтезировать его в процессе спекания из исходных оксидов.

Библиографический список

1. **Авдеева, Н. М.** Формирование структуры и свойств высокопористых ячеистых материалов на основе реакционноспеченного карбида кремния / Н. М. Авдеева. — Пермь : Изд-во ПГТУ, 1995. — С. 13–15.
2. **Беляков, А. В.** Эволюция структуры в пределах технологии керамики / А. В. Беляков, В. С. Бакунов // Новые огнеупоры. — 2006. — № 2. — С. 55–62.
3. **Belyakov, A. V.** Structural evolution in ceramic technology and processing / A. V. Belyakov, V. S. Bakunov // Refractories and Industrial Ceramics. — 2006. — Vol. 47, № 2. — P. 110–115.
4. **Tuler, F. E.** Development of sepiolite/SiC porous catalytic filters for diesel soot abatement / F. E. Tuler, R. Portela, P. Avila [et al.] // Microporous and Mesoporous Materials. — 2016. — Vol. 230. — P. 11–19.
5. **Zhu, X. W.** Improvement in the strut thickness of reticulated porous ceramics / X. W. Zhu, D. L. Jiang, S. H. Tan [et al.] // J. Am. Ceram. Soc. — 2004. — Vol. 84. — P. 1654–1656.
6. **Ding, S.** Effect of Y_2O_3 addition on the properties of reaction-bonded porous SiC ceramics / S. Ding, S. Zhu, Y. Zeng, D. Jiang // Ceram. Int. — 2006. — Vol. 32, № 4. — P. 461–466.
7. **А. с. 1083528 СССР.** Шихта для получения керамики на основе муллита / В. Л. Балкевич, А. В. Беляков, Е. С. Лукин, Е. Р. Менькова. — № 3502464; заявл. 22.10.82; опубл. 10.07.06.
8. **А. с. 1116684.** Шихта для получения керамического материала / В. Л. Балкевич, А. В. Беляков, Е. Р. Менькова. — № 3551686; заявл. 10.02.1983; опубл. 10.02.06.
9. **Балкевич, В. Л.** О муллите и муллитоподобных соединениях в системе Al_2O_3 – SiO_2 / В. Л. Балкевич, А. В. Беляков, Е. Р. Менькова // Огнеупоры. — 1984. — № 1. — С. 23–27.
10. **Balkevich, V. L.** Mullite and mullitelike compounds in the Al_2O_3 – SiO_2 system / V. L. Balkevich, A. V. Belyakov, E. R. Men'kova // Refractories. — 1984. — № 1. — P. 23–28.
11. **Беляков, А. В.** Твердые растворы оксида кремния в муллите / А. В. Беляков // Стекло и керамика. — 2003. — № 12. — С. 17–20.
12. **Belyakov, A. V.** Solid solution of silicon oxide in mullite / A. V. Belyakov // Glass and Ceramics. — 2003. — Vol. 60, № 11/12. — P. 402–405.
13. **Балкевич, В. Л.** Керамика на основе твердых растворов кремнезема в муллите / В. Л. Балкевич, А. В. Беляков, Е. Р. Менькова, Т. А. Сафронова // Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева. — 1985. — Вып. 137. — С. 77–87.
14. **Bruno, G.** Thermal and mechanical response of industrial porous ceramics / G. Bruno, I. Pozdnyakova, A. M. Efremov [et al.] // Mater. Sci. Forum. — 2010. — Vol. 652. — P. 191–196.
15. **Mehwald, K. H.** Old and new applications for silicon carbide / K. H. Mehwald // Ber. Dtsch. keram. Ges. — 1968. — Bd 45, № 2. — S. 76–82.
16. **Xiong, L.** Improvement of the mechanical properties of SiC reticulated porous ceramics with optimized three-layered struts for porous media combustion / L. Xiong, L. Yawei, L. Jun [et al.] // Ceram. Int. — 2017. — Vol. 43, № 4. — P. 3741–3747.
17. **Bouchetou, M. L.** Mullite grown from fired andalusite grains: the role of impurities and of the high temperature liquid phase on the kinetics of mullitization and consequences on thermal shocks resistance / M. L. Bouchetou, J. P. Ildefonse, J. Poirier, P. Daniellou // Ceram. Int. — 2005. — Vol. 31, № 7. — P. 999–1005.
18. **Бондарь, И. А.** Фазовые равновесия в системе Y_2O_3 – Al_2O_3 – SiO_2 / И. А. Бондарь, Ф. Я. Галахов // Изв. АН СССР. Сер. Хим. — 1964. — № 7. — С. 1325, 1326.
19. **Bondar', I. A.** Phase equilibria in the system Y_2O_3 – Al_2O_3 – SiO_2 / I. A. Bondar', F. Ya. Galakhov // Russian Chemical Bulletin. — 1964. — Vol. 13, № 7. — P. 1231, 1232. ■

Получено 03.06.17

© А. В. Беляков, Зо Е Мо У, Н. А. Попова, Р. А. Корнилов, 2017 г.