

На правах рукописи



**Кхин Маунг Сое**

**КОМПОЗИЦИОННАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ КАРБИДА КРЕМНИЯ  
С ЭВТЕКТИЧЕСКИМИ ДОБАВКАМИ В СИСТЕМАХ  
 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-MnO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO-SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{MgO})\text{-MgO-SiO}_2$**

05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

**Москва – 2019**

Диссертация выполнена на кафедре химической технологии керамики и огнеупоров  
Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева

Научный  
руководитель: Доктор технических наук, профессор  
**Лукин Евгений Степанович**,  
профессор кафедры химической технологии керамики  
и огнеупоров,  
Российский химико-технологический университет имени  
Д.И. Менделеева

Официальные  
оппоненты: доктор технических наук  
**Перевислов Сергей Николаевич**  
старший научный сотрудник  
лаборатории кремнийорганических соединений и материалов  
Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова  
Российской академии наук

**Кандидат технических наук**  
**Титов Дмитрий Дмитриевич**  
старший научный сотрудник  
лаборатории физико-химического анализа керамических  
материалов,  
Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова  
Российской академии наук

Ведущая  
организация: Белгородский государственный технологический университет  
им. В.Г. Шухова

Защита состоится «29» августа 2019 г. в 10:00 на заседании диссертационного  
совета Д 212.204.12 в РХТУ им. Д.И. Менделеева (125047 г. Москва, Миусская пл.,  
д. 9) в конференц-зале (ауд. 443).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре  
РХТУ им. Д.И. Менделеева и на сайте <https://diss.muctr.ru/author/1119/>

Автореферат разослан «\_\_» \_\_\_\_\_ 2019 г.

Учёный секретарь  
диссертационного совета  
Д 212.204.12

Н. А. Макаров

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Композиционные керамические материалы представляют собой большую группу материалов, изготавливаемых из оксидных и бескислородных соединений, которые очень широко применяются в самых разнообразных областях техники.

Бескислородные соединения – карбиды, бориды, нитриды, силициды большой класс материалов, на основе которых разработаны композиционные и конструкционные керамические материалы широкого применения.

Карбид кремния отличается от других бескислородных соединений доступностью из-за его сравнительно низкой стоимости, низкой плотности, прекрасными физико–механическими и химическими свойствами, что позволяет использовать материалы на основе карбида кремния в самых разнообразных областях современной техники.

Отличительная особенность керамических материалов на основе карбида кремния состоит в многообразии технологических процессов получения изделий, что определяет их различные свойства.

Для изготовления изделий из карбида кремния используют порошки карбида кремния зелёные и чёрные, получаемые по методу Ачесона, основанного на взаимодействии диоксида кремния с углеродом при температурах более 2000°C. Для получения порошков SiC, необходимой дисперсности их подвергают измельчению в высокоэнергетических установках.

Изделия из карбида кремния изготавливают по различным технологиям: изделия из карбида кремния на глинистых связках, изделия из рекристаллизованного SiC, производимые из SiC высокой чистоты при температурах нагрева более 2200°C, изделия, получаемые методом реакционного спекания путем взаимодействия углерода в составе шихты с расплавом или парами кремния с образованием вторичного карбида кремния и уплотнением изделий до нулевой открытой пористости, изделия, получаемые методом горячего прессования из высокодисперсных порошков SiC с небольшими добавками нанопорошков оксидов.

Изделия из карбида кремния широко используют в разнообразных очень важных отраслях промышленности. Прекрасные свойства изделий из SiC делают их перспективными и надежными для применения в качестве деталей двигателей внутреннего сгорания и газотурбинных двигателей, режущего инструмента, керамических подшипников, рабочих узлов насосов, форсунок и горелок, оснастки для обжига керамических изделий, химически стойких деталей трубопроводов, теплообменников, работающих в агрессивной среде, нагревателей различных размеров для получения в печах температур в пределах до 1400–1500°C в воздушной среде. Используются изделия из плотного карбида кремния в атомной энергетике благодаря его высокой стойкости к радиационным излучениям.

В последние годы для изготовления керамических изделий стали применять нанопорошки эвтектических составов оксидных систем. Такие добавки широко применяют для получения изделий из корундовой керамики при пониженной температуре спекания.

Нанопорошки эвтектик оксидных систем применяют также для изготовления изделий на основе карбида кремния, а также для покрытий на поверхности изделий из SiC для предотвращения их окисления при эксплуатации в воздушной среде.

Для спекания изделий до плотного состояния и обеспечения устойчивости к окислению при температурах до 1800–2000°C вводят нанодисперсные порошки оксидных добавок непосредственно в шихту. Причем порошки SiC используют микронной дисперсности, что обеспечивает спекание композиций до высокой плотности. Оксидные компоненты вводятся в количествах 20–40 % масс, что обеспечивает объемное экранирование частиц SiC от окисления, даже при температурах до 2000°C. Такими компонентами являются нанопорошки алюмо-иттриевого граната, алюмо–магнезиальной шпинели, частично стабилизированного диоксида цоркрия.

Сочетание новых подходов к конструированию составов и технологии изготовления изделий на основе SiC позволили существенно расширить области их применения. Изделия на связке из алюмо-магнезиальной шпинели используется в качестве эффективного лёгкого броневое материала, а также для изделий аэрокосмического комплекса для изготовления сопел двигателей малой тяги.

Большинство видов изделий из SiC получают с применением дисперсных порошков SiC, дисперсных порошков добавок оксидных систем и методов термообработки, которые предусматривают применение высоких температур и специального оборудования. В основном это относится к получению плотных керамических материалов из SiC.

Керамику зернистого строения из SiC получают в основном используя в качестве связки глину или каолин, или вводят мелкую фракцию SiC, которая окисляется с образованием дисперсного SiO<sub>2</sub>, скрепляющего зерна SiC получается керамики на кремнеземистой связки.

Применение в качестве связки для получения керамики зернистого строения из SiC эвтектических составов оксидных систем является интересным и актуальным.

Использование добавок эвтектических составов оксидных систем с различной температурой образования эвтектического расплава позволит изучить влияние этих добавок на величину температуры уплотнения и упрочнения и оценить прочность и термостойкость получаемых композитов. Эти исследования актуальны с точки зрения получения материалов зернистого строения на основе SiC при сравнительно низкой температуре обжига с сохранением высоких термо-механических свойств.

**Целью настоящей работы** является получение композиционных керамических материалов на основе карбида кремния с добавками эвтектических составов оксидных систем для обеспечения спекания при температурах на уровне 1200–1450°C.

Исследования спекания и свойств композиционной керамики проводили при использовании в качестве исходного материала карбида кремния марки F120 с размером частиц 100 мкм и добавки эвтектических составов в оксидных системах Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–TiO<sub>2</sub>–MnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–MnO–SiO<sub>2</sub>, MgO–SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(MgO)–SiO<sub>2</sub>–MgO.

Для достижения поставленной цели в работе необходимо решить следующие задачи.

1. Выбрать исходные материалы для синтеза нанодисперсных порошков используемых эвтектических добавок оксидных систем.
2. Изготовление порошков добавок эвтектических систем, включающее
  - Определение ППП исходных компонентов;
  - Смещение компонентов с учетом ППП в соответствии с составом эвтектики оксидных систем;
  - Синтез фазового состава порошков добавок при прокаливании смеси компонентов;
  - Измельчение порошков добавок до заданной дисперсности;
3. Приготовление шихты - перемешивание порошка SiC с порошками добавок для получения шихты с равномерным распределением компонентов;
4. Прессование опытных образцов при различных давлениях, оценка их плотности.
5. Выбор температуры обжига и проведение обжига опытных образцов и определение их свойств.

**Научная новизна** работы, посвященной разработке технологии, заключена в установлении конкретных параметров технологии:

1. Применение порошков эвтектических добавок оксидных систем в композитах на основе карбида кремния с размером зерен 100–120 мкм обеспечивает уплотнение и упрочнение за счет образования жидкой фазы при обжиге.
2. Эффект действия добавок на уплотнение и упрочнение зависит от состава эвтектики, температуры образования расплава и его взаимодействия с поверхностью зерен карбида кремния.
3. Наиболее эффективными добавками являются порошка, содержащие оксид марганца. Даже при сравнительно небольшом количестве добавок порошков эвтектических составов в шихте, температура обжига, при которой имеет место достаточно интенсивное уплотнение, превышает температуру образования расплава всего на 50-100°C. Оксид марганца, по-видимому, взаимодействует с кремнеземом на поверхности зерен SiC с увеличением количества расплава. Установлен фазовый состав кристаллизующегося расплава при охлаждении после обжига. Образующаяся фаза имеет состав  $Al_2MnTiO_6$ .
4. При введении композита в качестве добавок дисперсного оксида алюминия и SiC-MgO уплотнение и упрочнение при обжиге при 1300-1400 °C осуществляется за счет твердофазного и жидкофазного спекания дисперсного оксида алюминия и некоторого количества эвтектического расплава, образующееся при 1355-1365 °C в системе  $Al_2O_3$ -MgO-SiO<sub>2</sub>.
5. При определении смачивания расплавом тарного стекла разработанных композитов наименьшее смачивание показал композит из SiC с добавкой

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO-SiO}_2$  в связи с отсутствием взаимодействия из-за полной кристаллизации расплава этой добавки.

#### **Практическая значимость работы:**

1. Показана возможность изготовления зернистой керамики на основе карбида кремния с сравнительно низкой пористостью и достаточно высокой прочностью при введении в состав шихты нанодисперсных порошков эвтектических составов различных оксидных систем.
2. Полученные керамические материалы на основе SiC характеризуются высокой термостойкостью, прочностью и химической стойкостью, могут быть использованы для изготовления керамических ножниц для дозирования расплава стекла при центробежном формовании стеклотары и элементов газовых бытовых горелок.
3. Результаты диссертационного исследования были получены при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках Соглашения о предоставлении субсидии от 27.09.2017 № 14.574.21.0158.

#### **Достоверность полученных результатов:**

Достоверность полученных результатов работы обеспечивается применением современных технологических методов изготовления нанодисперсных порошков используемых эвтектических составов оксидных систем, шихты и образцов и современных методов исследования микроструктуры, фазового состава и свойств.

#### **На защиту выносятся:**

- Выбор оксидных систем и эвтектических составов, в этих системах, применяемых в количестве добавок;
- Результаты свойств изготовленных порошков используемых эвтектических составов;
- Результаты определения свойств прессовок и обожженных образцов, изготовленных при выполнении работы;

#### **Личный вклад соискателя:**

Заключается в выборе исходных материалов для изготовления порошков добавок эвтектических составов оксидных систем, изготовление этих порошков и шихты, формование образцов, проведении обжигов, определении свойств и в определенной степени анализе полученных результатов.

**Апробация результатов работы:** Основные положения диссертация докладывались на международных и всероссийских научных конференциях (с опубликованием тезисов), в их числе: на конференции «Успехи в химии и химической технологии» (Москва, РХТУ, 2017); на конференции «Успехи в химии и химической технологии» (Москва, РХТУ, 2018); на конференции «Современные технологии композиционных материалов» (Уфа, БашГУ, 2018).

**Публикации:** по теме диссертации опубликовано 6 печатных работ, в том числе 2 статьи в рецензируемых научных журналах, включенных в международные базы данных, дополнительные публикации – 4.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, 2 глав, выводов и списка литературы. Общий объем диссертации – 110 страниц, включая 19 рисунков, 12 таблиц.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность темы диссертации и сформулированы цель и задачи исследования, показана научная новизна и практическая значимость работы, сформулированы положения, выносимые на защиту.

**В первой главе,** представляющий аналитический обзор литературы по теме диссертационного исследования, рассмотрены структура и свойства карбида кремния, композиционной керамики на основе SiC, методы получения изделий из композитов с различным строением и свойствами, области применения композиционных материалов из керамики на основе карбида кремния. Рассмотрены перспективы применения добавок эвтектических составов оксидных систем для изготовления изделий на основе SiC.

**Во второй главе** приведены исходные материалы, применяемые в работе для изготовления опытных образцов, методы и приборы для исследований структуры композиционных керамических материалов. Описаны методики определения огневой относительной усадки ( $\Delta L_{отн}$ ), сканирующей электронной микроскопии, открытой пористости керамики ( $P_{отк}$ ), средней плотности ( $\rho_{ср}$ ), водопоглощения ( $W$ ), предела прочности при трехточечном изгибе ( $\sigma_{изг}$ ). Все определения выполнены в соответствии со стандартными методами. Исходные материалы приведены в табл. 1 и рис. 1. Выбор связок основывался на их способности формировать прочные контакты с частицами наполнителя и при этом не снижать химической стойкости материалов. В качестве наполнителей зернистой композиционной керамики для изготовления опытных образцов композитов применяли порошки карбида кремния марки F120 с размером частиц 100 мкм и добавки эвтектических составов в оксидных системах  $Al_2O_3-TiO_2-MnO$ ,  $Al_2O_3-MnO-SiO_2$ ,  $Al_2O_3(MgO)-SiO_2-MgO$ . Образцы формовали методом одностороннего полусухого прессования при давлениях 100 – 200 МПа. Обжиг проводили в воздушной среде при скорости нагрева  $150^\circ C/час$  в интервале температур 1200 – 1400 $^\circ C$  с выдержкой при конечной температуре 2 ч. Для исследования образцов были использованы следующие методы анализа: гранулометрический анализ исходных порошков проводили на лазерном анализаторе «Mastersizer» фирмы «Malvern Instruments»; микроскопическое исследование образцов проводили на сканирующем (растровом) электронном микроскопе Vega3 фирмы Tescan с катодом из гексаборида лантана ( $LaB_6$ ) в режиме высокого вакуума.

Таблица 1 – Составы применяемых связок

наименование	Формула основного вещества	марка	ГОСТ, ТУ	Завод изготовитель
Карбид кремния	SiC	F120	ГОСТ	
Гидроксид алюминия	Al(OH) <sub>3</sub>	Осч 18-1		
Оксид кремния	SiO <sub>2</sub>	чда	ГОСТ 9328-80	Подольский металлургический завод
Оксид титана (рутил)	TiO <sub>2</sub>	P-02	ГОСТ 9808-84	завод-Красный химик, г. Санкт- Петербург
Карбонат марганца	MnCO <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	хч	ГОСТ 7205-77	завод-Красный химик, г. Санкт- Петербург
гидроксидкарбонат марганца	Mg(OH) <sub>2</sub> (CO) <sub>3</sub>	Осч 6-3	Ту 6-09- 01-699-81	завод-Красный химик, г. Санкт- Петербург

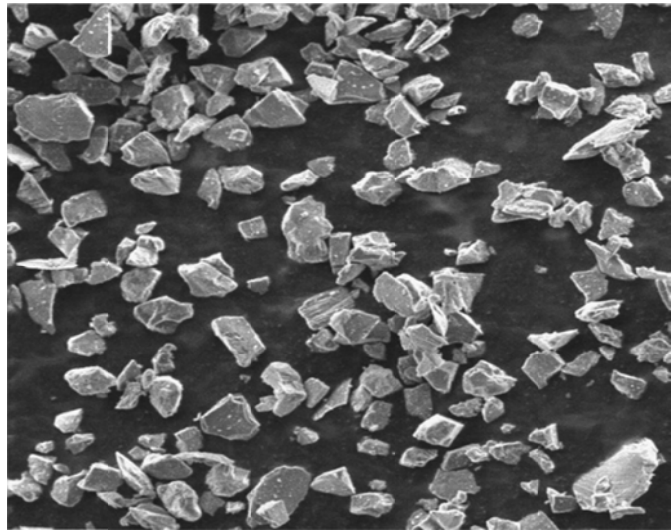


Рис. 2.1. СЭМ-изображения частиц наполнителя - фракция SiC марки F120 (100 мкм)

## 2.1. Изготовление порошков добавок эвтектических составов в системе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-MnO, подготовка шихты, изготовление и исследование структуры и свойств образцов керамики на основе SiC

Композиционному керамике из зернистого карбида кремния дисперсионно упрочненную субмикронными частицами эвтектики в системе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-MnO с концентрацией, изменяемой от 1 до 5 масс.%, получали обжигом на воздухе при температуре 1350°C. В качестве исходных компонентов использовали промышленный порошок α-SiC Волжского абразивного завода марки F120, состав которого представлен в таблице 2.2. В качестве добавки использовали эвтектики в системе: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-MnO (А и В) составы, которых представлены на рисунке 2.2.

Таблица 2.2 – Исходный состав промышленного порошка карбида кремния Волжского абразивного завода марки F120

Химический состав		РФА- количественный состав	
вещество	Содержание, масс.%	вещество	Содержание, масс.%
SiC	≥99,809	6H-SiC	≥89,92
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	≤0,176	15R-SiC	≤7,57
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> и др	≤0,015	Si <sub>своб</sub>	≤0,13



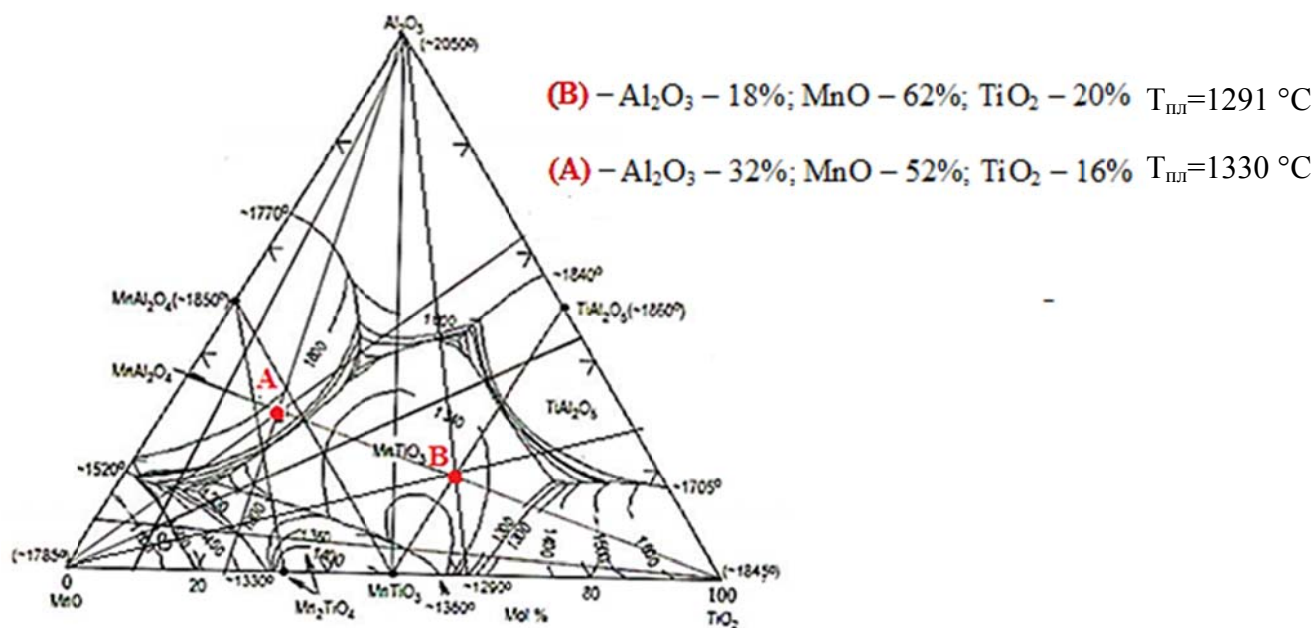


Рисунок 2.2. Диаграмма состояния системы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-MnO, состав эвтектических добавок в точке: А и В

Порошок добавки эвтектического состава Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-MnO (А и В), получали термолизом гомогенной шихты с учетом потери при прокаливании гидроксида алюминия, углекислого марганца и диоксида титана при температуре 1100°C. Компоненты композиции зернистый карбид кремния и субмикронный порошок эвтектики смешивали в этаноле на вальковой мельнице с применением барабанов из Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и шаров из корунда в течение 3 часов, с добавлением 7,0 масс.% 5-ти % водного раствора поливинилового спирта в качестве временного технологического связующего. Полученную суспензию сушили при температуре 70°C в течение 4 ч в сушильном шкафу и затем пропускали через сито с размером ячейки ~ 140 мкм. Из полученного порошка одноосным прессованием формовали штабики размером 40x6x5 мм, и диски диаметром 20 мм и высотой 3 мм при давлении 100 и 200 МПа. Подготовленные заготовки обжигали при температуре 1350°C на воздухе с выдержкой 3 часа. Скорость нагревания составляла 4°C/мин, охлаждения- 5°C/мин. Фотографии микроструктуры исходных порошков, шихты и образцов композитов приведены на рис. 2.3.

На рисунке 2.3 показана микроструктура исходных порошков и шихты после смешения на валковой мельнице. Порошок карбида кремния состоит из крупных кристаллами осколочной формы, средний размер которых составляет 100 мкм (см. рис. 2.3, а). Частицы порошка добавки мелкие и агломерированы, формируя вторичные агрегаты размером порядка 2 мкм (рис. 2.3, б). При смешении на валковой мельнице происходит разрушение крупных агрегатов добавки на более мелкие и отдельные частицы соответственно, как показано на рис. 2.3, в и г, где среди осколочных кристаллов α-SiC наблюдаются мелкие кристаллы эвтектической добавки, равномерно распределенные по поверхности зерен карбида кремния.

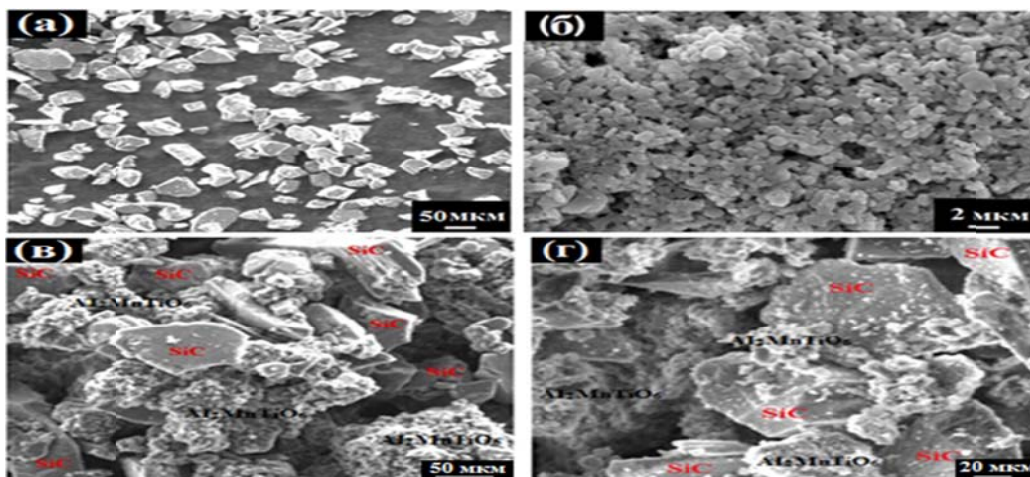


Рисунок 2.3. Фотографии микроструктуры порошков (а)  $\alpha$ -SiC, (б) эвтектики в системе  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$ -MnO, и (в,г) шихты после смешения в шаровой мельнице

Порошок добавки смешивали в мольном соотношении  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{MnO}$ . На рис. 2.4 а и б приведены результаты РФА порошка добавки эвтектики  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$ -MnO состава А и В, прокаленной при температуре  $1100^\circ\text{C}$  с выдержкой 120 минут. По данным экспериментов, в данной системе  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$ -MnO, существует при стабильные фазы: ромбическая со структурой перовскита, кубическая со структурой шпинели и тройное соединение  $\text{Al}_2\text{MnTiO}_6$ .

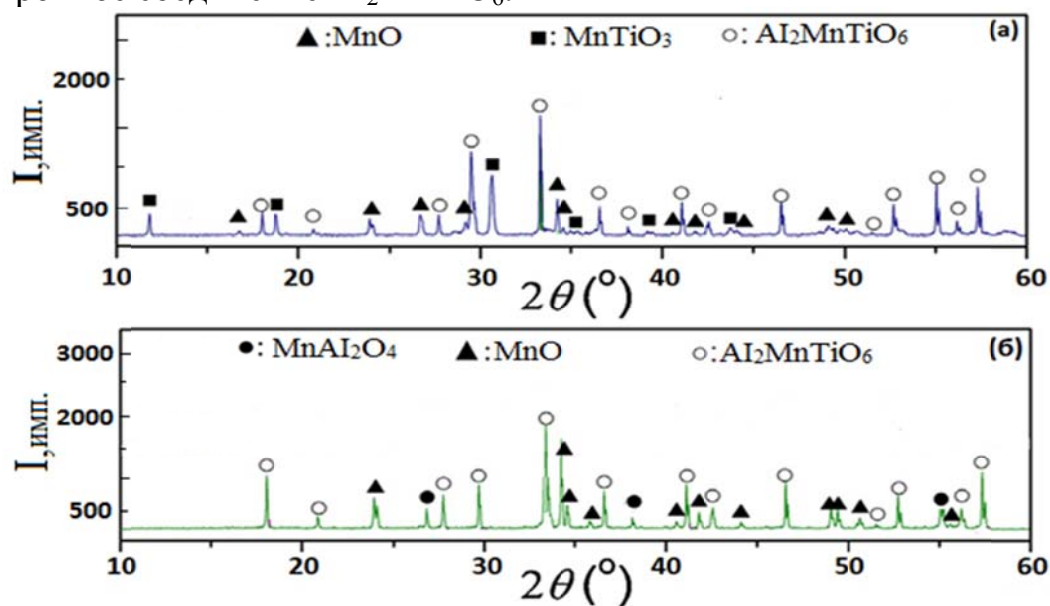


Рисунок 2.4. Рентгенограммы порошка эвтектики  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$ -MnO, синтезированный при температуре  $1100^\circ\text{C}$ , выдержка 2 ч. (а) состава В; (б) состава А

Из данных рис. 2.4 следует, что преобладающей фазой эвтектики состава А и В при температуре синтеза  $1100^\circ\text{C}$  является тройное соединение  $\text{Al}_2\text{MnTiO}_6$ , соответствующее составу эвтектики.

На рис. 2.5 представлены зависимости пористости композита на основе зернистого карбида кремния, обожженного при  $T=1350^\circ\text{C}$ , от содержания эвтектической добавки состава А и В и давления прессования.

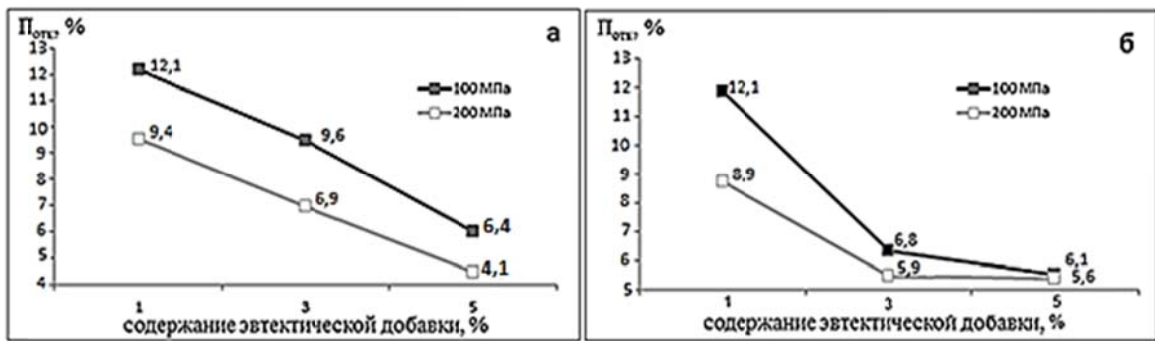


Рисунок 2.5. Зависимость пористости керамоматричного композита на основе зернистого карбида кремния, обжиг при температуре 1350°C с выдержкой 3 ч, от содержания эвтектической добавки и давления прессования а) - для состава эвтектики (В); б) - для состава эвтектики (А)

Наименьшей пористостью (4,1%) обладает композит, содержащий 5 масс.% эвтектической добавки состава (В).

Зависимость средней плотности и прочности при изгибе образцов композитов, 1350°C с выдержкой 3 часа представлена на рис. 2.6 и 2.7. Композиты на основе SiC – 5 % эвтектики (В) при давлении прессования 200 МПа обладают более высокими значениями прочности при изгибе, чем композиты состава SiC – 5 % эвтектики (А).

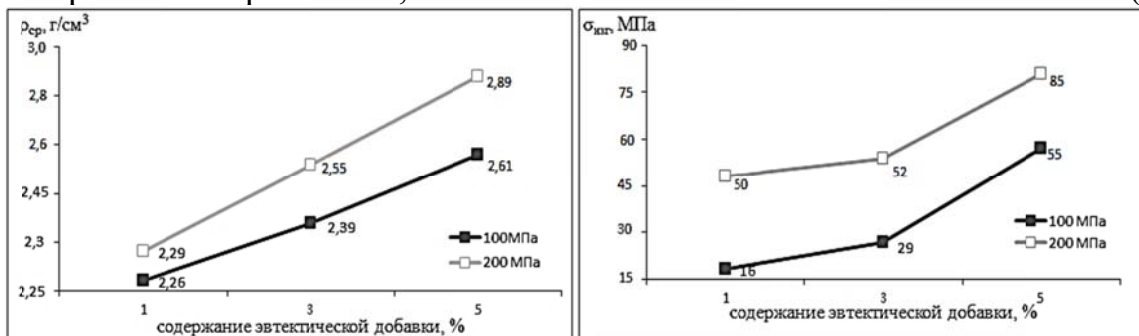


Рис. 2.6. Зависимость средней плотности и прочности при изгибе образцов керамоматричного композита, обжиг при температуре 1350°C с выдержкой 3 часа от концентрации добавки эвтектики (В) и давления прессования

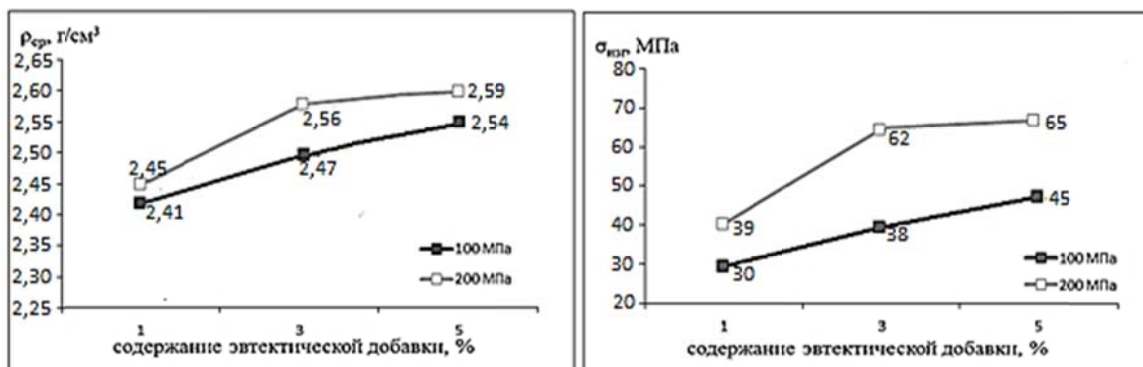


Рис. 2.7. Зависимость средней плотности и прочности при изгибе образцов керамоматричного композита, обжиг при температуре 1350°C с выдержкой 3 часа от концентрации добавки эвтектики (А) и давления прессования

Подобную зависимость можно объяснить, если предположить, что взаимодействие зерен карбида кремния с расплавом эвтектики (В) приводит к образованию более прочных межзеренных связей, чем в композитах при прочих равных условиях с расплавом эвтектики(А).

Для композитов на основе SiC, полученных жидкофазным спеканием, важным является то, что их микроструктура обязательно характеризуется наличием вторичной фазы по границам зерен в тройных точках (рис. 2.8 а). С ростом концентрации добавки до 5 масс.% возрастает количество жидкой фазы, в виде непрерывных прослоек что способствует активному уплотнению по механизму скольжения частиц SiC по межзеренным границам(рис. 2.8 б). Увеличение количества добавки до 5 масс.% интенсифицирует процесс уплотнения материала до остаточной пористости около 4 %.

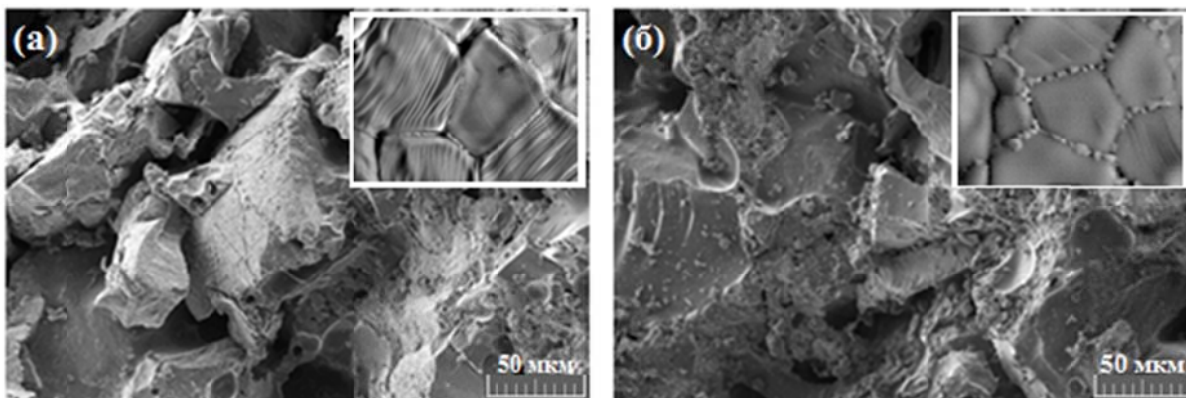


Рисунок 2.8. РЭМ - фотографии микроструктуры композита на основе зернистого карбида кремния состав (В), обжиг при температуре 1350°C с выдержкой 3 ч: (а) – 1 % добавки; (б) – 5 % добавки

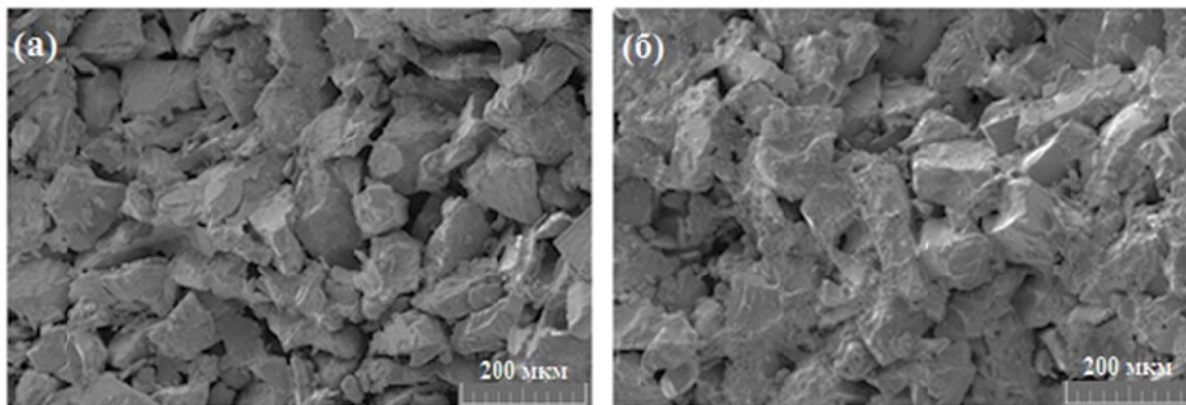


Рисунок 2.9. РЭМ - фотографии микроструктуры композита на основе карбида кремния, упрочненного субмикронными частицами эвтектики  $Al_2O_3-TiO_2-MnO$  (А) в количестве 3 масс.%, обжиг при температуре 1350°C с выдержкой 3 ч: (а) - давление прессования 100 МПа; (б) - давление прессования 200 МПа

С повышением прилагаемого давления каркас уплотняется и упрочняется и образуют наиболее плотные и прочные области заготовки. Повышение содержания добавки способствует выдавливанию частиц добавки из каркаса в прилегающие более плотные области. Поэтому при содержании эвтектической добавки 5 масс.% прочность увеличивается.

Совместное использование зернистого порошка карбида и оксидных эвтектических добавок дает возможность создать керамические материалы с высокими физико-техническими характеристиками. Ультрадисперсные фазы эвтектики обеспечивают снижение температуры спекания, и после охлаждения придает материалу необходимую прочность. Применение добавки, которые образуют расплав при сравнительно низких температурах и обеспечивает хорошее смачивание зерен карбида кремния, стягивая их в процессе обжига, а при кристаллизации расплава образуются дисперсные фазы, обеспечивая прочность керамики.

Определение термической стойкости композита с эвтектической добавки состава "В" в условиях термоудара 1200°C - вода на дисках диаметром 30 мм и толщиной 5 мм после 20 теплосмен не обнаружено ни каких видимых посечек и трещин.

Определение прочности балочек размерами 40x6x5 мм после теплосмены 1200°C- вода показали уменьшение прочности при изгибе на 5 %. Эти данные свидетельствуют о высокой термической стойкости композиционной керамики, изготовленной с дисперсной добавкой эвтектического состава в системе  $Al_2O_3-TiO_2-MnO$ .

## **2.2. Изготовление порошков добавок эвтектических составов в системе $Al_2O_3-MnO-SiO_2$ , подготовки шихты, изготовление и исследование структура и свойств образцов керамики на основе SiC**

Получение керамических изделий из карбида кремния связано с особенностями кристаллического строения и их изготавливают по различным технологиям.

В последние годы для получения изделий из зернистого карбида кремния использует субмикронные порошки эвтектических составов оксидных систем. Совместное использование зернистого порошка карбида и оксидных эвтектических добавок дает возможность создать керамические материалы с высокими физико-техническими характеристиками. Ультрадисперсные фазы эвтектики обеспечивают снижение температуры спекания и придают материалу необходимую прочность и трещиностойкость.

В данной разделе композиционную керамику из зернистого карбида кремния получали жидкофазовым реактивным спеканием на воздухе. Подробно исследовано влияние концентрации эвтектической добавки в системе:  $Al_2O_3-MnO-SiO_2$  на фазовый состав, микроструктуру и механическую прочность керамики.

В настоящей работе изготавливали керамику из SiC с размером зерен 100 мкм, т.е. зернистого строения. Количество добавки вводили в пределах 5–15 % масс. для получения минимальной открытой пористости. Оказалось, что добавки эффективно действуют на уплотнение уже при температурах обжига 1200–1250°C.

Порошок добавки эвтектического состава  $Al_2O_3-MnO-SiO_2$ , получали термоллизом при температуре 1000°C гомогенной шихты с учетом потери при прокаливании из гидроксида алюминия, углекислого марганца и аморфного диоксида кремния марки БС–120. Компоненты композиции карбид кремния и субмикронный порошок эвтектики смешивали в этаноле на валковой мельнице с применением барабанов и шаров из корунда в течение 2 часов. Полученную суспензию сушили при темпера-

туре 70°C в течение 4 ч в сушильном шкафу и пропускали через сито с размером ячейки ~ 140 мкм. В полученный порошок вводили в качестве связки 5% раствор ПВС затем из полученного порошка одноосным прессованием формовали штабики размером 40×6×5 мм, при давлении 100, 200 и 250 МПа.

Подготовленные таким способом заготовки обжигали в температурном интервале 1200 – 1250°C на воздухе с выдержкой 2 час в печи с хромит-лантановыми нагревателями. Скорость нагревания составляла 4 °С/мин, охлаждения – 5 °С/мин. Фотографии микроструктуры исходных порошков и шихты показаны 2.10.

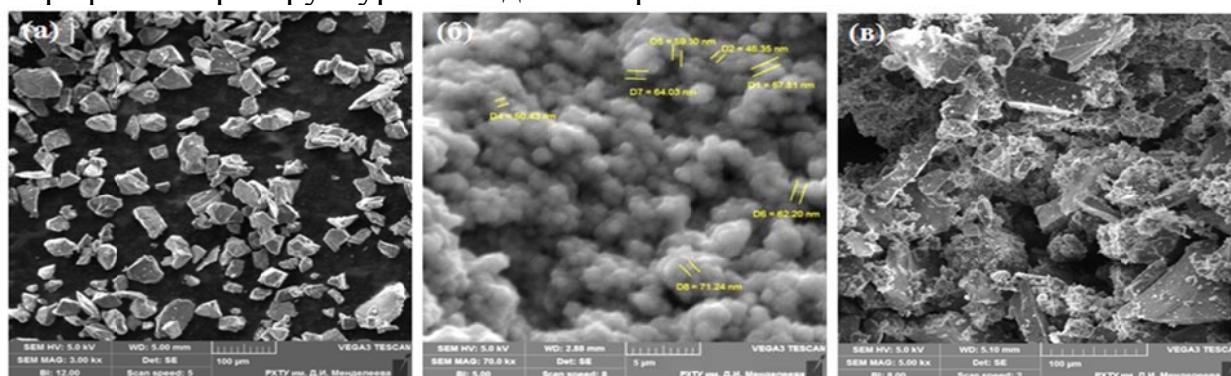


Рис. 2.10. Фотографии микроструктуры порошков (а)  $\alpha$ -SiC, (б)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -MnO-SiO<sub>2</sub>, и (в) шихты после смешения в шаровой мельнице

На рис. 2.10 микроструктуры порошка карбида кремния, дисперсного порошка добавки оксидной эвтектики шихты в основном подобна составам SiC с добавкой  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -TiO<sub>2</sub>-MnO. Среднюю плотность сформованных штабиков, определенную по геометрическим размерам и массе на образцах из SiC + X масс.% ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ -MnO-SiO<sub>2</sub>), где X принимает значения (см. табл. 2.3). Значения средней плотности прессовок при давлении прессования 200 и 250 МПа, составили 2,01; 2,03; 2,05; 2,21; 2,25; 2,32 г/см<sup>3</sup> соответственно.

Таблица 2.3. Свойства исследуемых образцов композитов с эвтектической добавкой в системе  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -MnO-SiO<sub>2</sub> при различных температурах спекания

Состав	Давление прессования, (МПа)	Плотность, (г/см <sup>3</sup> )	Пористость, (%)	Прочность при изгибе, (МПа)
<i>Температура обжига 1200°C</i>				
SiC + 5 масс.% $\text{Al}_2\text{O}_3$ -MnO-SiO <sub>2</sub>	200	2,51	14,0	38 ± 5
	250	2,67	9,0	54 ± 5
SiC + 10 масс.% $\text{Al}_2\text{O}_3$ -MnO-SiO <sub>2</sub>	200	2,65	10,4	52 ± 5
	250	2,77	8,2	67 ± 5

SiC + 15 масс.% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –MnO–SiO <sub>2</sub>	200	2,71	9,1	70 ±5
	250	2,85	6,1	88 ±5
<i>Температура обжига 1250°C</i>				
SiC + 5 масс.% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –MnO–SiO <sub>2</sub>	200	2,53	13,8	40 ±5
	250	2,70	8,5	60 ±5
SiC + 10 масс.% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –MnO–SiO <sub>2</sub>	200	2,68	9,5	55 ±5
	250	2,74	7,9	70 ±5
SiC + 15 масс.% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –MnO–SiO <sub>2</sub>	200	2,70	8,5	75 ±5
	250	2,89	4,8	95 ±5

Образцы композитов с содержанием эвтектической добавки 10 масс.%, полученные при 1200 и 1250°C (рисунок 2.11, б и в), представляют собой плотные зерна карбида кремния, вокруг которых распределены области, содержащие закристаллизованный эвтектический расплав. Эти области невелики и равномерно распределены по всему объему материала. В процессе спекания отсутствует рост зерен карбида кремния, соответственно его конечный размер идентичен размеру зерна исходного порошка и составляет ~ 100-120 мкм. Таким образом, увеличение температуры спекания при прочих равных условиях, как видно по данным таблицы 1, приводит к повышению плотности образцов. При температуре обжига 1250°C величина плотности достигает 96,8 % от расчетной теоретической плотности.

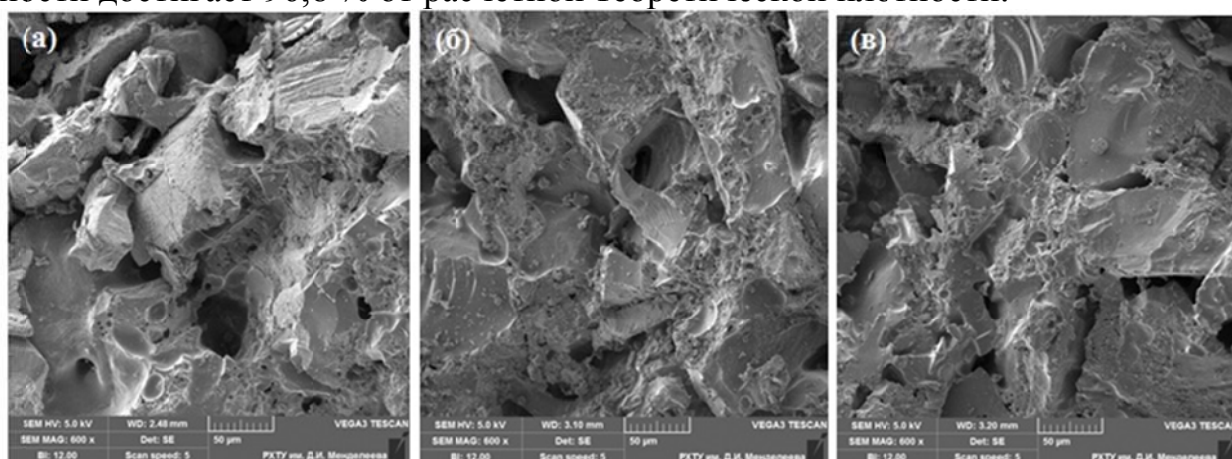


Рисунок 2.11. РЭМ-изображения сколов керамоматричных композитов: (а) – 5 масс.% эвтектической добавки, обжиг при T=1200°C; (б) – 10 масс.% эвтектической добавки, обжиг при T=1200°C; (в) – 10 масс.% эвтектической добавки, обжиг при T=1250°C

На спеченных образцах композитов проводили определения прочности при изгибе, полученные значения представлены в таблице 2.3. Наибольшее значение

получено для образца композита, содержащего 15 масс.% эвтектической добавки, спеченного при 1250°C, и составляет 95 МПа. Также стоит отметить, что при используемой нагрузке на индентор 3,5 Н на поверхностях образцов не образовалось никаких трещин, что свидетельствует об высокой трещиностойкости образцов.

В ходе исследования установлено, что добавка эвтектического состава в системе  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--MnO--SiO}_2$  оказалась очень эффективной для спекания и упрочнения керамики из зернистого карбида кремния при температуре обжига 1250°C. Синтезированная керамика из зернистого карбида кремния при давлении прессования 250 МПа имеет прочность при изгибе до  $95 \pm 5$  МПа, пористость 4,8 %.

### **2.3. Изготовление порошков добавок $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{MgO})$ и $\text{SiC-MgO}$ , подготовка шихты, изготовление и исследование структура и свойств образцов керамики на основе SiC**

В данном разделе изучено влияние совместной добавки дисперсного оксида алюминия, легированного 0,3% MgO, и смеси порошков SiC и MgO на спекание и упрочнение керамики на основе SiC, используемого в виде порошка с размером зерен ~100 мкм. Порошок  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с добавкой 0,3% MgO изготавливали с использованием гидроксида алюминия в форме гиббсита и основного углекислого магния. Компоненты перемешивали на планетарной мельнице в среде этанола шарами из диоксида циркония в течение 60 мин. Высушенный порошок прокаливали для получения  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  и образования твердого расплава MgO в  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  при 1150°C. Даже порошки измельчали для получения дисперсности ~0,5 мкм.

Порошок, состоящий из смеси SiC и MgO, изготавливали, используя SiC с размером частиц 3 мкм и порошок MgO марки "4DA". Порошки перемешивали на валковой мельнице в сухую в тефлоновом барабане в соотношении SiC:MgO 2:1. При термообработке при температуре выше 900°C SiC окисляется, образуя высокодисперсный  $\text{SiO}_2$ , который при взаимодействии с MgO образует клиноэнстатит. В присутствии дисперсного оксида алюминия процесс может идти в направлении образования эвтектической жидкости в системе  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-SiO}_2$  при температуре 1355°C, что может существенно влиять на процесс уплотнения и упрочнения композита. Кроме этого дисперсный оксид алюминия может в процессе нагрева при обжиге образовывать муллит с избытком  $\text{SiO}_2$ , который образуется при окисленных SiC.

Получение и изделие образцов композита проводили в двух направлениях первоначально были изготовлены образцы, содержащие оксид алюминия в количестве 10,20,30 % масс и смесь SiC-MgO в количестве 3 % масс. Образцы из этих составов прессовали при давлении 200 МПа и обжигали при температурах 1300-1450°C. Максимальная пористость образцов была получена после обжига при 1450°C, которая составляла около 11 % при содержании  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 10 % масс. Прочность этих образцов при изгибе составляла - 40 МПа.

На втором этапе были изготовлены образцы, содержащие 20 % оксида алюминия и 1,2,3,5,7 % масс SiC-MgO, чтобы более подробно оценить влияние добавки SiC-MgO на уплотнение и упрочнение композита. Образцы прессовали при давлении 200 МПа и обжигали 1300-1400°C. В данном случае для состава 20 % масс



$\text{Al}_2\text{O}_3$  и 7 % масс  $\text{SiC-MgO}$  после обжига при  $1400^\circ\text{C}$  получены значения пористости 6,6 % и прочности 85 МПа.

### **Выводы**

1. Использование в количестве добавок порошков эвтектических составов оксидных систем позволяет получать композиты на основе карбида кремния с размером зерен  $\sim 100$  мкм с пористостью на уровне 5-7 % и прочностью при изгибе  $\sim 85$  МПа.
2. Наиболее эффективными добавками с точки зрения уплотнения и упрочнения являются добавки, содержащие  $\text{MnO}$ . Температуры активного уплотнения для добавок эвтектических составов  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO-SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-MnO}$  составляют  $1250^\circ\text{C}$ , всего на  $100^\circ\text{C}$  выше температуры образования эвтектического расплава, который по всей вероятности хорошо смачивать поверхность зерен  $\text{SiC}$ , способствуя их стягиванию в более плотную упаковку, что и приводит к понижению пористости. Кристаллизация расплава при охлаждении после обжига способствует упрочнению композита.
3. При использовании добавок  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{MgO})$  в системе с  $\text{SiC-MgO}$  при обжиге имеет место сложные процессы образования клиноэнстатит, муллита, расплава, что отражается на процесс уплотнения и упрочнения.
4. Изготовлены из разработанных составов ножницы для дозирования расплава стекла при формовании тарных изделий и элементов бытовых газовых горелок.

### **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ**

**Изложено в 6 публикациях, в том числе в научных рецензируемых журналах:**

1. Кхин Маунг Сое, Попова Н.А., Лукин Е.С. Композиционная керамика на основе карбида кремния // Новые огнеупоры. 2019. №4. С. 34 – 39. (Scopus)
2. Кхин Маунг Сое, Попова Н.А., Лукин Е.С. Кероматричный композит на основе карбида кремния с эвтектическими добавками // Стекло и керамика. 2019. №5. С. 27 – 32. (Web of Science)

### **Дополнительные публикации**

1. Кхин Маунг Сое, Попова Н.А., Лукин Е.С. Композиционная керамика на основе карбида кремния, модифицированная добавками эвтектических составов // Успехи в химии и хим. технологии: сб. науч. тр. РХТУ им. Менделеева. 2017. Т. 31, № 3. С. 58 – 59.
2. Кхин Маунг Сое, Попова Н.А., Лукин Е.С., Аунг Чжо Мое. Получение композиционной керамики из карбида кремния с эвтектическими добавками в системе  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MnO} - \text{SiO}_2$  // «Современные технологии композиционных материалов»: материалы III Всероссийской научно-практической молодежной

конференции с международным участием (Уфа, 21 – 22 февраля 2018 г.). Уфа: РИЦ БашГУ, 2018. С. 183 – 185.

3. Кхин Маунг Сое, Попова Н.А., Лукин Е.С. Композиционная керамика на основе карбида кремния с добавками оксида алюминия и эвтектики в системе  $\text{SiO}_2 - \text{MgO}$  // Успехи в химии и хим. технологии: сб. науч. тр. РХТУ им. Менделеева. 2018. Т. 32, № 2. С. 120 – 122.
4. Аунг Чжо Мое, Н.А Попова, Е.С Лукин, Кхин Маунг Сое. Керамика на основе оксида алюминия с добавкой  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-MnO}$  // «Современные технологии композиционных материалов»: материалы III Всероссийской научно-практической молодежной конференции с международным участием (г. Уфа, 21-22 февраля 2018 г.). Уфа: РИЦ БашГУ, 2018. С. 20 – 23.

### **Благодарность**

Автор выражает искреннюю благодарность своему научному руководителю д.т.н., профессору **Е.С. Лукину** за свое становление как ученого и ст. преп. **Н.А. Поповой** за научные советы и помощь в реализации экспериментальных исследований, и наставнику д.х.н., профессору **А.В. Белякову**, за постоянное внимание, всестороннюю поддержку и ценную помощь на всех этапах работы, послу Республики Союза Мьянма и всем сотрудникам посольства; декану и сотрудникам иностранного факультета; д.т.н., проф. **Н.А. Макарову**; к.т.н., доц. **Д.О. Лемешеву**; к.т.н., доц. **М.А. Вартамян**; Также автор выражает благодарность коллегам и соавторам **Зо Е Мо У**, **Йе Аунг Мин** и **Аунг Чжо Мое**.