

05;12

## Исследование карбидкремниевых материалов, полученных с использованием рисовой шелухи

© Г.Т. Адылов, Ш.А. Файзиев, М.С. Пайзуллаханов,  
С. Мухсимов, Э. Нодирматов

НПО „Физика–Солнце“, Институт материаловедения АН РУз, Ташкент

В окончательной редакции 8 октября 2002 г.

Показано, что термическая обработка золы рисовой шелухи при температуре  $T \geq 750^\circ\text{C}$  на воздухе приводит к агрегатному превращению аморфного кремнезема  $\text{SiO}_2$  в кристоболит (образцы В-типа). В случае термической обработки золы при температурах  $T \approx 1400^\circ\text{C}$  в закрытом графитовом тигле образуется смесь фаз карбида кремния  $\text{SiC}$  гексагональной модификации и графита (образцы А-типа). При этом изделия из А-типа в безобжиговом состоянии обнаруживали высокие значения температуры огнеупорности  $1650^\circ\text{C}$ . При использовании каолина в качестве связующего в карбидкремниевых изделиях их огнеупорные характеристики ухудшаются.

**1. Введение.** Карбид кремния (карборунд) — это материал, обладающий чрезвычайно широким комплексом полезных электрофизических, антикоррозионных и прочностных свойств. Благодаря такому сочетанию он все шире используется в современных отраслях производства.

В применяемой в настоящее время технологии получения карбида кремния по методу Ачесона [1] используются твердофазные химические реакции при высоких температурах ( $1400\text{--}2000^\circ\text{C}$ ). Карборунд — кристаллический продукт, цвет которого может меняться от светло-зеленого до черного, получается в электрических печах сопротивления из чистых кварцевого песка и нефтяного кокса. Вредные примеси исходных материалов  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в процессе производства карборунда удаляются в виде  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ . Для этого в шихту добавляют поваренную соль и опилки для придания рыхлости. Предварительно для изготовления тонкодисперсных порошков продукты синтеза подвергаются длительному помолу.

Из вышеприведенного следует, что процесс получения карбида кремния требует больших затрат энергии, сырья и времени, что сказывается на стоимости конечного продукта. Синтез карбида кремния из газообразного сырья позволяет получить высокочистый материал, однако такое производство еще дороже.

Известно, что качество огнеупорного или керамического изделия во многом определяется степенью дисперсности исходного порошкового материала. Поэтому вопрос, касающийся поиска новых, перспективных источников сырья для получения тонкодисперсных порошков карбида кремния является актуальным.

Как показал патентно-поисковый анализ, новым и перспективным источником сырья для производства карбида кремния является рисовая шелуха, содержащая в своем составе наряду с органической частью до 20% кремнезема — оксида кремния [2–4]. При этом подчеркивается прежде всего чистота и дисперсность получаемого из рисовой шелухи порошкового материала. Это обстоятельство порождает большие надежды на разработку технологии получения карбида кремния из рисовой шелухи.

В настоящей работе приводятся некоторые результаты проведенных исследований по получению карбида кремния из рисовой шелухи.

**2. Материалы и методы исследования.** С целью удаления глинистых примесей рисовая шелуха подвергалась промыванию в струе проточной воды с последующей термообработкой при 400°С в лабораторной печи СНОЛ.

Образцы в форме цилиндра диаметром 20 mm и высотой 50 mm изготавливались методом полусухого прессования при давлении 30 МПа на установке типа СТ-100. При этом в качестве связующего использовали клей марки ПВА в количестве 1 мас. %.

Образцы помещались либо в графитовый тигель цилиндрической формы с внутренним закрытым объемом (образцы типа А), либо в корундовый тигель чашеобразной формы (образцы типа В). Тигли с образцами нагревались в криптоловой печи. Скорость нагрева при этом составляла 50 grad/min. Отжиг проводили при температурах 500 и 1400°С в течение 2 h с последующим произвольным охлаждением.

Из полученных материалов изготавливались изделия — штабики методом полусухого прессования без применения связующего элемента (из В-образцов) и со связующим  $\leq 5$  мас. % коалином (из А-образцов).

Часть изделий подвергалась обжигу при температуре 1550°C с последующим произвольным охлаждением.

На образцах проводились испытания на огнеупорность в криптоловой печи, позволяющей проводить нагрев вплоть до 2000°C, где температура контролировалась с помощью оптического пирометра, имеющего погрешность  $\pm 15^\circ\text{C}$ .

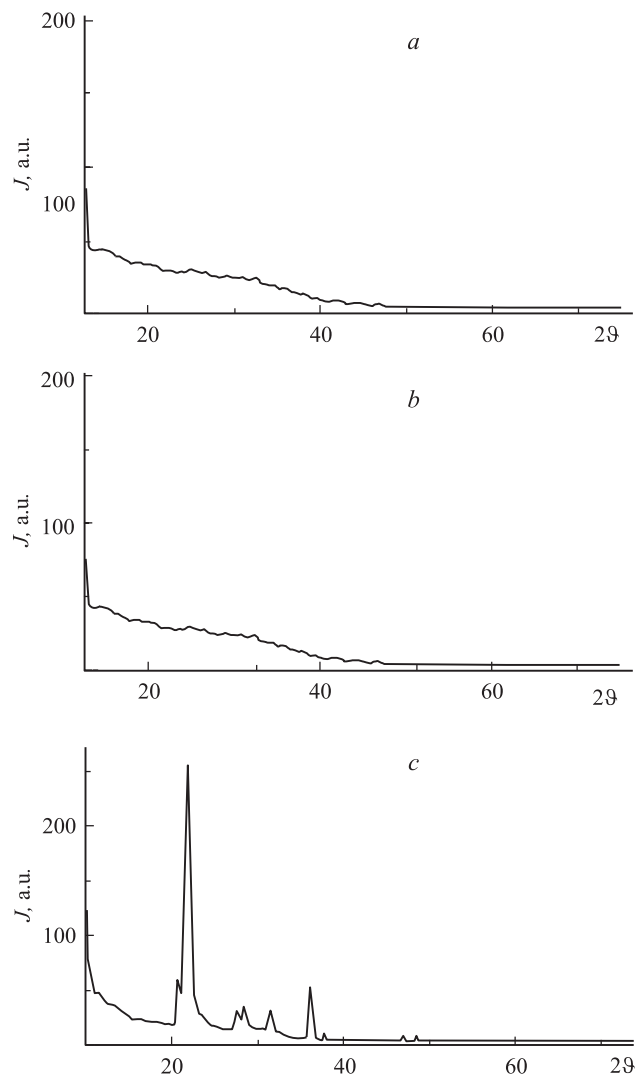
Огнеупорностью называют свойство керамических материалов и изделий противостоять, не расплавляясь, воздействию высоких температур. Сущность методики определения огнеупорности, согласно ГОСТу 4069-69, заключается в следующем. Испытываемому материалу путем формирования придают форму усеченной трехгранной пирамиды с высотой 30 mm, сторона нижнего основания 8 mm, верхнего 2 mm — пироскоп. Огнеупорность выражают через температуру в °C, при которой образец — пироскоп из данного материала, размягчаясь, коснется своей вершиной плоскости основания подставки.

Так как керамическое сырье обычно является полиминеральным, а готовые изделия помимо основных кристаллических фаз содержат стекловидную фазу, то температура, соответствующая огнеупорности, характеризует определенную стадию постепенного размягчения пироскопа — перехода его в вязкое состояние. Эта температура не соответствует понятию „температура плавления“, являющемуся физической величиной. Лишь для особо чистых однофазных керамических материалов, например оксидных, огнеупорность соответствует температуре их плавления.

Фазовый состав, структурные параметры исследуемых образцов определялись на установке ДРОН-3 с  $\text{Cu-K}\alpha$ -излучением монохроматизированным Ni-фильтром.

**3. Результаты и их обсуждение.** На рис. 1, *a* приведена рентгенограмма золы рисовой шелухи после термообработки при 400°C. Дифракционная картина обнаруживает лишь фоновое рассеяние без выраженных максимумов и соответствует аморфному состоянию вещества.

На рис. 1, *b* и *c* представлены рентгенограммы образцов *B*-типа, обожженных при 700 и 1400°C соответственно. Видно, что обжиг при 700°C не вызывает каких-либо изменений в агрегатном состоянии материала: дифракционная картина почти не отличается от таковой, приведенной на рис. 1, *a*.



**Рис. 1.** Рентгенограммы золы рисовой шелухи после термообработки на корундовом тигле при 400°С (*a*), 700°С (*b*) и 1400°С (*c*) соответственно.

**Таблица 1.** Угловые положения, межплоскостные расстояния и относительные интенсивности дифракционных максимумов *B*-типа образца после обжига при 1400°C

№	$2\theta$ , grad	$d$ , Å	$J/J_0$ , %	№	$2\theta$ , grad	$d$ , Å	$J/J_0$ , %
1	20.70	4.29	8	6	36.16	2.48	20
2	21.85	4.05	100	7	36.45	2.76	4
3	27.50	3.24	6	8	37.75	2.38	4
4	28.40	3.14	7	9	47.00	1.93	4
5	31.40	2.84	7	10	48.50	1.87	4

**Таблица 2.** Угловые положения, межплоскостные расстояния и относительные интенсивности дифракционных максимумов *A*-типа образца после обжига при 1400°C

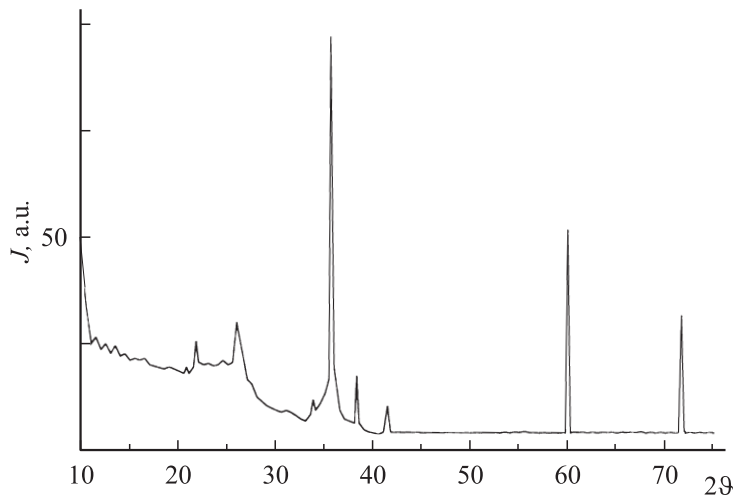
№	$2\theta$ , grad	$d$ , Å	$J/J_0$ , %	№	$2\theta$ , grad	$d$ , Å	$J/J_0$ , %
1	21.74	4.09	7	5	37.40	2.39	22
2	26.00	3.42	14	6	41.40	2.18	27
3	33.70	2.65	26	7	60.00	1.54	48
4	35.60	2.52	100	8	71.64	1.31	46

В то время как рентгенограмма образца, отожженного при 1400°C (рис. 1, *c*), свидетельствует о кристаллическом состоянии объекта, в нем присутствуют явно выраженные дифракционные отражения. В табл. 1 приведены угловые положения, межплоскостные расстояния и относительные интенсивности дифракционных максимумов.

Анализ показал, что эти данные соответствуют дифракционной картине кристаллитной фазы  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> кубической сингонии с параметром  $a = 7.12$  Å.

Следовательно, рисовая шелуха содержит диоксид кремния в аморфном состоянии, устойчивом вплоть до 700°C, и термическая обработка ее при 1400°C на воздухе приводит к изменению агрегатного состояния — кристаллизации с образованием кристаллитной  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> фазы. Такой вывод не противоречит результатам работы [2], где определена температура начала кристаллизационного процесса — 750°C.

На рис. 2 приведена рентгенограмма *A*-типа образца. На нем присутствуют несколько дифракционных максимумов с различной интенсив-



**Рис. 2.** Рентгенограмма золы рисовой шелухи после термообработки на графитовом тигле при  $1400^{\circ}\text{C}$ .

ностью. Угловые положения, межплоскостные расстояния и относительные интенсивности дифракционных максимумов приведены в табл. 2.

Анализ показал, что такая дифракционная картина обусловлена наличием двух фаз — карбида кремния  $\alpha\text{-SiC}$  гексагональной сингонии с параметрами решетки  $a = 3.37 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.54 \text{ \AA}$  и графита  $\text{C}$  гексагональной сингонии.

Следовательно, при определенных условиях термообработки из рисовой шелухи можно синтезировать карбид кремния — материал, необходимый для получения огнеупорных и абразивных изделий.

В табл. 3 приведены результаты испытаний образцов на огнеупорность. При этом большие значения температуры огнеупорности обнаруживает образец А-типа в безобжиговом состоянии.

Анализ рентгенограммы образца А-типа после обжига при  $1550^{\circ}\text{C}$  показал, что такой материал содержит в своем составе карбид кремния  $\text{SiC}$ , диоксид кремния в кристоболитной форме  $\text{SiO}_2$ , а также муллит ( $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ ). Кристоболитная фаза может быть образована вследствие окисления некоторой части карбида кремния  $\text{SiC} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2 + \text{CO}_2$ . Присутствие муллитовой фазы обусловлено образованием

**Таблица 3.** Показатели огнеупорности образцов, полученных с использованием рисовой шелухи

№	Тип образца	Температура огнеупорности, °С
1	А, без обжига	1650
2	А, после обжига	1580
3	В, без обжига	1640
4	В, после обжига	1640

его из каолинита  $3(\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}) \rightarrow 3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ . При этом соотношение интенсивностей максимумов, принадлежащих различным фазам в ряду SiC :  $(3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2) : \text{SiO}_2$  составило 1 : 1 : 3.

Наблюдаемое ухудшение огнеупорных характеристик образцов после обжига, по-видимому, обусловлено присутствием в них кристаболита и муллита. Межфазная граница сложной формы и характера при этом играет своеобразную роль в формировании огнеупорных и абразивных характеристик массивного материала — изделия. Поэтому выбор каолина в качестве связующего не вполне оправдан. В дальнейшем в этих целях целесообразно было бы использование либо чистого кремния [5], либо нитрида кремния [6].

**4. Выводы.** Таким образом, из золы рисовой шелухи в определенных условиях может быть получен карбид кремния — материал, необходимый для огнеупорного и абразивного производства. При использовании каолина в качестве связующего в карбидкремниевых изделиях их огнеупорные характеристики ухудшаются.

## Список литературы

- [1] Гнесин Г.Г. Карбидкремниевые материалы. М.: Металлургия, 1977. 216 с.
- [2] Lee J.G., Cutler I.B. // Amer. Ceram. Soc. Bull. 1975. V. 54. N 2. P. 195–198.
- [3] Sharma N.K., Williams W.S., Zancvi A. // Amer. Ceram. Soc. 1984. V. 67. N 11. P. 715–720.
- [4] Лакиза С.М., Дыбань Ю.П. // Порошковая металлургия. 1982. № 2. С. 43–48.
- [5] Вильк Ю.Н., Гаршин А.П. // Огнеупоры и техническая керамика. 1996. № 7. С. 11–14.
- [6] Семченко Г.Д. // Огнеупоры и техническая керамика. 1996. № 9. С. 14–21.