

# DOBIJANJE SiC KERAMIKE IZ $\beta$ -SiC PRAHOVA SINTETIZIRANIH MODIFIKOVANOM KARBOTERMIJSKOM REDUKCIJOM

V. M. Kevorkijan, M. Komac, D. Kolar

KLJUČNE REČI: SiC keramika, karbotermijska redukcija, redukcija SiO<sub>2</sub>, sintranje, tehnologija, eksperimentalni rezultati

SADRŽAJ: Modifikovanim procesom karbotermijske redukcije sintetiziran je pretežno submikronski  $\beta$ -SiC prah sa visokim prinosom. Nakon prečišćavanja i sedimentacije, sinterovanjem pod normalnim pritiskom dobijena je SiC keramika sa 98.7 % T.G..

## PRESSURELESS SINTERING OF $\beta$ -SiC POWDER PREPARED BY MODIFIED CARBOTHERMIC REDUCTION

KEY WORDS: SiC ceramics, carbotermic reduction, SiO<sub>2</sub> reduction, sintering, technology, experimental results

ABSTRACT: Modified carbotermic reaction was used in order to prepare submicrometre  $\beta$ -SiC powders with high yield. By subsequent chemical purification and sedimentation of crude reaction products, powders which can be pressureless sintered above 98 % T.D. were obtained.

### 1. UVOD

Iako je u poslednje vreme razvijeno više postupaka za direktnu sintezu submikronskih  $\beta$ -SiC prahova, većina komercijalnih  $\beta$ -SiC prahova za inženjersku keramiku se i dalje dobija karbotermijskom redukcijom SiO<sub>2</sub> koja ne zahteva specijalne reaktante i komplikovanu opremu za svoje izvođenje.

Karbotermijska redukcija SiO<sub>2</sub> ne omogućava, međutim, direktno dobijanje submikronskog  $\beta$ -SiC praha. Kada se optimizacijom procesa udeo submikronske frakcije čestica u prahu može znatno povećati, izvestan deo grubih čestica i aglomerata koji i dalje zaostaje čini dobijeni prah nepodesnim za sinterovanje (1). Stoga je za uspešnu primenu karbotermijske redukcije SiO<sub>2</sub> kao metode za dobijanje sinterativnog  $\beta$ -SiC praha pored optimizacije samog procesa neophodno razviti i postupke za poboljšanje morfoloških karakteristika dobijenog praha.

Cilj ovog rada je bio: (1) Optimizacija karbotermijske redukcije radi dobijanja pretežno submikronskih  $\beta$ -SiC prahova, (2) Poboljšanje morfoloških karakteristika, tako dobijenih prahova i (3) njihovo sinterovanje do guste SiC keramike (98 % T.G.).

### 2. EKSPERIMENTALNI DEO

Eksperimentalni deo rada je obuhvatao: (1) Dobijanje  $\beta$ -SiC prahova karbotermijskom redukcijom SiO<sub>2</sub>, (2) Obradu i karakterizaciju dobijenih prahova i (3) Sinterovanje.

Kao reaktanti u procesu karbotermijske redukcije korišćeni su koloidni SiO<sub>2</sub> (Cab-O-Sil, S = 200 m<sup>2</sup>/g) i dva tipa ugljenične čadji: (A) Hoechst, S = 70 m<sup>2</sup>/g i (b) Cabot, S = 560 m<sup>2</sup>/g. Osim toga, u izvesnim slučajevima reakcionoj smeši je dodavan i bor\* (0.6 tež %).

Karbotermijska redukcija je vršena u vakuumskoj peći sa grafitnim grejačem, pri pritisku od 1 Pa. Slobodni ugljenik je nakon sinteze uklanjan zagrevanjem na vazduhu (20 h pri 750°C), dok je neproreagovani SiO<sub>2</sub> uklanjan u protoku gasovitog HF (2.5 h pri 600°C).

Za uklanjanje čestica većih od 0,8  $\mu$ m iz  $\beta$ -SiC praha dobijanog karbotermijskom redukcijom korišćene su sedimentacija u vodenoj disperziji i vakumska filtracija.

Karakterizacija dobijenih uzoraka je obuhvatala merenje specifične površine (BET metoda), raspodelu čestica po veličini (rentgenskim sedigrafom, u 10 % vodenoj disperziji, pri pH = 11), kao i TEM i SEM analizu. Koncentracija slobodnog ugljenika i kiseonika je određivana metodama navedenim u (2).

\* Ventron, 00438-325 mesh. amorphous

Kao sinter aditivi su u svim eksperimentima korišćeni amorfni bor<sup>1</sup> (0.6 tež. %) i ugljenik (4tež.%), koji je dodavan u obliku fenolformaldehidne smole<sup>2</sup> (12 tež. %).

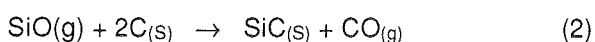
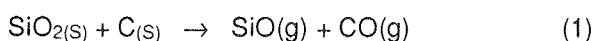
Sinterovanje je vršeno u vakuumskoj peći sa grafitnim grejačem u temperaturnom intervalu od 2000 - 2065°C. Prosečna brzina zagrevanja uzoraka je iznosila - 65°C/min. Radna atmosfera je u svim eksperimentima bio Ar.

### 3. REZULTATI I DISKUSIJA

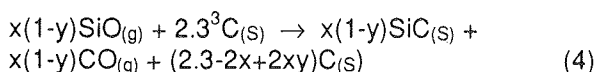
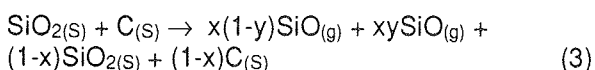
Termodinamička analiza karbotermijske redukcije (1) pokazuje da je najniža moguća radna temperatura direktno proporcionalna pritisku koji vlada u reaktoru.

Ovo omogućava da se temperatura karbotermijske redukcije sa  $\approx 1800$  K (pri normalnom pritisku) snizi na  $\approx 1500$  K (pri 1 Pa) što je od izuzetnog značaja kada se kao produkt želi da dobije što finiji  $\beta$ -SiC prah. Smanjenje brzine procesa, do kojeg pri tom neminovno dolazi, može se upotrebom finijih reaktanata ograničiti na samo red veličine što pri  $\approx 1300^\circ\text{C}$  omogućava gotovo kompletno odvijanje reakcije za manje od 1 h(2),(3).

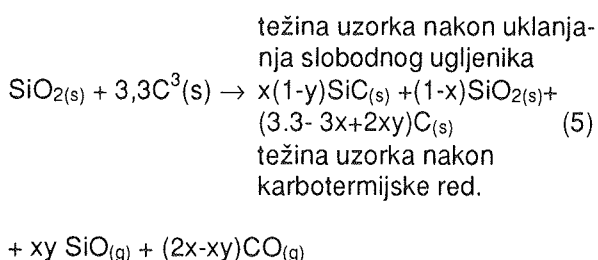
Osnovni faktor koji, pored niskog stepena reagovanja, pri nižim temperaturama sinteze, sprečava postizanje većeg prinosa je gubitak Si komponenta (u obliku  $\text{SiO}_{(g)}$ ) do kojeg dolazi pri kontinuiranom uklanjanju gasovitih produkata karbotermijske reakcije.



Ukoliko se sa X(%) označi stepen konverzije  $\text{SiO}_{2(s)}$  u  $\text{SiO}_{(g)}$  a sa Y(%) gubitak  $\text{SiO}_{(g)}$  komponente, reakcije (1) i (2) postaju:



Za ukupnu reakciju u karbotermijske redukcije dobija se:



što omogućava da se X i Y izračunaju na osnovu podataka o promeni težine uzoraka po završenoj karbotermijskoj redukciji i nakon uklanjanja slobodnog ugljenika. U modelu je pretpostavljeno da je spori stupanj ukupne reakcije obrazovanje  $\text{SiO}_{(g)}$  u  $\text{SiC}_{(s)}$ (4). Stoga je u reakciji (2) pretpostavljena potpuna konverzija  $\text{SiO}_{(g)}$  u  $\text{SiC}_{(s)}$ .

Dobijeni rezultati su prikazani na Sl. 1. Iznad  $1275^\circ\text{C}$  stepen reagovanja, X, i gubitak  $\text{SiO}_{(g)}$ , Y, pokazuju tendenciju zasićenja. Pri nižim temperaturama zapaža se značajan gubitak  $\text{SiO}_{(g)}$  komponente što, zajedno sa malim stepenom reagovanja, dovodi do slabog prinosa.

Analizirajući raspodelu čestica po veličini za sintetizirane  $\beta$ -SiC prahove, sl. 2, može se zaključiti da upotreba reakcione smeše bez dodatka bora omogućava dobijanje pretežno submikronskog  $\beta$ -SiC praha isključivo pri veoma niskim temperaturama sinteze ( $1170^\circ\text{C}$ , 0.5 h, 1.3 Pa) što ima za posledicu mali prinos SiC ( $\approx 8\%$ )(1). Osim toga, upotreba finije ugljenične čadji (B) ne dovodi do obrazovanja finijeg  $\beta$ -SiC praha što se objašnjava pogrubljanjem  $\beta$ -SiC do kojeg dolazi mehanizmom površinske difuzije (1).

Za razliku od toga reakciona smeša sa dodatkom bora, koji usporava površinsku difuziju SiC (1), omogućava dobijanje  $\beta$ -SiC praha sa  $\approx 50\%$  submikronskih čestica (krive 1, 2, Sl. 2) pri znatno višim temperaturama sinteze a samim tim i uz veći prinos(1). Preliminarni eksperimenti sinterovanja dobijenih  $\beta$ -SiC prahova pokazali su, međutim, da se ni jedan od njih ne može uspešno sinterovati do gustine iznad 80 % T.G. Upoređujući raspodelu čestica po veličini za dobijene prahove sa komercijalnim, nadjeno je (5) da je njihova mala sinteraktivnost posledica prisustva čestica većih od 3-5  $\mu\text{m}$ .

Stoga su, sedimentacijom i vakuumskom filtracijom, iz sintetiziranih  $\beta$ -SiC prahova odstranjene sve čestice veće od 0,8  $\mu\text{m}$ , Sl. 3.

Sinterovanjem frakcije  $\beta$ -SiC čestica manjih od 0,8  $\mu\text{m}$  (1 h pri  $2065^\circ\text{C}$ ) dobijena je SiC keramika sa gustinom 98 % T.G., sl. 4. U mikrostrukturi dobijene keramike se opažaju izdužena 20-100  $\mu\text{m}$  zrna koja se javljaju kao posledica:  $\beta$  -  $\alpha$  fazne transformacije (6) i neoptimiziranih uslova sinterovanja.

Detaljnija analiza sinterovanja različitih komercijalnih  $\beta$ -SiC prahova (5) je pokazala da se sa submikronskim  $\beta$ -SiC prahovima dobijaju gustine 97 % T.G. pri znatno kraćem vremenu sinterovanja (5-15 min) i nižoj temperaturi ( $2035^\circ\text{C}$ ). U tom slučaju su zrna SiC manja od 10  $\mu\text{m}$ , sl. 5.

1 Ventron, 00438-325 mesh. amorphous

2 Viaphen PR 881/60, Color Medvode

3 U proračunu se pretpostavlja 10% višak ugljenika u reakcionoj smeši.

#### 4. ZAKLJUČAK

Dodatak bora reakcionoj smeši koloidnog  $\text{SiO}_2$  i ugljenične čadji omogućava da se temperatura karbotermijske redukcije povisi za 150-200°C bez smanjenja udela submikronskih čestica u dobijenom  $\beta$ -SiC prahu što dovodi do boljeg prinosa reakcije (70 %). Visoka sinteraktivnost  $\beta$ -SiC praha se postiže tek nakon hemijskog prečišćavanja i odstranjivanja frakcije grubih čestica i aglomerata.

Rezultati sinterovanja pod normalnim pritiskom pokazuju da se dobijeni  $\beta$ -SiC prah sa česticama manjim od 0.8  $\mu\text{m}$  može uspešno sinterovati do gustine 98 % T.G. pri 2035-2065°C, tokom 15-60 min, u statičnoj atmosferi argona.

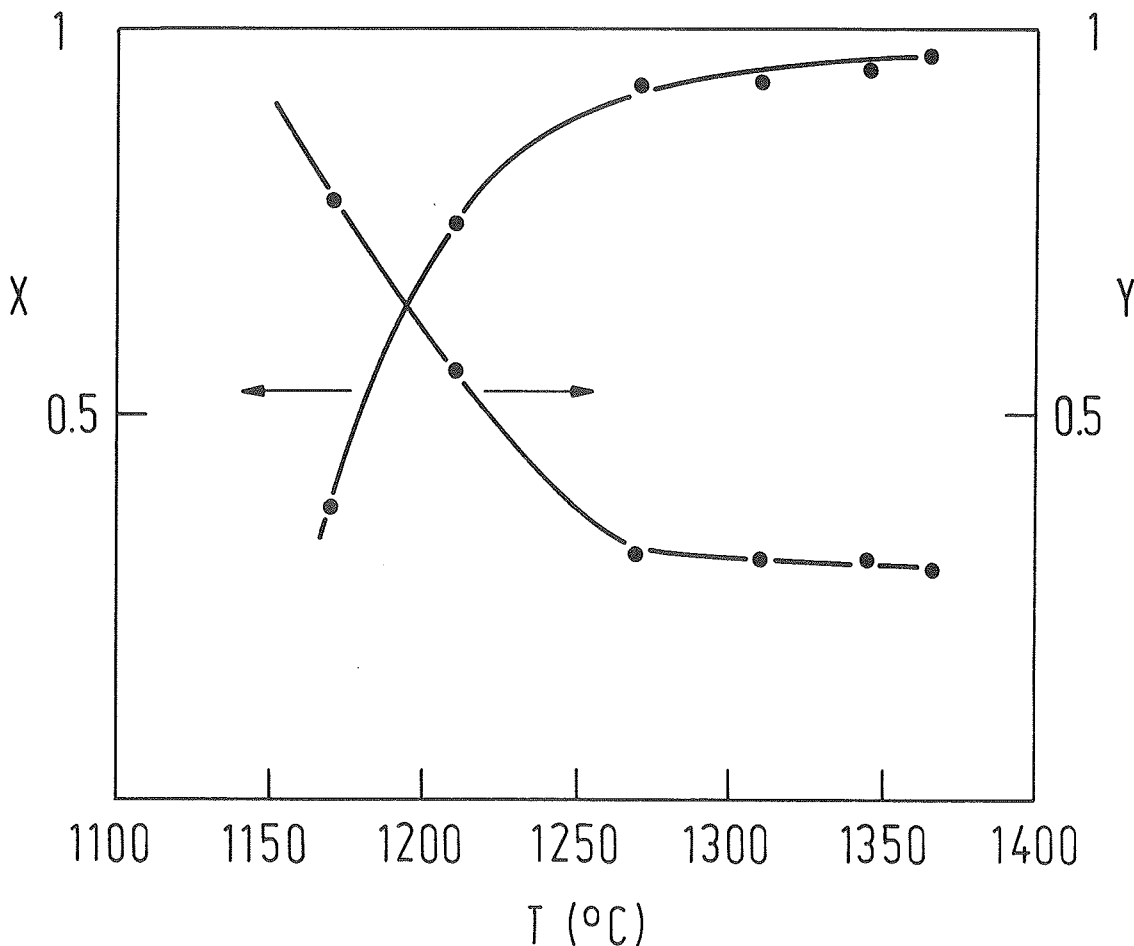
#### 5. LITERATURA

1. V. Kevorkijan, M. Komac, D. Kolar, "The Influence of Preparation Conditions on the Properties of beta-SiC Powders Synthesized by Carbothermic Reduction, *Proc. 2nd Int. Conf. on Ceramic Powder Processing Science*, 1989 (u štampi)

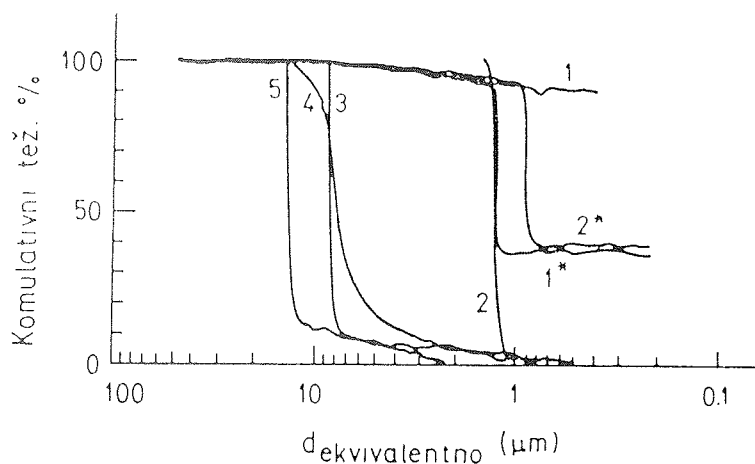
2. N. Klinger, E.L. Strauss, K.L. Komarek, "Reactions Between Silica and Graphite", *J. Am. Ceram. Soc.*, 49, 7, str. 369-75, 1966.
3. J.L. Blumenthal, M.J. Santy, E.A. Burns, "Kinetic Studies of High-Temperature Carbon-Silica Reactions in Charred Silica-Reinforced Phenolic Resins", *AIChE*, 4, 6, str. 1053-7, 1966.
4. P. Kennedy, B. North, "The Production of Fine Silicon Carbide Powder by the Reaction of Gaseous Silicon Monoxide with Particulate Carbon", *Proc. Brit. Ceram. Soc.*, 33, str. 1-15, 1983.
5. V. Kevorkijan, M. Komac, D. Kolar, A. Šmalc, J. Rottmann, "Influence of Processing on the Properties of  $\beta$ -SiC Powders," *Zbornik radova IX. Nemačko-Jugoslavanske Konferencije o Materijalima*, 1989 (u štampi)
6. M. Lancin, F. Anxionnaz, J. Thibault-Desseaux, D. Stutz, P. Griel, "Phase Transformation in Sintered SiC Involving Feather Formation", *J. Mater. Sci.*, 22, str. 1150-6 (1987)

Dr. V. M. Kevorkijan, dipl. ing.  
 Dr. M. Komac, dipl. ing.  
 Dr. D. Kolar, dipl. ing.  
 Institut Jožef Stefan  
 Jamova 39, 61000 Ljubljana

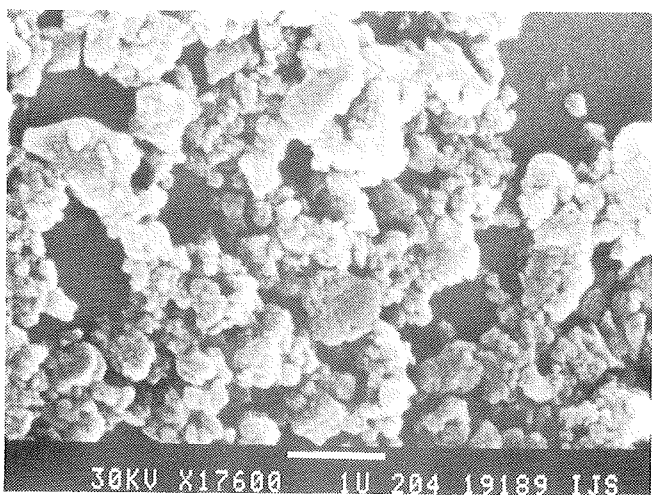
Prispelo: 10. 04. 91 Sprejeto: 10. 06. 91



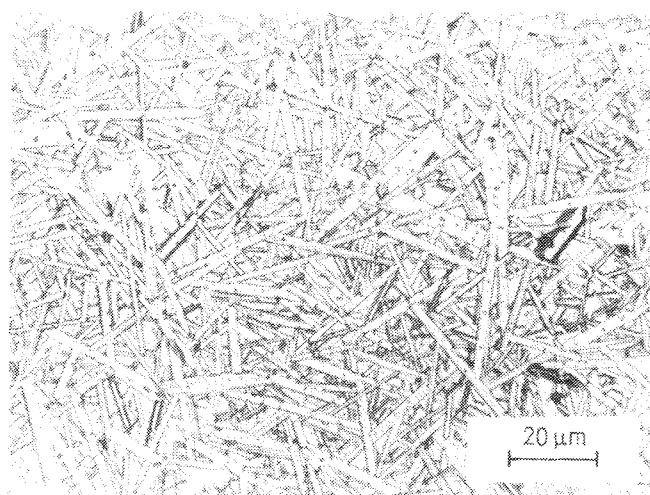
Slika 1: Promena stepena reagovanja X, i gubitka  $\text{SiO}_{(g)}$  komponente Y, za reakciju karbotermijske redukcije u funkciji temperature (vreme trajanja sinteze: 0,5h, pritisak u reaktoru 1,3 Pa).



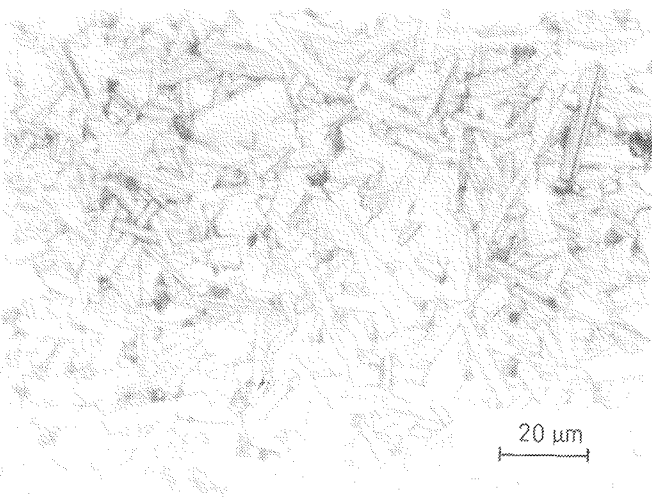
Slika 2: Raspodela čestica po veličini za  $\beta$ -SiC prahove dobijene karbotermijskom redukcijom sa ( $1^*$ ,  $2^*$ ) i bez dodatka bora (1-5).  $1^*$  -  $1250^\circ\text{C}$ ,  $2^*$  -  $1350^\circ\text{C}$ , 1 -  $1170^\circ\text{C}$ , 2 -  $1220^\circ\text{C}$ , 3 -  $1270^\circ\text{C}$ , 4 -  $1410^\circ\text{C}$ , 5 -  $1350^\circ\text{C}$



Slika 3: SEM snimak IJS  $\beta$ -SiC praha dobijenog nakon 300h sedimentacije i filtracije kroz  $0,9 \mu\text{m}$  filter.



Slika 4: Mikrostruktura IJS  $\beta$ -SiC sinterovanog pri  $2065^\circ\text{C}$ , 1h u statičnoj atmosferi Ar. ( $\rho = 98.7\%$  T.G.)



Slika 5: Mikrostruktura B-10  $\beta$ -SiC sinterovanog pri  $2000^\circ\text{C}$ , 15 min u statičnoj atmosferi Ar ( $\rho = 97\%$  T.G.)