

УДК 661.665.1
DOI: 10.18799/24131830/2024/4/4513
Шифр специальности ВАК: 2.4.4

Искровое плазменное спекание объемных материалов на основе SiC из углеродистого остатка термической переработки рисовой шелухи

И.И. Шаненков^{1,2}, Д.С. Никитин², А. Насырбаев², А.И. Циммерман²✉,
Ю.Л. Шаненкова², А.В. Власов², А.Я. Пак², А.С. Сайгаш²

¹ Тюменский государственный университет, Россия, г. Тюмень

² Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, г. Томск

✉ alextsimmer@yandex.ru

Аннотация. *Актуальность* исследования связана с поиском путем полезного использования углеродистых остатков термической переработки рисовой шелухи, которые из-за высокого содержания кремния в неорганической части потенциально могут быть применены для получения карбида кремния – важного функционального материала для различных областей науки и техники. Полезная утилизация такого рода отходов позволит не только решить экологическую проблему, связанную с их неэффективным использованием и захоронением, но и получить полезные продукты в виде объемных керамических изделий на основе карбида кремния. *Цель:* получить объемные изделия на основе SiC из углеродистых остатков термической переработки рисовой шелухи методом искрового плазменного спекания с минимальным количеством дополнительных этапов обработки исходного сырья. *Объекты:* объемные изделия на основе SiC, полученные с использованием углеродистых остатков термической переработки рисовой шелухи. Образцы получены методом искрового плазменного спекания при температуре 1800 °С, давлении 60 МПа и времени выдержки 10 минут. *Методы:* искровое плазменное спекание; рентгеновская дифрактометрия (рентгенофазовый анализ); сканирующая электронная микроскопия; безвакуумный электродуговой метод синтеза. *Результаты.* Проведены экспериментальные исследования по оценке возможности прямого использования углеродистого остатка термической переработки рисовой шелухи в качестве прекурсора для синтеза карбида кремния в объемном (керамика) и дисперсном (порошок) виде. Реализована серия экспериментов по искровому плазменному спеканию углеродистого остатка термической переработки рисовой шелухи в исходном и размолотом виде, с добавками кварцевого песка SiO₂, а также с использованием порошков на основе карбида кремния, синтезированных из углеродистого остатка безвакуумным электродуговым методом. Последний осуществляется в ходе одностадийного быстропотекающего процесса в воздушной среде и не требует применения системы вакуумирования. С его помощью получены дисперсные продукты с содержанием карбида кремния свыше 60 мас. %. Предварительные результаты продемонстрировали возможность получения объемных изделий и дисперсных порошков на основе карбида кремния с содержанием не менее 50 и 60 мас. %, соответственно, и свидетельствуют о перспективах дальнейшего повышения фазовой чистоты за счет оптимизации процессов искрового плазменного спекания и безвакуумного электродугового синтеза.

Ключевые слова: карбид кремния, искровое плазменное спекание, объемные материалы, углеродистый остаток, дуговой плазменный разряд, безвакуумный синтез

Благодарности: Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № FSWW-2023-0011). В работе применялось оборудование ЦКП НМНТ ТПУ.

Для цитирования: Искровое плазменное спекание объемных материалов на основе SiC из углеродистого остатка термической переработки рисовой шелухи / И.И. Шаненков, Д.С. Никитин, А. Насырбаев, А.И. Циммерман, Ю.Л. Шаненкова, А.В. Власов, А.Я. Пак, А.С. Сайгаш // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2024. – Т. 335. – № 4. – С. 22–33. DOI: 10.18799/24131830/2024/4/4513

UDC 661.665.1
DOI: 10.18799/24131830/2024/4/4513

Spark plasma sintering of SiC-based bulk materials from carbonaceous residue of rice husk thermal processing

I.I. Shanenkov^{1,2}, D.S. Nikitin², A. Nassyrbayev², A.I. Tsimmerman²✉,
Yu.L. Shanenkova², A.V. Vlasov², A.Ya. Pak², A.S. Saigash²

¹ Tyumen State University, Tyumen, Russian Federation

² National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russian Federation

✉ alextsimmer@yandex.ru

Abstract. Relevance. The search for a useful application of carbonaceous residues of rice husks thermal processing. These residues due to high silicon content in the inorganic part can potentially be used to produce silicon carbide – an important functional material for various fields of science and technology. Useful utilization of this waste will allow not only solving the environmental problem associated with their inefficient application and formal disposal, but also obtaining value-added products in the form of SiC-based ceramics. **Aim.** To obtain SiC-based bulk products from carbonaceous residues of rice husk thermal processing by spark plasma sintering with a minimum number of additional stages of feedstock processing. **Objects.** SiC-based bulk products obtained using carbonaceous residues of rice husk thermal processing. The samples were obtained by spark plasma sintering at 1800°C, pressure of 60 MPa and holding time of 10 minutes. **Methods.** Spark plasma sintering; X-ray diffractometry (X-ray phase analysis); scanning electron microscopy; vacuumless arc discharge synthesis method. **Results.** The authors have carried out the experimental studies to assess the possibility of applying carbonaceous residue of rice husk thermal processing as a precursor for the synthesis of silicon carbide in bulk (ceramics) and dispersed (powder) forms. A series of experiments on spark plasma sintering of carbonaceous residue from rice husk thermal processing in the initial and milled form, with SiO₂ silica sand additives, as well as with the use of silicon carbide powders synthesized from carbonaceous residue by vacuumless arc discharge method were implemented. The latter is performed within a one-stage fast-flowing process in an air environment and does not require the use of a vacuum system. Preliminary results demonstrated the possibility of obtaining bulk products and dispersed powders based on silicon carbide with a content of at least 50 and 60 wt %, respectively, and indicate the prospects of further increasing phase purity by optimizing spark plasma sintering and vacuumless arc discharge synthesis.

Keywords: silicon carbide, spark plasma sintering, bulk materials, carbonaceous residue, arc discharge plasma, vacuumless synthesis

Acknowledgements: This work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (project no. FSWW- 2023-0011). The research was carried out using the equipment of the CSU NMNT TPU.

For citation: Shanenkov I.I., Nikitin D.S., Nassyrbayev A., Tsimmerman A.I., Shanenkova Yu.L., Vlasov A.V., Pak A.Ya., Saigash A.S. Spark plasma sintering of SiC-based bulk materials from carbonaceous residue of rice husk thermal processing. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2024, vol. 335, no. 4, pp. 22–33. DOI: 10.18799/24131830/2024/4/4513

Введение

Керамические материалы в виде оксидов, карбидов, боридов и нитридов зарекомендовали себя в многочисленных сферах промышленности, в особенности при работе в экстремальных условиях эксплуатации, при повышенных температурах, механическом, химическом и радиационном воздействии [1–3]. Среди ряда керамических материалов выделяется карбид кремния (SiC), который обладает совокупностью таких выдающихся свойств, как высокая твердость, низкая плотность, хорошая износостойкость, химическая стабильность при высоких температурах, высокая температура плавления и теплопроводность, а также низкий коэффи-

циент теплового расширения [4]. По этой причине SiC на протяжении многих лет привлекает внимание исследователей и используется в различных областях производства, от абразивных материалов, износостойкой и жаростойкой керамики до радиационностойких композитов и различных видов биоматериалов и биокерамики [5–7]. Кроме того, карбид кремния является перспективным полупроводниковым материалом, на основе которого возможно изготовление устройств силовой и высоко-температурной электроники [8].

Различные структуры SiC привлекли большое внимание благодаря своим превосходным характеристикам и большому потенциалу применения [9].

Микро- и наноразмерные частицы SiC применяются в качестве армирующего компонента для керамических, металлических и композиционных материалов для улучшения износостойкости, твердости, прочности и ударной вязкости изделий [10, 11]. Кроме того, известно, что структуры на основе SiC активно используются в каталитических приложениях, например, в качестве материала-носителя для электрокатализаторов в прямых метанольных топливных элементах [12, 13].

В силу актуальности применения различных структур карбида кремния в многочисленных областях науки и техники используются разнообразные техники и подходы. Для синтеза частиц SiC сегодня задействованы такие методы, как высокоэнергетический помол в шаровой мельнице [14], химическое травление [15], синтез в процессе горения [16], карботермическое восстановление [17], зольгель метод [18], импульсная лазерная абляция [19], химическое осаждение из паровой среды [20], плазмохимические методы [21, 22]. При всем обилии разнообразных техник для синтеза карбида кремния существует проблема полноценного использования уникальной совокупности физических характеристик SiC вследствие сложности получения качественных нано- и микроструктур, загрязнений и грубой дисперсности получаемого продукта, энергозатратности и многостадийности используемых методик [23]. В связи с этим фундаментальной научной задачей является разработка новых подходов для получения карбида кремния [24].

Среди представленных выше подходов выделяются методы, направленные на получение частиц карбида кремния при использовании в качестве прекурсоров отходов различных областей промышленности, в том числе электронной промышленности, сельского хозяйства и т. д., в силу экологичности данного подхода. Многие подходы основаны на использовании различных сельскохозяйственных и биологических отходов для синтеза SiC в основном методом карботермического восстановления [24]. Преимущество использования для синтеза карбида кремния растительной биомассы заключается в том, что она содержит углерод и зачастую кремнезем (например, шелуха, солома злаковых культур), обеспечивая почти идеальный исходный материал для синтеза кристаллов карбида кремния [25], а также ее доступность, поскольку ежегодно в мире производится миллионы тонн биомассы сельскохозяйственных отходов [26]. За счет равномерного проникновения диоксида кремния в различные органы растений в виде ортокремниевой кислоты в процессе роста минеральная компонента растительной биомассы представлена в виде частиц аморфного диоксида кремния размером несколько нм, равномерно распределенных в

лигноцеллюлозной матрице [27–29]. Это позволяет потенциально рассматривать растительную биомассу как природный наноккомпозит, содержащий минеральную фазу и пригодный для дальнейшего использования в качестве прекурсора получения неорганических соединений.

В то же время использование растительной биомассы помимо преимуществ, связанных с ее составом и структурой, также актуально ввиду проблемы переработки отходов, поскольку сегодня в основном такие отходы утилизируют путем захоронения, либо производят на их основе удобрения и корма [30], а около 30 % от их общей массы остается без какого бы то ни было дальнейшего использования [31]. В качестве исходных материалов для получения карбида кремния, в том числе в наноразмерном виде, используют разнообразное сырье растительного происхождения: рисовую шелуху [32, 33], листья бамбука [34], древесную массу [35], ореховую скорлупу [36] и др.

Таким образом, использование в качестве исходных материалов для получения карбида кремния различных видов вторичного сырья не только позволяет получать востребованный дисперсный продукт, но и решает задачу утилизации отходов. По этой причине сегодня чрезвычайно актуальны исследования, позволяющие создать единую ресурсоэффективную технологию по получению SiC и разнообразных изделий на его основе.

В настоящем исследовании демонстрируется возможность прямого использования углеродистого остатка (УО) термической переработки рисовой шелухи в качестве прекурсора для синтеза карбида кремния в объемном и дисперсном виде. Проведены экспериментальные исследования по искровому плазменному спеканию углеродистого остатка термической переработки рисовой шелухи в исходном и размолотом виде, с добавками кварцевого песка SiO₂. Кроме того, получен порошок на основе карбида кремния из углеродистого остатка безвакуумным электродуговым методом, который осуществляется в ходе одностадийного быстропотекающего процесса в воздушной среде и не требует применения системы вакуумирования. С его помощью получены дисперсные продукты с содержанием карбида кремния свыше 60 мас. %, которые впоследствии также были компактированы искровым плазменным спеканием.

Экспериментальная часть

В качестве основного метода компактирования был выбран метод искрового плазменного спекания (Spark Plasma Sintering – SPS), который использовался для получения объемных образцов. Для реализации процесса компактирования применялась система искрового плазменного спекания GT Advances Technologies SPS10-4. Исходную шихту,

которая представляла собой или измельченный углеродистый остаток термической переработки рисовой шелухи, или его смесь с кварцевым песком SiO₂, или переработанный безвакуумным электродуговым методом порошок оборачивали графитовой бумагой и помещали в объем, образованный внутренним диаметром пресс-формы (12,7 мм) и верхним и нижним графитовыми пуансонами такого же диаметра. Применение графитовых пресс-формы и пуансонов позволяет осуществлять прямое прессование шихты и создаёт канал для протекания тока в обход порошка, обеспечивая термическое воздействие за счёт Джоулева нагрева. Температура пресс-формы изменяется программно и регистрируется высокотемпературным пирометром.

Основные параметры процесса спекания выбирались в соответствии с ранее проведенными исследованиями по получению керамики на основе карбида кремния [37, 38] и были следующими: давление прессования – 60 МПа, температура спекания – 1800 °С, время выдержки при максимальной температуре – 10 минут и скорость нагрева – 100 °С/мин. Весь процесс от начала нагрева до выемки конечного образца занимает не более 30 минут. При выбранных параметрах процесса величина тока составляет около 1 кА, что соответствует потребляемой мощности 12,5 кВт. При отмеченной длительности спекания величина потребленной электроэнергии равна 6 кВт·ч, что в конечном итоге и составляет общую величину энергозатрат на 1 объемный образец SiC, полученный методом SPS (или в пересчете на граммы при массе образца для нашего конкретного случая 2 г – 3 кВт·ч/г).

В качестве объекта исследования использовался углеродистый остаток термической переработки рисовой шелухи. Обоснованием для возможности применения данного материала в качестве прекурсора получения карбида кремния является высокое содержание кремния в неорганической части. В основной своей массе он представлен в виде диоксида кремния, о чем можно судить по данным рентгенофлуоресцентной волнодисперсионной спектроскопии (X-ray Fluorescence – XRF), которая была выполнена с использованием спектрометра XRF-1800: Si – 52,1 мас. %; O – 39,6 мас. %; K – 8,3 мас. %. Высокое содержание кремния в неорганической части и углерода в составе органики делают данный материал потенциально применимым как для прямого реакционного спекания, так и для дополнительных процедур обработки.

В качестве одного из способов предварительной обработки углеродистого остатка и получения дисперсного продукта на основе карбида кремния использовался метод безвакуумного электродугового синтеза [37]. В основе процесса лежит подведение

электрической энергии к двум токопроводящим графитовым электродам, что вызывает нагрев окружающей среды и протекание реакций карбидообразования. Возможность работы в атмосферных условиях обуславливает эффект экранирования зоны реакции за счет генерации газовой смеси из монооксида углерода CO и диоксида углерода CO₂. Для оценки возможности получения карбида кремния в дисперсном виде из исходного углеродистого материала был реализован предварительный эксперимент с использованием описанной выше системы. Основные параметры процесса перечислены далее: система с трубчатыми коаксиально расположенными графитовыми элементами, постоянный ток процесса – 450 А, длительность воздействия – 210 сек, подведенная энергия – 913 кДж.

Стоит отметить, что предложенный способ получения дисперсных материалов отличается низкими энергозатратами. При указанных энергетических параметрах и текущем конструктивном исполнении лабораторной установки загрузка шихты достигает 15 г. Энергопотребление установки составляет 0,31 кВт·ч за один рабочий цикл. Таким образом, энергоемкость процесса составляет не более 0,021 кВт·ч/г. Текущее исполнение позволяет производить за один час не более трех экспериментов (с ручной пересборкой системы). Таким образом, производительность по исходному сырью в настоящее время составляет примерно до 50 г в час. Однако отсутствие системы вакуумирования и относительно низкие энергозатраты выгодно выделяют представленный способ получения дисперсного карбида кремния.

Стоит отметить, что используемый для спекания и безвакуумного электродугового синтеза материал, представляющий собой углеродистый остаток термической переработки рисовой шелухи, предварительно измельчался в шаровой мельнице SPEX, с использованием стаканов и помольных шаров из нитрида кремния Si₃N₄. Процедура помола позволяла повысить дисперсность и насыпную плотность. Морфологические особенности характерных объектов углеродистого остатка до и после помола представлены на рис. 1.

Как и исходный углеродистый остаток, все полученные в дальнейшем дисперсные и объемные материалы исследовались методом растровой электронной микроскопии (Hitachi TM3000, Япония). Фазовый состав материалов исследовался методом рентгеновской дифракции (Shimadzu XRD-7000, CuKα₁-излучение, λ₁=1,5406 Å, 2θ=10–90°), качественный анализ осуществлялся с помощью программы Crystallographica Search-Match и базы структурных данных PDF4+.

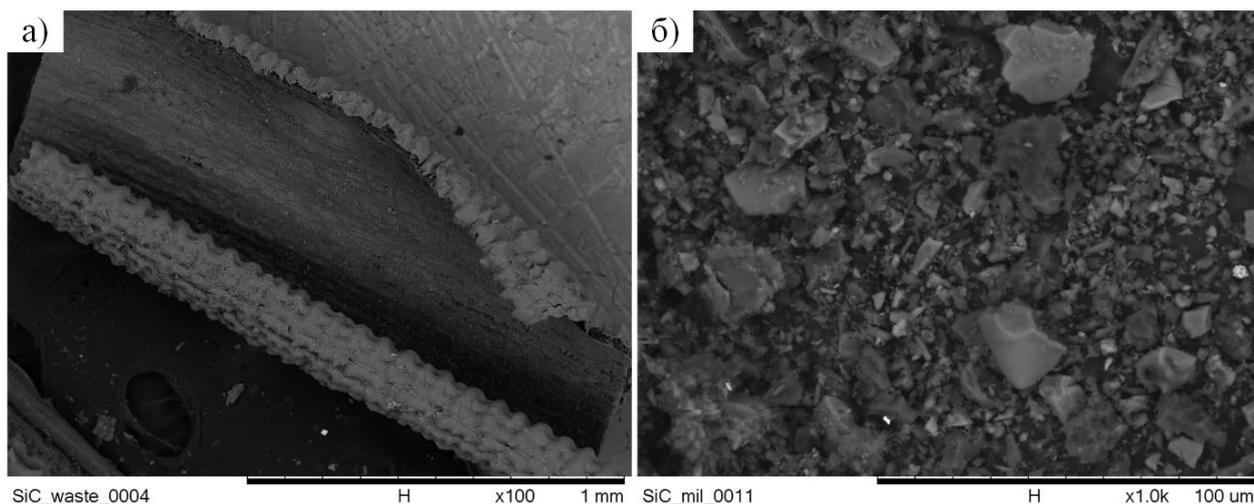


Рис. 1. Снимки растровой электронной микроскопии для характерных объектов в составе углеродистых остатков термической переработки рисовой шелухи: а) исходный УО; б) измельченный УО

Fig. 1. Scanning electron microscopy images for characteristic objects in the composition of carbonaceous residues (CR) of rice husk thermal processing: а) initial CR; б) shredded CR

Результаты и обсуждение

Как видно из представленных микроснимков на рис. 1, прямое применение частиц углеродистого остатка в установке искрового плазменного спекания не представлялось возможным ввиду низкой насыпной плотности и потенциальной опасности нарушения экспериментального процесса и его выхода из-под контроля из-за неуправляемой усадки пуансонов гидравлической системы прессования. В этой связи предварительно осуществлялся помол исходного прекурсора для уменьшения среднего размера частиц и повышения насыпной плотности. Ожидаемо, такой помол привел к разрушению исходных частиц с их измельчением и переходом в микронный диапазон размеров. Степень измельчения в конечном итоге зависит от времени помола: чем оно дольше, тем меньше средний размер. В данной экспериментальной серии для задач исследования был выбран диапазон, равный 30 минутам.

На первоначальном этапе было предложено оценить возможность прямого реакционного спекания кремния и углерода, в избытке присутствующих в составе углеродистого остатка. Для этого предварительно измельченный порошок спекался в соответствии с методикой, подробно описанной в [37, 38]. Реализация процесса искрового плазменного спекания при указанных в разделе «Экспериментальная часть» параметрах позволила осуществить компактирование дисперсных материалов с формированием объемных изделий. Фазовый состав исходной шихты (измельченный углеродистый остаток) и полученного объемного изделия исследовался методами рентгеновской дифрактометрии. Соответствующие картины рентгеновской дифракции приведены на рис. 2.

Полученные данные свидетельствуют о том, что исходный молотый углеродистый остаток представляет собой рентгеноаморфный материал, преимущественно состоящий из диоксида кремния SiO_2 с присутствием аморфного углерода. Содержание фаз в данном образце не поддается оценке методами рентгеновской дифракции. При спекании данного образца в отмеченных условиях в системе SPS наблюдаются фазовые превращения с формированием преимущественно двух компонентов: графитоподобного углерода (gC) и карбида кремния (SiC) тригональной сингонии. При этом содержание последнего по данным количественной оценки не превышает 15 мас. %.

Тем не менее этот результат можно считать положительным ввиду обнаруженной возможности формирования SiC в результате реакционного спекания без добавок каких-либо компонентов, что потенциально может быть перспективно для создания максимально простого технологического процесса при варьировании содержания свободного углерода в углеродистом остатке.

На рис. 3 приведены фотография полученного объемного материала и РЭМ снимок его поверхности. Поверхность характеризуется естественной шероховатостью, наличием пор и трещин. Это может быть следствием значительного количества несвязанного углерода в составе исходной смеси, который охрупчивает конечное изделие. Тем не менее получение такого рода объемного образца из исходной шихты само по себе является интересным научным результатом в связи с известными особенностями и трудностями при спекании карбидокремниевой керамики [39].

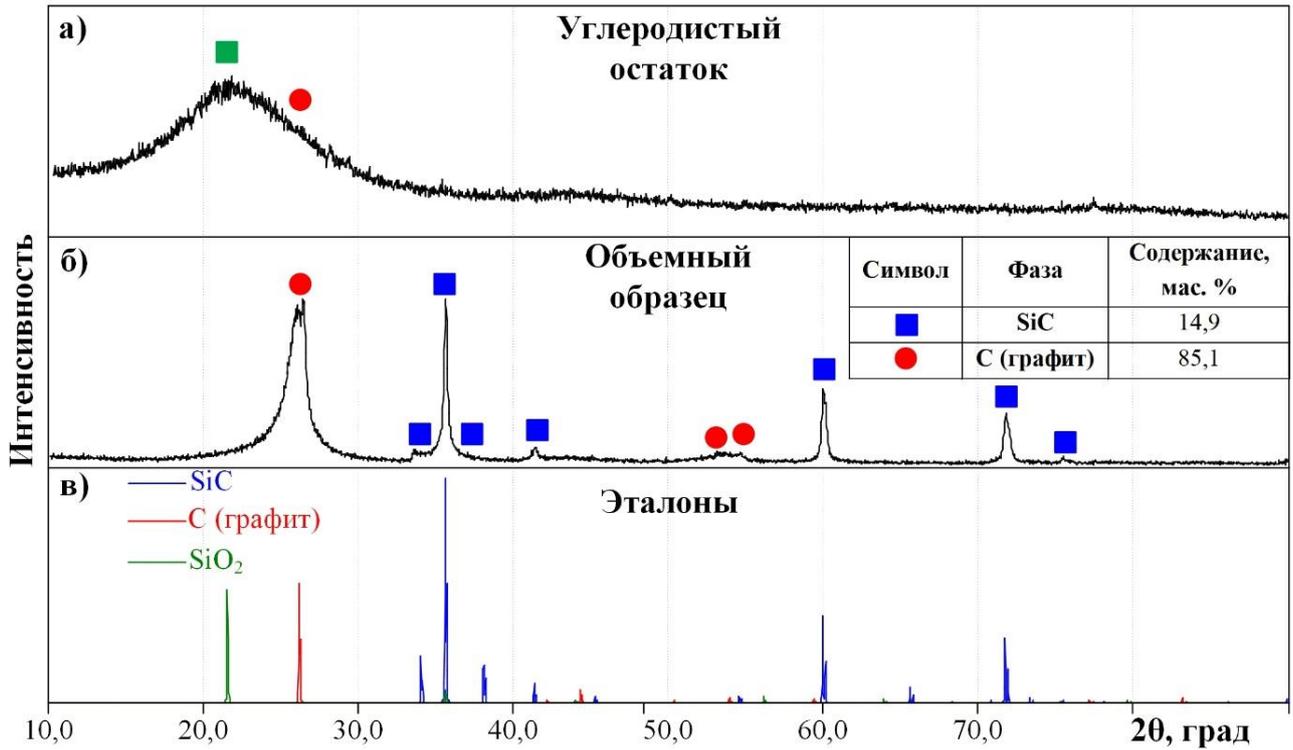


Рис. 2. Картины рентгеновской дифракции исходного молотого образца углеродистого остатка (а), объемного компактированного образца (б) в сравнении с эталонными карточками из базы данных PDF4+ (в)

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of the initial ground carbonaceous residue sample (а), bulk compacted sample (б) in comparison with reference cards from the PDF4+ database (в)

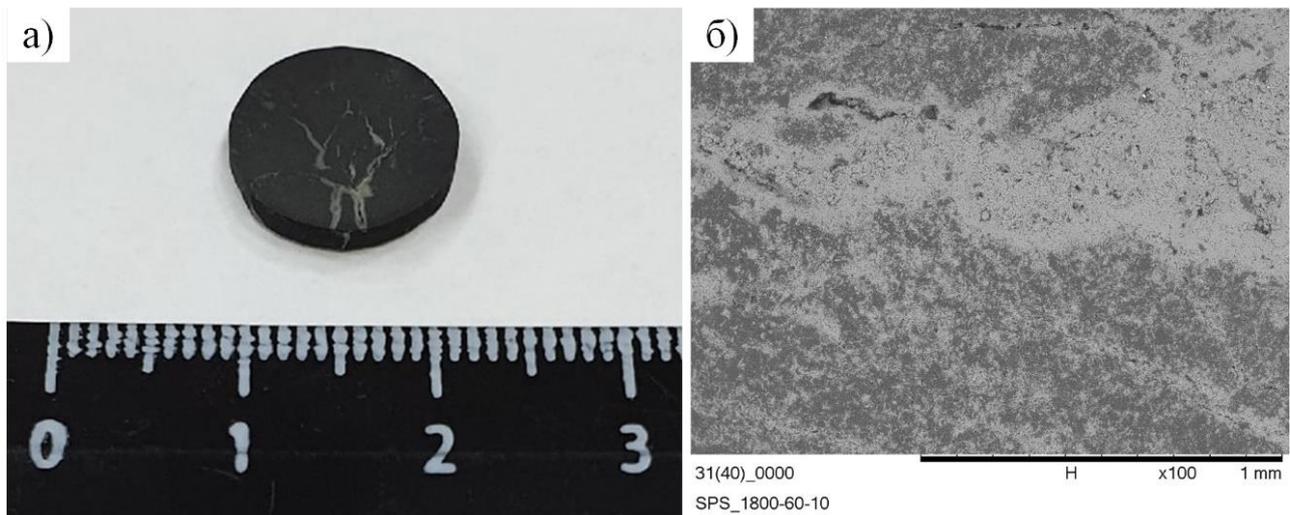


Рис. 3. Фотография внешнего вида объемного образца (а) и РЭМ-снимок поверхности при увеличении $\times 100$ (б)

Fig. 3. Photograph of the bulk sample appearance (а) and SEM image of the surface at $\times 100$ magnification (б)

В связи с обнаруженными особенностями полученного объемного образца, а именно низким массовым выходом карбида кремния и низкой относительной плотностью, было предложено модернизировать методику спекания за счёт добавки к исходному УО широко распространенного кварцевого песка (SiO_2). В качестве такого сырья был выбран

кварцевый песок, соответствующий характеристикам ГОСТ 9428-73. Реакционное спекание такой смеси должно приводить к удалению части лишнего углерода за счёт его реакции с высвобождающимся при нагреве кислородом, а кремний должен вступать в реакцию с другой частью углерода с образованием SiC. Поэтому в качестве демонстраци-

онных работ были исследованы режимы спекания УО с добавками кварцевого песка в массовом соотношении УО:кварц=1:1 и УО:кварц=3:1. Несомненным преимуществом использования такого подхода является повсеместная распространенность кварцевого песка и его низкая стоимость.

При идентичных условиях спекания (давлении, температуре, времени выдержки и скорости нагрева) методом SPS были получены объемные образцы из смешанных составов УО+кварц. На рис. 4 приведены рентгеновские дифрактограммы полученных материалов в сравнении с эталонными данными и образцом из измельченного углеродистого остатка. Также приведены данные количественного рентгенофазового анализа в виде таблиц.

Как видно, введение дополнительного компонента (кварцевого песка) существенно влияет на конечный фазовый состав, что выражается в принципиально разном характере картин рентгеновской дифракции. При незначительной добавке кварца (рис. 4, а) наблюдается снижение относительной интенсивности графитовых максимумов (~ 26 град.)

в сравнении с образцом из исходного УО (рис. 4, в) и возрастание максимумов, соответствующих фазе SiC. В конечном итоге это выражается в трехкратном повышении количественного выхода SiC до 53,5 мас. % в составе объемного изделия.

Подготовка смешанного состава с равными массовыми долями УО и кварцевого песка, как видно из представленных данных, негативно сказывается на фазовом составе конечного продукта. Отсутствуют максимумы карбида кремния как такового, а вместо этого возрастает доля SiO₂ и углерода. Таким образом, можно сделать вывод, что существует некая оптимальная точка по массовой добавке кварца, которая позволяет достичь максимального выхода SiC в составе получаемых объемных изделий. Превышение этого оптимума приводит к необратимым изменениям протекающих химических реакций и изменению фазового состава в негативную (для поставленной задачи) сторону. Несмотря на это, такой подход к получению объемных изделий на основе карбида кремния может рассматриваться как перспективный и требует проведения дополнительных исследований.

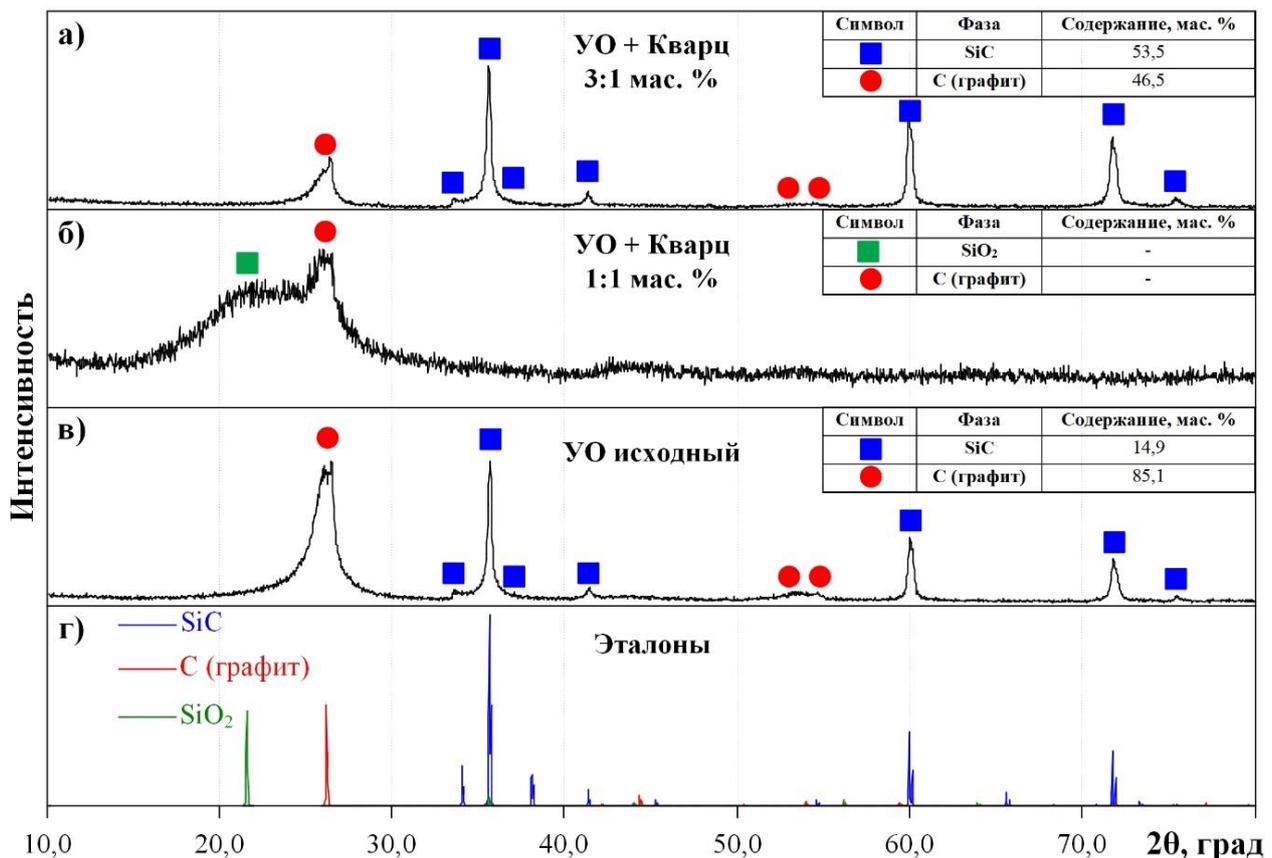


Рис. 4. Картины рентгеновской дифракции объемных образцов, полученных из смешанных составов УО и кварцевого песка (кварц) в массовом соотношении 3:1 (а), 1:1 (б), из исходного молотого УО (в) в сравнении с эталонными данными (г)

Fig. 4. X-ray diffraction patterns of bulk samples obtained from mixed compositions of CR and quartz sand (quartz) in mass ratio 3:1 (a), 1:1 (b), from initial ground CR (в) in comparison with reference data (г)

Альтернативным вариантом получения объемных изделий из углеродистого остатка является его предварительная переработка с формированием порошка карбида кремния, который в дальнейшем можно использовать как шихту для искрового плазменного спекания. Для реализации такого подхода был использован безвакуумный электродуговой синтез, который представляет собой уникальный авторский способ получения карбидных материалов в атмосферных условиях без необходимости использования дорогостоящих вакуумных систем и сопутствующей газовой оснастки. Для оценки возможности получения карбида кремния в дисперсном виде из исходного углеродистого остатка был реализован предварительный эксперимент с использованием описанной системы.

Реализация указанного способа синтеза карбида кремния позволила получить из исходного молотого углеродистого остатка порошок $\text{SiC}_{\text{эксп}}$, фазовый состав которого также оценивался методом рентгеновской дифрактометрии. Результаты данного анализа приведены на рис. 5, а. Как видно из представленных данных, карбид кремния является доминирующим компонентом, о чем можно судить по соотношению максимумов SiC и C. Расчет фазово-

го состава позволил установить, что содержание SiC в полученном продукте практически достигает 70 мас. %. Этот результат является весьма обнадеживающим с позиции возможной дальнейшей оптимизации процесса для повышения фазовой чистоты.

На рис. 6 приведены снимки растровой электронной микроскопии полученных дисперсных материалов (а–в) с проставленными размерами и микроснимок поверхности керамического образца (г). Как видно из приведенных изображений, дисперсный продукт характеризуется наличием двух основных типов частиц: более темных по контрасту – частиц углерода, и более светлых – частиц карбида кремния SiC. Возможность фазовой идентификации по контрасту обусловлена особенностями метода и разной плотностью исследуемых материалов. Материал с большей плотностью характеризуется более ярким свечением при взаимодействии с электронным пучком. Путем прямых измерений установлено, что частицы полученного SiC характеризуются размерами частиц от единиц микрометров до ~50 мкм. При этом наблюдается формирование агломератов, состоящих из более мелкой наноразмерной фракции, что отчетливо видно на рис. 6, в.

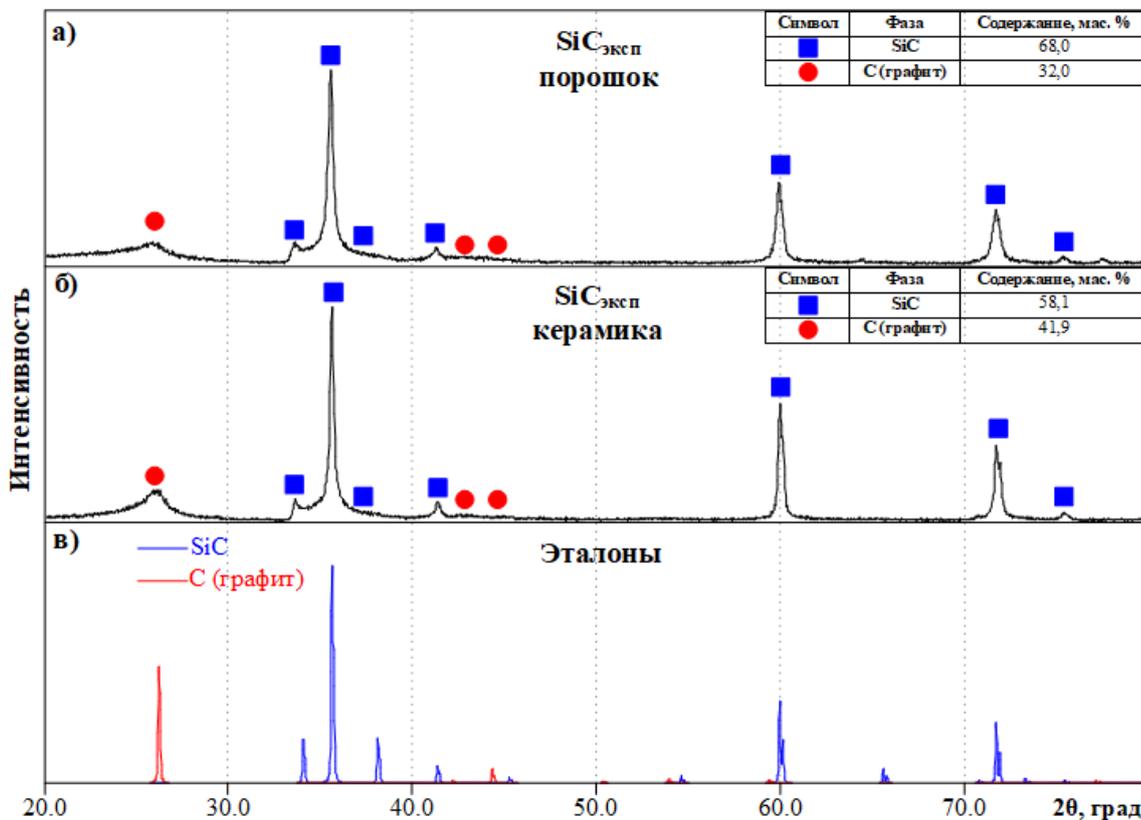


Рис. 5. Картины рентгеновской дифракции синтезированного порошка на основе карбида кремния (а), объемного материала, полученного методом SPS при его спекании (б), и эталонные данные для отмеченных фаз из базы данных PDF4+ (в)

Fig. 5. X-ray diffraction patterns of synthesized silicon carbide powder (a), bulk material obtained by SPS sintering (б), and reference data for the marked phases from the PDF4+ (в)

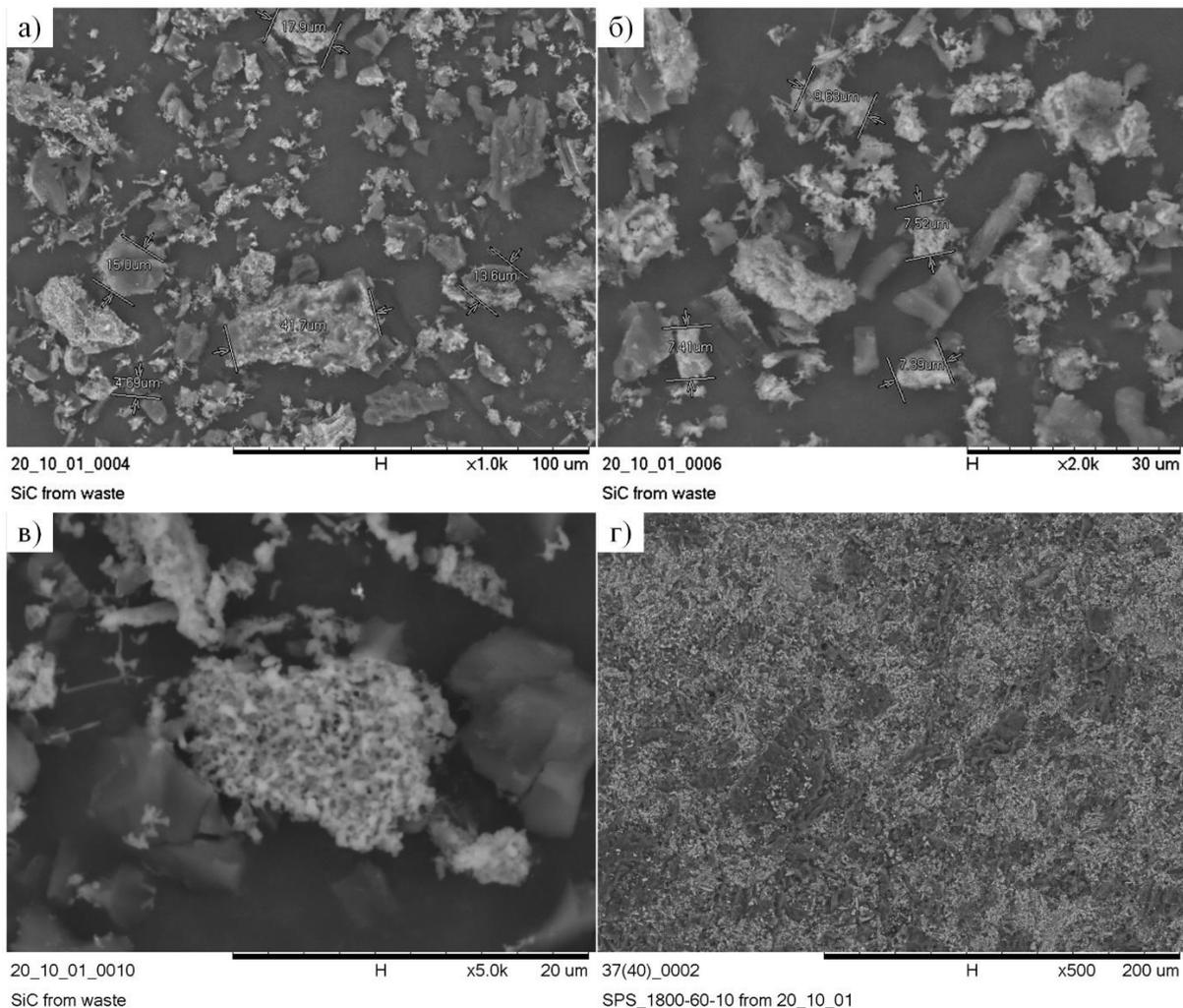


Рис. 6. РЭМ-снимки характерных объектов в составе синтезированного дисперсного карбида кремния (а-в) и снимок поверхности полученного объемного образца (г)
Fig. 6. SEM images of characteristic objects within the synthesized dispersed silicon carbide (a–в) and surface image of the obtained bulk sample (г)

Спеченный с использованием синтезированного порошка объемный образец характеризуется более высокой однородностью поверхности и отсутствием микротрещин. Тем не менее при ближайшем рассмотрении наблюдается большое количество микропор, образование которых обусловлено значительным количеством несвязанного углерода, который присутствует в составе исходного порошка. Таким образом, одним из путей повышения плотности и физико-механических свойств конечных объемных изделий может быть оптимизация процесса безвакуумного резистивного синтеза для минимизации содержания углерода.

Заключение

По результатам проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Проведены исследования по получению объемных керамических образцов с использованием

углеродистого остатка термической переработки рисовой шелухи. Прямое спекание предварительно измельченного углеродистого остатка позволяет сформировать объемный образец с содержанием SiC до 15 мас. %.

2. Формирование смесевых составов углеродистого остатка с кварцевым песком и их дальнейшее спекание методом SPS позволяет повысить выход SiC в составе объемных изделий до уровня свыше 50 мас. %.
3. Реализован процесс получения дисперсного карбида кремния SiC безвакуумным резистивным синтезом с использованием предварительного помолотого углеродистого остатка в качестве прекурсора. Такой процесс позволяет получить микронные порошки с размерами от единиц до 50 мкм с массовым выходом карбида кремния ~70 %.

4. Спекание керамических образцов при использовании в качестве шихты синтезированного безвакуумным резистивным методом карбида кремния позволяет получить керамические образцы с выходом SiC практически равным 60 мас. %.
Полученные данные свидетельствуют о высокой перспективности и возможности получения высококачественных материалов на основе карбида кремния из углеродистого остатка термической переработки рисовой шелухи. Для этого требуется проведение дополнительных исследований либо для определения оптимальных добавок и прямого спекания объемных изделий, либо по предварительному синтезу с возможностью дальнейшего использования как порошка, так и керамики на основе SiC.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ/REFERENCES

- Golla B.R., Mukhopadhyay A., Basu B., Thimmappa S.K. Review on ultra-high temperature boride ceramics. *Progress in Materials Science*, 2020, vol. 111, article no. 100651. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2020.100651
- Ren X., Zou H., Diao Q., Wang C., Wang Y., Li H., Sui T., Lin B., Yan S. Surface modification technologies for enhancing the tribological properties of cemented carbides: a review. *Tribology International*, 2023, article no. 108257. DOI: 10.1016/j.triboint.2023.108257
- Sivkov A.A., Gerasimov D.Y., Nikitin D.S. Direct dynamic synthesis of nanodispersed phases of titanium oxides upon sputtering of electrodischarge titanium plasma into an air atmosphere. *Technical Physics Letters*, 2017, vol. 43, article no. 16–19. DOI: 10.1134/S1063785016120105
- Riedel R. Handbook of ceramic hard materials. *Wiley Online Library*. Weinheim, Wiley, 2000. 1020 p.
- Nisar A., Hassan R., Agarwal A., Balani K. Ultra-high temperature ceramics: aspiration to overcome challenges in thermal protection systems. *Ceramics International*, 2022, vol. 48, no. 7, pp. 8852–8881. DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.12.199
- Xu M., Girish Y.R., Rakesh K.P., Wu P., Manukumar H.M., Byrappa S.M., Byrappa K. Recent advances and challenges in silicon carbide (SiC) ceramic nanoarchitectures and their applications. *Materials Today Communications*, 2021, vol. 28, article no. 102533. DOI: 10.1016/j.mtcomm.2021.102533
- Katoh Y., Snead L.L. Silicon carbide and its composites for nuclear applications—Historical overview. *Journal of Nuclear Materials*, 2019, vol. 526, article no. 151849. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2019.151849
- Roccaforte F., Fiorenza P., Greco G., Nigro R.L., Giannazzo F., Iucolano F., Saggio M. Emerging trends in wide band gap semiconductors (SiC and GaN) technology for power devices. *Microelectronic Engineering*, 2018, vol. 187, pp. 66–77. DOI: 10.1016/j.mee.2017.11.021
- Wu R., Zhou K., Yue C.Y., Wei J., Pan Y. Recent progress in synthesis, properties and potential applications of SiC nanomaterials. *Progress in Materials Science*, 2015, vol. 72, pp. 1–60. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2015.01.003
- Wang X., Gao X., Zhang Z., Cheng L., Ma H., Yang W. Advances in modifications and high-temperature applications of silicon carbide ceramic matrix composites in aerospace: a focused review. *Journal of the European Ceramic Society*, 2021, vol. 41, no. 9, pp. 4671–4688. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2021.03.051
- Tebyani S.F., Dehghani K. Effects of SiC nanopowders on the mechanical properties and microstructure of interstitial free steel joined via friction stir spot welding. *Materials & Design*, 2016, vol. 90, pp. 660–668. DOI: 10.1016/j.matdes.2015.11.016
- Fang L., Huang X.P., Vidal-Iglesias F.J., Liu Y.P., Wang X.L. Preparation, characterization and catalytic performance of a novel Pt/SiC. *Electrochemistry communications*, 2011, vol. 13, no. 12, pp. 1309–1312. DOI: 10.1016/j.elecom.2011.07.023
- Tong X., Dong L., Jin G., Wang Y., Guo X.Y. Electrocatalytic performance of Pd nanoparticles supported on SiC nanowires for methanol oxidation in alkaline media. *Fuel Cells*, 2011, vol. 11, no. 6, pp. 907–910. DOI: 10.1002/fuce.201100017
- Manikandan S., Jancirani J. A study of preparation and characterization of Nano-sized SiC powder using high energy ball milling. *Applied Mechanics and Materials*, 2014, vol. 592, pp. 13–17. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMM.592-594.13
- Károlyházy G., Beke D., Zalka D., Lenk S., Krafcsik O., Kamarás K., Gali Á. Novel method for electroless etching of 6H-SiC. *Nanomaterials*, 2020, vol. 10, no. 3, article no. 538. DOI: 10.3390/nano10030538
- Kuang B., Dou Y., Wang Z., Ning M., Jin H., Guo D., Cao M., Fang X., Zhao Y., Li J. Enhanced microwave absorption properties of Co-doped SiC at elevated temperature. *Applied Surface Science*, 2018, vol. 445, pp. 383–390. DOI: 10.1016/j.apsusc.2018.03.203
- Zhan H., Zhang N., Wu D., Wu Z., Bi S., Ma B., Liu W. Controlled synthesis of β -SiC with a novel microwave sintering method. *Materials Letters*, 2019, vol. 255, article no. 126586. DOI: 10.1016/j.matlet.2019.126586
- Qin X., Wang F., Ren S., Yang L., Meng Y., Sun L. Self-forming salt-assisted synthesis of SiC nanoparticles and their adsorption property for methylene blue from aqueous solution. *Ceramics International*, 2016, vol. 42, no. 1, pp. 847–852. DOI: 10.1016/j.ceramint.2015.09.008
- Yamada T., Araki F., Ishihara J., Miyajima K. Fabrication of silicon carbide nanoparticles using picosecond pulsed laser ablation in acetone with characterizations from TEM and XRD. *AIP Advances*, 2019, vol. 9, no. 10, article no. 105011. DOI: 10.1063/1.5121756
- Wang C., Zhou J., Song M., Lu Z., Chen X., Zheng Y., Xia W. Synthesis of ultrafine silicon carbide nanoparticles using nonthermal arc plasma at atmospheric pressure. *Journal of the American Ceramic Society*, 2021, vol. 104, no. 8, pp. 3883–3894. DOI: 10.1111/jace.17811
- Sivkov A.A., Nikitin D.S., Pak A.Y., Rakhmatullin I.A. Influence of plasmodynamic synthesis energy in Si-C system on the product phase composition and dispersion. *Nanotechnologies in Russia*, 2015, vol. 10, pp. 34–41. DOI: 10.1134/S1995078015010188
- Sivkov A.A., Nikitin D.S., Pak A.Y., Rakhmatullin I.A. Production of ultradispersed crystalline silicon carbide by plasmodynamic synthesis. *Journal of Superhard Materials*, 2013, vol. 35, pp. 137–142. DOI: 10.3103/S1063457613030027

23. Voon C.H., Lim B.Y., Ho L.N. Silicon carbide nanomaterials. *Synthesis of Inorganic Nanomaterials*, 2018, pp. 213–253. DOI: 10.1016/B978-0-08-101975-7.00009-9
24. Wang Y., Dong S., Li X., Hong C., Zhang X. Synthesis, properties, and multifarious applications of SiC nanoparticles: a review. *Ceramics International*, 2022, vol. 48, no. 7, pp. 8882–8913. DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.12.208
25. Omoriyekomwan J.E., Tahmasebi A., Dou J., Tian L., Yu J. Mechanistic study on the formation of silicon carbide nanowhiskers from biomass cellulose char under microwave. *Materials Chemistry and Physics*, 2021, vol. 262, article no. 124288. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2021.124288
26. Wang L., Mu G., Tian C., Sun L., Zhou W., Yu P., Yin J., Fu H. Porous graphitic carbon nanosheets derived from cornstalk biomass for advanced supercapacitors. *ChemSusChem*, 2013, vol. 6, no. 5, pp. 880–889. DOI: 10.1002/cssc.201200990
27. Currie H.A., Perry C.C. Silica in plants: biological, biochemical and chemical studies. *Annals of botany*, 2007, vol. 100, no. 7, pp. 1383–1389. DOI: 10.1093/aob/mcm247
28. Larichev Y.V., Yeletsky P.M., Yakovlev V.A. Study of silica templates in the rice husk and the carbon–silica nanocomposites produced from rice husk. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2015, vol. 87, pp. 58–63. DOI: 10.1016/j.jpcs.2015.07.025
29. Yeletsky P.M., Dubinin Y.V., Yazykov N.A., Tabakaev R.B., Okotrub K.A., Yakovlev V.A. Conversion of natural feedstocks to porous carbons via carbonization in fluidized catalyst bed followed by leaching the feedstock mineral template phase: a comparison of biomass and sedimentary raw materials. *Fuel Processing Technology*, 2022, vol. 226, article no. 107076. DOI: 10.1016/j.fuproc.2021.107076
30. Cheng X.Y., Liu C.Z. Enhanced coproduction of hydrogen and methane from cornstalks by a three-stage anaerobic fermentation process integrated with alkaline hydrolysis. *Bioresour. Technol.*, 2012, vol. 104, pp. 373–379. DOI: 10.1016/j.biortech.2011.10.082
31. Pan C.M., Ma H.C., Fan Y.T., Hou H.W. Bioaugmented cellulosic hydrogen production from cornstalk by integrating dilute acid-enzyme hydrolysis and dark fermentation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, vol. 36, no. 8, pp. 4852–4862. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2011.01.114
32. Su J., Gao B., Chen Z., Fu J., An W., Peng X., Zhang X., Wang L., Huo K., Chu P.K. Large-scale synthesis and mechanism of β -SiC nanoparticles from rice husks by low-temperature magnesiothermic reduction. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2016, vol. 4, no. 12, pp. 6600–6607. DOI: 10.1021/acssuschemeng.6b01483
33. Krishnarao R.V. Effect of cobalt chloride treatment on the formation of SiC from burnt rice husks. *Journal of the European Ceramic Society*, 1993, vol. 12, no. 5, pp. 395–401. DOI: 10.1016/0955-2219(93)90010-O
34. Zhu J., Jia J., Kwong F.L., Ng D.H. Synthesis of 6H-SiC nanowires on bamboo leaves by carbothermal method. *Diamond and related materials*, 2013, vol. 33, pp. 5–11. DOI: 10.1016/j.diamond.2012.12.010
35. Shin Y., Wang C., Samuels W.D., Exarhos G.J. Synthesis of SiC nanorods from bleached wood pulp. *Materials Letters*, 2007, vol. 61, no. 13, pp. 2814–2817. DOI: 10.1016/j.matlet.2006.10.035
36. Rajarao R., Sahajwalla V. A cleaner, sustainable approach for synthesising high purity silicon carbide and silicon nitride nanopowders using macadamia shell waste. *Journal of Cleaner Production*, 2016, vol. 133, pp. 1277–1282. DOI: 10.1016/j.jclepro.2016.06.029
37. Pak A.Y., Bolatova Z., Nikitin D.S., Korchagina A.P., Kalinina N.A., Ivashutenko A.S. Glass waste derived silicon carbide synthesis via direct current atmospheric arc plasma. *Waste Management*, 2022, vol. 144, pp. 263–271. DOI: 10.1016/j.wasman.2022.04.002
38. Sivkov A., Nikitin D., Shanenkov I., Ivashutenko A., Rahmatullin I., Nassyrbayev A. Optimization of plasma dynamic synthesis of ultradispersed silicon carbide and obtaining SPS ceramics on its basis. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2019, vol. 79, pp. 123–130. DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2018.11.016
39. Oguntuyi S.D., Nyembwe K., Shongwe M.B., Johnson O.T., Adewumi J.R., Malatji N., Olubambi P.A. Improvement on the fabrication OF SiC materials: processing, reinforcing phase, fabricating route – a review. *International Journal of Lightweight Materials and Manufacture*, 2023, vol. 6, no. 2, pp. 225–237. DOI: 10.1016/j.ijlmm.2022.10.005

Информация об авторах

Иван Игоревич Шаненков, кандидат технических наук, заведующий лабораторией ресурсоэффективных технологий термической переработки биомассы Института экологической и сельскохозяйственной биологии (Х-БИО) Тюменского государственного университета, Россия, 625003, г. Тюмень ул. Володарского, 6; младший научный сотрудник лаборатории перспективных материалов энергетической отрасли Инженерной школы энергетике Национального исследовательского Томского политехнического университета, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30. i.i.shanenkov@utmn.ru; <http://orcid.org/0000-0001-7499-5846>

Дмитрий Сергеевич Никитин, кандидат технических наук, доцент отделения электроэнергетики и электротехники Инженерной школы энергетике Национального исследовательского Томского политехнического университета, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30. nikitindmsr@yandex.ru; <http://orcid.org/0000-0002-5015-6092>

Артур Насырбаев, ассистент отделения электроэнергетики и электротехники Инженерной школы энергетике Национального исследовательского Томского политехнического университета, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30. arn1@tpu.ru; <http://orcid.org/0000-0003-4761-8863>

Александр Игоревич Циммерман, ассистент отделения электроэнергетики и электротехники Инженерной школы энергетике Национального исследовательского Томского политехнического университета, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30. alextsimmer@yandex.ru; <http://orcid.org/0009-0008-9474-7899>

Юлия Леонидовна Шаненкова, кандидат технических наук, доцент отделения электроэнергетики и электротехники Инженерной школы энергетики Национального исследовательского Томского политехнического университета, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30. kolganovajulia@tpu.ru; <http://orcid.org/0000-0003-0439-8557>

Алексей Владимирович Власов, аспирант Инженерной школы энергетики, младший научный сотрудник лаборатории перспективных материалов энергетической отрасли, старший лаборант организационного отдела Инженерной школы энергетики Национального исследовательского Томского политехнического университета, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30. avv49@tpu.ru

Александр Яковлевич Пак, доктор технических наук, заведующий лабораторией перспективных материалов энергетической отрасли, профессор отделения электроэнергетики и электротехники Инженерной школы энергетики Национального исследовательского Томского политехнического университета, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30. avv49@tpu.ru; <http://orcid.org/0000-0001-8447-1309>

Анастасия Сергеевна Сайгаш, кандидат технических наук, и.о. руководителя отделения электроэнергетики и электротехники Инженерной школы энергетики Национального исследовательского Томского политехнического университета, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30. nasts@tpu.ru; <http://orcid.org/0000-0001-7340-0871>

Поступила в редакцию: 20.12.2023

Поступила после рецензирования: 25.12.2023

Принята к публикации: 14.03.2024

Information about the authors

Ivan I. Shanenkov, Cand. Sc., Head of the Laboratory, Tyumen State University, 6, Volodarsky street, Tyumen, 625003, Russian Federation; Senior Researcher, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation. i.i.shanenkov@utmn.ru; <http://orcid.org/0000-0001-7499-5846>

Dmitry S. Nikitin, Cand. Sc., Associate Professor, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation. nikitindmsr@yandex.ru; <http://orcid.org/0000-0002-5015-6092>

Artur Nassyrbayev, Assistant, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation. arn1@tpu.ru; <http://orcid.org/0000-0003-4761-8863>

Alexander I. Tsimmerman, Assistant, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation. alextsimmer@yandex.ru; <http://orcid.org/0009-0008-9474-7899>

Yuliya L. Shanenkova, Cand. Sc., Associate Professor, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation. kolganovajulia@tpu.ru; <http://orcid.org/0000-0003-0439-8557>

Alexey V. Vlasov, Postgraduate Student, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation. avv49@tpu.ru

Alexander Ya. Pak, Dr. Sc., Head of the Laboratory, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation. ayapak@tpu.ru; <http://orcid.org/0000-0001-8447-1309>

Anastasia S. Saigash, Cand. Sc., Acting head of Power Engineering and Electrical Technology Department, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation. nasts@tpu.ru; <http://orcid.org/0000-0001-7340-0871>

Received: 20.12.2023

Revised: 25.12.2023

Accepted: 14.03.2024